

Diplomarbeit

**Bodenbürtige Stickstoffspurengase – Bestimmung  
mittels kinetischer Isotopenmethode**

Zur Erlangung des akademischen Grades  
Diplom-Geoökologe

Angefertigt am Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung - UFZ,  
Department Bodenphysik

Eingereicht der Fakultät für Geowissenschaften, Geotechnik und Bergbau  
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

von  
Frank Döhling  
Matrikel-Nr. 40617

Betreuer:

Prof. Dr. J. Matschullat  
Prof. Dr. F. Stange

Freiberg, den 19. Dezember 2006



## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich denen danken, die mich bei der Anfertigung der vorliegenden Arbeit unterstützt haben.

Für die Anregungen und die wissenschaftliche Betreuung danke ich Herrn Prof. Dr. Florian Stange und Herrn Prof. Dr. Jörg Matschullat. Ihnen verdanke ich hilfreiche Unterstützung, anregende Gespräche und Diskussionen. Herrn Prof. Dr. Stange möchte ich meinen besonderen Dank aussprechen, weil er mich in jeder Phase der Arbeit geduldig, kompetent und richtungweisend begleitete.

Dem gesamten Team des Departments Bodenphysik möchte ich für die freundliche und hilfsbereite Arbeitsatmosphäre sowie für ihre tatkräftige Unterstützung während des experimentellen Teils der Arbeit danken.

## Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis verwendeter Abkürzungen und Symbole.....	IV
Abbildungsverzeichnis.....	VII
Tabellenverzeichnis.....	IX
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>1</b>
1.1 N <sub>2</sub> O.....	5
1.2 NO .....	7
1.3 N-Umwandlungsprozesse im Boden .....	10
1.4 Zielstellung .....	14
1.5 Untersuchungsgebiet .....	15
1.6 Separationsmethoden.....	17
<b>2 Material und Methoden.....</b>	<b>19</b>
2.1 Probenahme .....	19
2.2 Bodenphysikalische Untersuchungen.....	20
2.2.1 Korngrößenanalyse.....	20
2.2.2 Bodenwassergehalt .....	21
2.2.3 Porenvolumen.....	21
2.3 Bodenchemische Analysen.....	22
2.3.1 Porenwasserentnahme .....	22
2.3.2 Bodenazidität.....	23
2.3.3 Gesamtkohlenstoff- und Gesamtstickstoffbestimmung.....	24
2.4 Prinzip der <sup>15</sup> N-Tracertechnik .....	24
2.5 Versuchsaufbau .....	26
2.6 Versuchsdurchführung.....	29
2.6.1 Applikation der Stickstoffverbindungen .....	30
2.6.2 Messregime.....	32
2.7 Analysemethoden zur Bestimmung der Konzentration und <sup>15</sup> N-Häufigkeit der einzelnen Stickstoffspezies.....	34

---

2.7.1	Ammonium und Nitrat .....	34
2.7.2	NO und N <sub>2</sub> O .....	36
2.8	<sup>15</sup> N-Wiederfindungsraten.....	37
2.9	Bruttoumsatzraten .....	38
2.10	Analytische Lösung .....	39
2.11	Qualität der Daten.....	40
<b>3</b>	<b>Ergebnisse.....</b>	<b>41</b>
3.1	Laboranalysen zur Charakterisierung des Bodens.....	41
3.1.1	Bodenchemische Parameter.....	41
3.1.2	Bodenphysikalische Parameter.....	42
3.2	Porenvolumen und Bodenwasser.....	43
3.3	Versuch 1 – Messung unter hoher Verdichtung und bei niedrigem pH-Wert.....	45
3.3.1	Konzentrationen der Stickstoffpools und Emissionsraten der Gase.....	45
3.3.2	<sup>15</sup> N-Häufigkeiten der betrachteten Stickstoffpools.....	47
3.3.3	<sup>15</sup> N-Wiederfindungsraten.....	49
3.3.4	Beteiligte Prozesse und deren relative Anteile an der Gasemission.....	50
3.3.5	Bruttonitrifikationsrate .....	51
3.4	Versuch 2 – Messung unter niedriger Verdichtung und bei niedrigem pH-Wert .....	52
3.4.1	Konzentrationen der Stickstoffpools und Emissionsraten der Gase.....	52
3.4.2	<sup>15</sup> N-Häufigkeiten der betrachteten Stickstoffpools.....	54
3.4.3	<sup>15</sup> N-Wiederfindungsraten.....	56
3.4.4	Beteiligte Prozesse und deren relative Anteile an der Gasemission.....	57
3.4.5	Bruttonitrifikationsrate .....	59
3.5	Versuch 3 – Messung unter niedriger Verdichtung und bei hohem pH-Wert.....	59
3.5.1	Konzentrationen der Stickstoffpools und Emissionsraten der Gase.....	60
3.5.2	<sup>15</sup> N-Häufigkeiten der betrachteten Stickstoffpools.....	61
3.5.3	<sup>15</sup> N-Wiederfindungsraten.....	64
3.5.4	Beteiligte Prozesse und deren relative Anteile an der Gasemission.....	64
3.5.5	Bruttonitrifikationsrate .....	67

---

<b>4</b>	<b>Diskussion.....</b>	<b>68</b>
4.1	Vergleichbarkeit der Messwerte aus KCl-Extraktion und Bodenlösung.....	68
4.2	<sup>15</sup> N-Wiederfindungsraten.....	71
4.3	Konzentration der Stickstoffpools und Emissionsraten der Gase .....	73
4.4	Veränderung der relativen Anteile an der Gasemission .....	75
4.5	Bruttonitrifikationsraten .....	78
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>81</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>84</b>
<b>7</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>91</b>

---

## Verzeichnis verwendeter Abkürzungen und Symbole

A	Peakfläche
AUT	autotrophe Nitrifikation
At-%	Atom-%; Einheit der relativen Häufigkeit eines Isotops
a	Jahr
a	relative Häufigkeit eines Isotops, hier $^{15}\text{N}$ -Häufigkeit
$a_0$	natürliche $^{15}\text{N}$ -Häufigkeit (0,366 At-%)
$\Delta$	$^{15}\text{N}$ -Exzeßhäufigkeit ( $\Delta = a - a_0$ )
DEN	Denitrifikation
d	Tag
d	Durchmesser in cm
$F_{\text{korr.}}$	Faktor zu Korrektur der KCl-extrahierten Werte
GC	Gaschromatograph
GWP	globales Erwärmungspotential (engl. global warming potential)
Gt	Gigatonne ( $10^9$ t)
gTM	Gramm Trockenmasse
HET	heterotrophe Nitrifikation
h	Höhe in cm
$h \cdot \nu$	Strahlungsenergie der Sonne
Ld	Lagerungsdichte in $\text{g}/\text{cm}^3$
M	Molmasse (molare Masse) in $\text{g}/\text{mol}$
M	Molarität (molare Konzentration) in $\text{mol}/\text{l}$
M-%	Masseprozent
MW	Mittelwert
m/z	Masse zu Ladung Verhältnis
n.b.	nicht bestimmbar
n.H.	natürliche Häufigkeit, für Stickstoff 0,366 At-%
nm	Nanometer
$^{15}\text{N}$	Stickstoffisotop mit der Molmasse 15

---

<sup>14</sup> N	Stickstoffisotop mit der Molmasse 14
NN	Normal Null (Bezugshöhe Meeresspiegel)
NIT	Nitrifikation (Summe aus heterotropher und autotropher Nitrifikation)
o.E.	ohne Extremwerte
O( <sup>1</sup> D)	angeregtes Sauerstoffatom
PVC	Polyvinylchlorid
ppbv	Teile pro Milliarde, Volumenmischungsverhältnis (engl. parts per billion)
ppmv	Teile pro Million, Volumenmischungsverhältnis (engl. parts per million)
pptv	Teile pro Billion, Volumenmischungsverhältnis+ (engl. parts per trillion)
pH	Negativer dekadischer Logarithmus der H <sup>+</sup> -Ionen Konzentration
QMS	Quadrupolmassenspektrometer
RSD	relative Standardabweichung (engl. relative standard derivation)
S	Sand
SD	Standardabweichung (engl. standard derivation)
T	Ton
Tg	Terragramm (10 <sup>12</sup> g bzw. 10 <sup>6</sup> t)
TM	Trockenmasse
t <sub>Ret</sub>	Retentionszeit
t <sub>0</sub>	Zeitpunkt zu Beginn der Messung
U	Schluff
V	Volumen
V1	Versuch mit niedrigem pH-Wert und hoher Lagerungsdichte
V2	Versuch mit niedrigem pH-Wert und niedriger Lagerungsdichte
V3	Versuch mit hohem pH-Wert und niedriger Lagerungsdichte
VOC	volatile organic carbon (volatiler organischer Kohlenstoff)
WFR	Wiederfindungsrate in %
Z	Parallelen innerhalb eines Versuchs
Z1	Parallele mit <sup>15</sup> Norg-Label

Z2	Parallele mit $^{15}\text{NH}_4^+$ -Label
Z3	Parallele mit $^{15}\text{NO}_3^-$ -Label
z	Elementarladung
[ ]	Konzentration

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Veränderung der wichtigsten Treibhausgase und der Temperatur innerhalb der letzten 1000 Jahre und prognostizierte Veränderungen bis zum Jahr 2100 (zusammengestellt und verändert nach IPCC).....	3
Abbildung 2:	Schema der Nitrifikation und Denitrifikation als wichtige Prozesse der N-Spurengasproduktion (verändert nach Sich 1997). .....	11
Abbildung 4:	Aufbau einer Rhizon-Saugkerze (verändert nach EIJKELKAMP OPERATING INSTRUCTIONS 2003).....	23
Abbildung 5:	Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus. ....	28
Abbildung 6:	Korngrößenverteilung des B-Horizontes – Aufsummierte Anteile der Korngrößenfraktionen am Gesamtgewicht des Mineralbodens.....	42
Abbildung 7:	Gemittelter zeitlicher Verlauf der $\text{NH}_4^+$ - und $\text{NO}_3^-$ -Konzentration (a) und der Emissionsraten der gemessenen Stickstoffgase (b) mit Standardabweichung in Versuch V1.....	46
Abbildung 8:	Übersicht über den mittlern zeitlichen Verlauf der $^{15}\text{N}$ -Häufigkeiten des jeweiligen Pools im Zylinder Z1 bis Z3 in Versuch V1.....	48
Abbildung 9:	Prozentualer Anteil der Nitrifikation und der Denitrifikation an der $\text{N}_2\text{O}$ -Emission in Versuch V1. ....	50
Abbildung 10:	Bruttonitrifikationsraten unter hoher Verdichtung und niedrigem pH-Wert in Versuch V1.....	51
Abbildung 11:	Gemittelter zeitlicher Verlauf der $\text{NH}_4^+$ - und $\text{NO}_3^-$ -Konzentration (a) und der Emissionsraten der gemessenen Stickstoffgase (b) mit Standardabweichung in Versuch V2.....	53
Abbildung 12:	Übersicht über den mittlern zeitlichen Verlauf der $^{15}\text{N}$ -Häufigkeiten des.....	55

---

Abbildung 13: Prozentualer Anteil der heterotrophen (HET) und autotrophen (AUT) Nitrifikation als auch der Denitrifikation (DEN) an der N <sub>2</sub> O-Emission (a) und NO-Emission (b) in Versuch V2.....	58
Abbildung 14: Bruttonitrifikationsraten bei niedriger Verdichtung und niedrigem pH-Wert in Versuch V2.....	59
Abbildung 15: Gemittelter zeitlicher Verlauf der NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - und NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -Konzentration (a) und der Emissionsraten der gemessenen Stickstoffgase (b) mit Standardabweichung (n = 3) in Versuch V3. ....	60
Abbildung 16: Übersicht über den mittlern zeitlichen Verlauf der <sup>15</sup> N-Häufigkeiten des.....	62
Abbildung 17: Prozentualer Anteil der heterotrophen (HET) und autotrophen (AUT) Nitrifikation und der Denitrifikation (DEN) an der N <sub>2</sub> O-Emission (a) und NO-Emission (b) in Versuch V3.....	65
Abbildung 18: Bruttonitrifikationsraten bei niedriger Verdichtung und hohem pH-Wert in Versuch V3.....	67

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Atmosphärische Änderungen klimarelevanter Spurengase (aus IPCC 2001). .....	1
Tabelle 2:	Durch den Klimawandel im 20. Jahrhundert hervorgerufene Veränderung einiger Phänomene und Ereignisse (IPCC 2001)*. ....	4
Tabelle 3:	Globales Erwärmungspotential und andere relevante Daten einiger ausgesuchter Treibhausgase (IPCC 2001, SEINFELD U. PANDIS 1998). .....	5
Tabelle 4:	Von verschiedenen Autoren aufgeführte Quellen und ihr Beitrag zur geschätzten Gesamtemission von NO <sub>x</sub> . .....	8
Tabelle 5:	Untersuchungsbedingungen der drei Versuche. ....	30
Tabelle 6:	Zeitpunkte und angelegte Unterdrücke der drei Versuche. ....	32
Tabelle 7:	Retentionszeiten und Molekülmassen der analysierten Stickstoffgase. ....	36
Tabelle 8:	Vergleich der bestimmten Bodenparameter in A- und B- Horizont. ....	41
Tabelle 9:	Wassergehalt in M-% und als Anteil am Gesamtporenvolumen in %-PV (WFPS) .....	43
Tabelle 10:	Vergleich der Bodenwassergehalte und abgezogenen Bodenwassermengen der drei Versuche, sowohl innerhalb der Versuche (jeweils Z1-Z3) als auch der Versuche untereinander (V1-V3). ....	44
Tabelle 11:	Wiederfindungsraten des <sup>15</sup> N- Ammoniums (Z2) und des <sup>15</sup> N-Nitrats (Z3) in der Bodenlösung des Versuchs V1. ....	49
Tabelle 12:	Wiederfindungsraten des <sup>15</sup> N- Ammoniums (Z2) und des <sup>15</sup> N-Nitrats (Z3) in der Bodenlösung des Versuchs V2. Erklärung der Werte mit *) sowie #) siehe Text. ....	56
Tabelle 13:	Wiederfindungsraten des <sup>15</sup> N- Ammoniums (Z2) und des <sup>15</sup> N-Nitrats (Z3) in der Bodenlösung des Versuchs V3. Erklärung der Werte mit *) sowie #) siehe Text. ....	64

Tabelle 14: Vergleich der Konzentration von Ammonium- und Nitratstickstoff gemessen in der Bodenlösung (BL) und im KCl-Extrakt (KCl-Ex.) in mgN/kgTM; jeweils zu Beginn (Tag 0) und am Ende eines Versuchs (Tag 14 bzw. 16). .....	68
--	----

#### Tabellen in Anhang

Tabelle A 1: Korngrößenverteilung > 100 µm (Siebfraktion).....	91
Tabelle A 2: Korngrößenverteilung < 100 µm (Sedimentationsfraktion). .....	91
Tabelle A 3: N <sub>2</sub> O-Emissionen der drei Parallelen des Versuchs V1 in µgN/(kg*h). .....	92
Tabelle A 4: <sup>15</sup> N <sub>2</sub> O-Atomhäufigkeiten der drei Parallelen des Versuchs V1 in At-%. ....	92
Tabelle A 5: Ammoniumkonzentrationen der drei Parallelen des Versuchs V1 in mgN/kgTM.....	93
Tabelle A 6: <sup>15</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -Atomhäufigkeiten der drei Parallelen des Versuchs V1 in At-%. ....	93
Tabelle A 7: Nitratkonzentration der drei Parallelen des Versuchs V1 in mgN/kgTM.....	93
Tabelle A 8: <sup>15</sup> NO <sub>3</sub> -Atomhäufigkeiten der drei Parallelen des Versuchs V1 in At-%.....	94
Tabelle A 9: <sup>15</sup> N-WFR des Ammoniums in Versuch V1 in %.....	94
Tabelle A 10: <sup>15</sup> N-WFR des Nitrats in Versuch V1 in %.....	94
Tabelle A 11: Prozentuale Anteile der NIT und DEN an der N <sub>2</sub> O-Emission in Versuch V1 in %.....	95
Tabelle A 12: N <sub>2</sub> O-Emissionen der drei Parallelen des Versuchs V2 in µgN/(kg*h). ....	95
Tabelle A 13: <sup>15</sup> N <sub>2</sub> O-Atomhäufigkeiten der drei Parallelen in V2 in At-%. ....	96
Tabelle A 14: NO-Emission der drei Parallelen des Versuchs V2 in µgN/(kg*h). ....	96
Tabelle A 15: <sup>15</sup> NO-Atomhäufigkeiten der drei Parallelen in V2 in At-%.....	97

Tabelle A 16:	Ammoniumkonzentrationen der drei Parallelen in Versuch V2 in $\mu\text{gN/kgTM}$ .....	97
Tabelle A 17:	Nitratkonzentration der drei Parallelen in Versuch V2 in $\text{mgN/kgTM}$ .....	98
Tabelle A 18:	$^{15}\text{N}$ -Nitrathäufigkeiten in Versuch V2 in At-%. ....	98
Tabelle A 19:	$^{15}\text{NH}_4$ -WFR in Versuch V2 in %, graue Werte wurden interpoliert.....	99
Tabelle A 20:	$^{15}\text{N-NO}_3$ -WFR des Versuchs V2 in %.....	99
Tabelle A 21:	Prozentuale Anteile der HET, AUT und DEN an der $\text{N}_2\text{O}$ - Emission in Versuch V2 in %.....	99
Tabelle A 22:	Prozentuale Anteile der HET, AUT und DEN an der NO- Emission in Versuch V2 in %.....	100
Tabelle A 23:	$\text{N}_2\text{O}$ -Emission der drei Parallelen in Versuch 3 in $\mu\text{gN}/(\text{kg}^*\text{h})$ .....	100
Tabelle A 24:	$^{15}\text{N}_2\text{O}$ -Atomhäufigkeiten der drei Parallelen in Versuch V3 in At-%. ....	101
Tabelle A 25:	NO-Emission der drei Parallelen in Versuch 3 in $\mu\text{gN}/(\text{kg}^*\text{h})$ . ....	102
Tabelle A 26:	$^{15}\text{NO}$ -Atomhäufigkeiten der drei Parallelen in Versuch V3 in At-%. ....	103
Tabelle A 27	Ammoniumkonzentrationen der drei Parallelen des Versuchs V3 in $\text{mgN/kgTM}$ . ....	103
Tabelle A 28:	$^{15}\text{NH}_4$ -Häufigkeiten der drei Parallelen in Versuch V3 in At-%. ....	104
Tabelle A 29	Nitratkonzentration der drei Parallelen in Versuch V3 in $\text{mgN/kgTM}$ .....	104
Tabelle A 30:	$^{15}\text{NO}_3$ -Häufigkeiten der drei Parallelen in V3 in At-%. ....	104
Tabelle A 32:	$^{15}\text{N}$ -Ammonium-WFR des Versuchs V3 in %. ....	105
Tabelle A 33:	$^{15}\text{NO}_3$ -WFR des Versuchs V3 in %.....	105
Tabelle A 34:	Anteile der HET, AUT und DEN an der $\text{N}_2\text{O}$ -Emission in Versuch V3 in %.....	106
Tabelle A 35:	Anteile an der NO-Emission .....	106

## 1 Einleitung

Seit Beginn der Industrialisierung werden die atmosphärischen Konzentrationen von Treibhausgasen durch menschliche Aktivitäten erhöht. Vor allem die Verbrennung fossiler Energieträger, die intensive Landwirtschaft und Veränderungen in der Landnutzung tragen dazu bei, die atmosphärischen Konzentration der wichtigsten anthropogenen Treibhausgase Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>), Methan (CH<sub>4</sub>), Lachgas (N<sub>2</sub>O) und troposphärisches Ozon (O<sub>3</sub>) zu erhöhen. Einen Überblick über die Höhe der Veränderung der Konzentration des betreffenden Gases über einen beobachteten Zeitraum gibt Tabelle 1.

**Tabelle 1: Atmosphärische Änderungen klimarelevanter Spurengase (aus IPCC 2001).**

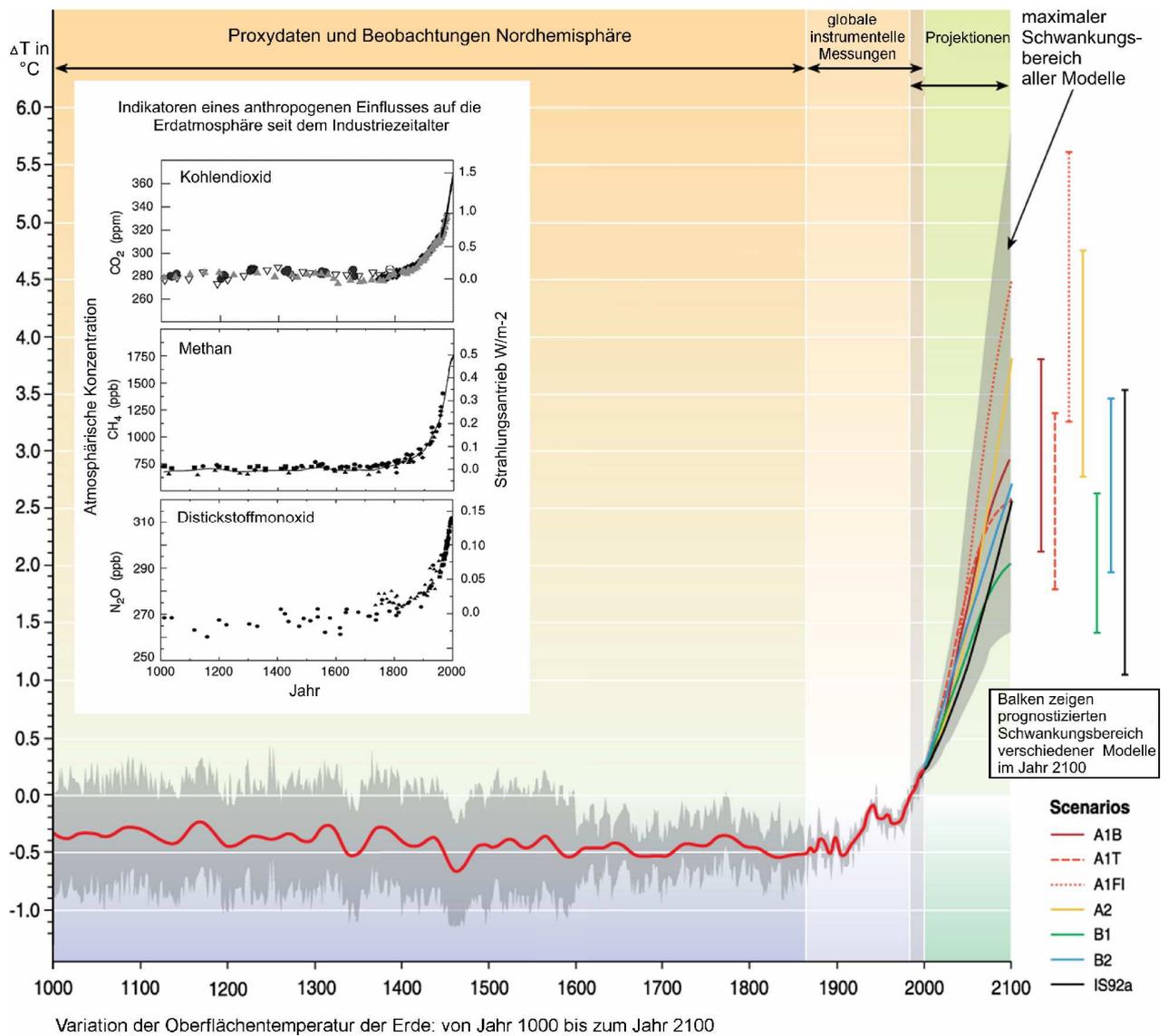
Indikator	Beobachtete Veränderung
Atmosphärische CO <sub>2</sub> -Konzentration	von 280 ppm 1000-1750 auf 368 ppm im Jahr 2000 (Anstieg um 31±4%)
Terrestrischer CO <sub>2</sub> -Austausch der Biosphäre	Kumulative Quelle von ca. 30 GtC zwischen 1800 und 2000; allerdings eine Netto- Senke von ca. 14±7 GtC in den 1990er Jahren
Atmosphärische CH <sub>4</sub> -Konzentration	von 700 ppb 1000-1750 auf 1750 ppb im Jahr 2000 (Anstieg um 151±25%)
Atmosphärische N <sub>2</sub> O-Konzentration	von 270 ppb 1000-1750 auf 316 ppb im Jahr 2000 (Anstieg um 17±5%)
Troposphärische O <sub>3</sub> -Konzentration	Anstieg um 357±15% von 1750 bis 2000, unterschiedlich je nach Region
Stratosphärische O <sub>3</sub> -Konzentration	Abnahme von 1970 bis 2000, unterschiedlich je nach Höhe und Breitengrad
Atmosphärische Konzentration von HFCs, PFCs und SF <sub>6</sub>	globaler Anstieg in den letzten 50 Jahren

Der Begriff Treibhausgas bezeichnet hierbei verschiedene Spurengase, die in der Lage sind infrarote Strahlung zu absorbieren als auch wieder zu emittieren. Als Energiequelle des Treibhauseffekts dient die von der Sonne ausgehende Strahlung. Sie setzt sich zur einen Hälfte aus dem kurzwelligen, sichtbaren Licht des elektromagnetischen Spektrums zusammen, dem auch ein gewisser UV-Anteil

beiwohnt und zur anderen Hälfte aus nahem Infrarotlicht, das als Wärmestrahlung wahrgenommen wird.

Durchschnittlich treffen 342 W Strahlungsenergie pro Quadratmeter auf die äußere Atmosphäre. Davon werden ca. 31% durch Reflexion an Wolken, der Atmosphäre also Luftmoleküle und Luftpartikel und auch der Erdoberfläche sofort wieder in den Weltraum zurückgestrahlt. Ein kleiner Teil der verbleibenden 235  $\text{Wm}^{-2}$  wird von der Atmosphäre absorbiert (ca. 67  $\text{Wm}^{-2}$ ). Der größte Teil, ca. 168  $\text{Wm}^{-2}$  erwärmt die Land- und Wassermassen der Erde inklusive der Vegetation und angrenzender Luftschichten. Die erwärmte Erdoberfläche gibt ihre Wärme wiederum als infrarote Strahlung, kondensierender Wasserdampf oder latente Wärme ab. Würde die Erdoberfläche jedoch lediglich in den Genuss der 235  $\text{Wm}^{-2}$  Strahlungsenergie kommen, läge die mittlere Jahrestemperatur bei ca.  $-19^{\circ}\text{C}$ . Der fehlende Beitrag (33 K), um den aktuellen Wert der mittleren Temperatur an der Erdoberfläche von  $14^{\circ}\text{C}$  zu erreichen, stammt aus der Reflexion der langwelligen Ausstrahlung (Summe aus Erdoberfläche, Wolken und Atmosphäre) an den verschiedenen Treibhausgasen und beträgt etwa 155  $\text{Wm}^{-2}$ . Der Gesamtstrahlungsgenuss liegt also bei etwa 390  $\text{Wm}^{-2}$ . Erst der Treibhauseffekt ermöglichte es, dass sich Leben in seiner jetzigen Form entwickeln konnte. (GRAEDEL U. CRUTZEN 1994, SEINFELD U. PANDIS 1998, IPCC 2001)

Betrachtet man, wie in Abbildung 1 dargestellt, im Zeitraum der letzten 1000 Jahre den Abschnitt vor der industriellen Revolution, so erkennt man, dass die Konzentration der Treibhausgase verhältnismäßig konstant blieb. Danach begannen die Konzentrationen - anthropogen bedingt - unterschiedlich stark zu steigen. Gravierendes Ergebnis dieses Anstieges ist ein - aufgrund erhöhter Rückstrahlung - verstärkter Treibhauseffekt, der eine Temperaturerhöhung nach sich zieht. So stieg laut dem IPCC-Bericht (2001) seit dem Ende des 19. Jahrhunderts die Temperatur an der Erdoberfläche um  $0,6 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$  an.



**Abbildung 1: Veränderung der wichtigsten Treibhausgase und der Temperatur innerhalb der letzten 1000 Jahre und prognostizierte Veränderungen bis zum Jahr 2100 (zusammengestellt und verändert nach IPCC 2001).**

Auf regionaler wie auch auf globaler Ebene belegt eine wachsende Anzahl von Beobachtungen die daraus resultierende Veränderung des Klimasystems. In Tabelle 2 werden einige wichtige Veränderungen kurz skizziert.

**Tabelle 2: Durch den Klimawandel im 20. Jahrhundert hervorgerufene Veränderung einiger Phänomene und Ereignisse (IPCC 2001)\*.**

Phänomen/Ereignis	Veränderung
täglicher Temperaturschwankungsbereich	Abnahme von 1950 bis 2000 über dem Land; nächtliche Minimumtemperaturen nahmen doppelt so schnell zu, wie die täglichen Maximaltemperaturen
Hitzetage / Hitzeindex	Zunahme
Kalt- / Frosttage	Abnahme für fast alle Landregionen im 20. Jahrhundert
Kontinentale Niederschläge	Anstieg um 5-10% im 20. Jahrhundert auf der Nordhemisphäre, trotz einer Abnahme in einigen Regionen (z.B. Nord- und Westafrika und Teile des Mittelmeerraumes)
Starkniederschläge	Zunahme in mittleren und höheren Breiten
Häufigkeit und Intensität von Dürren	Zunahme der Sommertrockenheit und den damit verbundenen Dürren in ein paar Gebieten. In einigen Regionen, wie Teilen von Asien und Afrika wurde in den letzten Jahrzehnten eine wachsende Häufigkeit und Intensität von Dürren beobachtet.
Mittlerer globaler Meeresspiegel	Anstieg mit einer durchschnittlichen Rate von 1 bis 2 mm pro Jahr im 20. Jahrhundert
Dauer der Eisbedeckung von Flüssen und Seen	Abnahme um ca. 2 Wochen im 20. Jahrhundert in mittleren und höheren Breiten der Nordhemisphäre
Ausdehnung und Dicke des arktischen Meereises	Ausdünnung um 40% in den letzten Jahrzehnten im Spätsommer und Frühherbst und Abnahme der Ausdehnung um 10-15% im Frühjahr und Sommerzeit den 1950er Jahren
Nicht-polare Gletscher	Weitverbreiteter Rückzug im 20. Jahrhundert
Schneebedeckung	Abnahme der Fläche um 10% seit Beginn der globalen Satellitenbeobachtungen in den 1960er Jahren
Permafrost	Schmelzen, Erwärmung und Abbau in Teilen der polaren, subpolaren und Gebirgsregionen
Wachstumsperiode	Verlängerung um etwa 1 bis 4 Tage pro Jahrzehnt in den letzten 40 Jahren auf der Nordhemisphäre, vor allem in höheren Breiten
Verbreitung von Pflanzen und Tieren	Hat sich für Pflanzen, Insekten, Vögel und Fische polwärts und in die Höhe verschoben
Brutzeit, Blütezeit und Wanderung	Frühere Blütezeit von Pflanzen, frühere Ankunft von Vögeln, frühere Daten der Brutzeit, früheres Auftauchen von Insekten in der Nordhemisphäre
Korallenausbleichung	Größere Häufigkeit, insbesondere während El Niño-Ereignissen

\* Diese Tabelle zeigt Beispiele von beobachteten Schlüsseländerungen und ist keine vollständige Liste. Sie beinhaltet sowohl Änderungen, die der menschenverursachten Klimaänderung zugeschrieben werden, als auch solche, die durch natürliche Schwankungen oder die menschenverursachte Klimaveränderung verursacht sein können.

Einige dieser Veränderungen ziehen wiederum Rückkopplungseffekte nach sich, die je nach Ausrichtung eine verstärkende bzw. abschwächende Wirkung haben. Beispielsweise würde ein anhaltendes Auftauen der Permafrostgebiete die Wasserverhältnisse im Boden und an der Oberfläche stark beeinflussen. Insbesondere Mikroorganismen würden von einer zusätzlichen Freisetzung des im Boden als gefrorene Biomasse vorhandenen Kohlenstoffs profitieren. Als Ergebnis dieser verlängerten und tiefer reichenden Auftauphase würde die Menge mikrobiell produzierter klimarelevanter Spurengase stark ansteigen. Weiterhin erhöht sich als Folge der verminderten physikalischen Stabilität der betroffenen Region die Gefahr von Erdbeben und Senkungen, was sich wiederum auf die örtliche Infrastruktur, Wasserläufe und auch Feuchtgebietsökosysteme auswirkt. (IPCC 2001, UBA 2006)

## 1.1 N<sub>2</sub>O

Distickstoffmonoxid steht nach Kohlenstoffdioxid und Methan an dritter Stelle der wichtigsten Treibhausgase und besitzt darüber hinaus ein Ozon zerstörendes Potential. Obwohl die Konzentration im Vergleich zu anderen Treibhausgasen mit ca. 316 ppbv vergleichsweise gering ist, besitzt N<sub>2</sub>O, wie aus Tabelle 3 hervorgeht, ein recht hohes globales Erwärmungspotential (GWP - global warming potential).

**Tabelle 3: Globales Erwärmungspotential und andere relevante Daten einiger ausgesuchter Treibhausgase (IPCC 2001, SEINFELD U. PANDIS 1998).**

Gas	vorindustrielle Konzentration	heutige (2000) Konzentration	atm. Lebensdauer [Jahre]	GWP über den entsprechenden Zeitraum [Jahre]		
				20	100	500
CO <sub>2</sub>	~ 280 ppmv	368 ppmv	5-200 <sup>a</sup>	1	1	1
CH <sub>4</sub>	~ 700 ppmv	1750 ppbv	12	62	23	7
N <sub>2</sub> O	~ 270 ppmv	316 ppbv	114	275	296	159
CFC-12 <sup>1)</sup>	0	533 pptv	100	10200	10600	5200
SF <sub>6</sub>	< 0,006 pptv	4,2 pptv	3200	15100	22200	32400

<sup>1)</sup>CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

<sup>a</sup> atm. Lebensdauer von CO<sub>2</sub> ist schwer zu schätzen. Der angegebene Wert vereint Schätzungen der atmosphärischen und biologischen Lebenszeit sowie der im oberen Ozeans.

Dieses ist über einen Zeitraum von 100 Jahren etwa 300 mal so hoch wie das von CO<sub>2</sub>, und resultiert einerseits aus der langen Verweildauer in der Atmosphäre (120 ± 30 Jahre) und andererseits aus dem hohen Energieabsorptionsvermögen pro Molekül N<sub>2</sub>O (SEINFELD U. PANDIS 1998).

Die Quellen des N<sub>2</sub>O sind überwiegend biogenen Ursprungs, wobei davon ca. 30% des emittierten N<sub>2</sub>O aus den Weltmeeren stammen und etwa 65% als bodenbürtig anzusehen sind. Mit Blick auf letztgenannte Quelle entfallen 2/3 der Emission auf tropische Böden und 1/3 auf Böden der gemäßigten Breiten. Insbesondere die Schätzungen in der gemäßigten Klimazone werden von großen Unsicherheiten begleitet, da hier die Ökosysteme einer großen räumlichen und zeitlichen Variabilität unterliegen (STANGE 2001).

Der anthropogene Beitrag zur N<sub>2</sub>O-Emission verteilt sich hauptsächlich auf Emissionen aus landwirtschaftlichen Böden, Biomasseverbrennung, Industrie und Viehhaltung. Besonders hoch wird die Emission aus landwirtschaftlich genutzten und hoch mit Stickstoff versorgten Böden eingeschätzt. Die erhöhte N-Verfügbarkeit durch das Aufbringen großer Mengen an Dünger lässt ihren Beitrag auf schätzungsweise die Hälfte des anthropogen erzeugten N<sub>2</sub>O steigen. Mittlerweile erreicht der anthropogene Beitrag ca. 50 bis 65% der natürlichen Quellen (GRAEDEL U. CRUTZEN 1994).

Durch einen erhöhten N-Eintrag kommt es nicht nur in den natürlicherweise N-limitierten Ökosystemen der nördlichen Hemisphären zu erhöhten N<sub>2</sub>O-Emissionen, sondern auch in den Phosphor-limitierten Ökosystemen der Tropen (HALL U. MATSON 1999). Dort können nach einer Stickstoffdüngung die N<sub>2</sub>O- (und NO)-Flüsse um das 10 bis 100-fache größer sein, als in einem N-limitierten Boden. Weiterhin zeigten MÜLLER et al. (2003) sowie PAPAN U. BUTTERBACH-BAHL (1999), dass unter bestimmten Bedingungen (N-Menge, Baumart, Temperaturverlauf) Frostereignisse die N<sub>2</sub>O-Emission positiv beeinflussen können. Durch das drohende Szenario rückgängiger Permafrostgebiete kommt diesem Aspekt eine steigende Bedeutung zu.

Seit der Industrialisierung stieg die Konzentration von  $\text{N}_2\text{O}$  ständig an und liegt nun 18% bzw. 46 ppbv höher als im Jahr 1750. Dieser Anstieg setzt sich fort und wird vom IPCC (2001) auf  $0,25 \pm 0,05$  % pro Jahr beziffert. Der Beitrag zum gesamten Treibhauseffekt wird je nach Literatur auf etwa 4% bis 6% geschätzt (SCHÖNWIESE 1994, HÄCKEL 1999, IPCC 2001).

In der Troposphäre verhält sich  $\text{N}_2\text{O}$  weitestgehend inert. Durch Konvektion und Diffusion gelangt es in die Stratosphäre und wird dort größten Teils photochemisch abgebaut (~90%) oder reagiert mit angeregten Sauerstoffatomen  $\text{O}(^1\text{D})$  (~10%). Die Oxidation des  $\text{N}_2\text{O}$  durch  $\text{O}(^1\text{D})$  ergibt  $\text{NO}$ . Diese Reaktion stellt die Hauptquelle von  $\text{NO}$  in der Stratosphäre dar. Das gebildete Stickstoffmonoxid kann wiederum mit dem Ozon der Stratosphäre reagieren, was zu einer Abnahme der Ozonschicht führt (SEINFELD U. PANDIS 1998). Auch Böden können in geringem Maße als Senken für  $\text{N}_2\text{O}$  dienen. Es ist jedoch noch unklar, ob und inwieweit dieser Anteil den globalen  $\text{N}_2\text{O}$ -Haushalt beeinflusst (PAPEN U. DAUM 2001).

## 1.2 $\text{NO}$

Stickstoffmonoxid wird hauptsächlich anthropogen über die unvollständige Verbrennung von fossilen Brennstoffen emittiert. Es wird jedoch, bedingt durch seine hohe Reaktivität, innerhalb weniger Minuten nach der Emission photochemisch in ein Gleichgewicht mit  $\text{NO}_2$  gebracht. Die Summe aus  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  bezeichnet man als  $\text{NO}_x$ . Durch diese schnelle Umwandlung ist die atmosphärische Lebensdauer des  $\text{NO}$  nur sehr kurz und folglich dessen Konzentration auch sehr gering. Hinzu kommt eine starke räumliche und zeitliche Variabilität, so dass die gemessenen Konzentrationen von wenigen pptv über dem tropischen Pazifik bis zu  $> 100$  ppbv in stark besiedelten Gebieten schwanken (IPCC 2001).

Wie  $\text{N}_2\text{O}$  kann auch Stickstoffmonoxid durch mikrobielle Umsetzungsprozesse im Boden gebildet werden. Ihnen kommt sogar der größte Anteil an den natürlichen Quellen der  $\text{NO}_x$  zu. Blitzentladungen und andere natürliche Prozesse steuern nur

einen kleinen Teil bei. In etwas älteren Publikationen wird die bodenbürtige  $\text{NO}_x$ -Menge als etwa gleich groß wie die aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe stammende Menge angesehen. Neuere Publikationen schätzen diesen Anteil deutlich geringer ein. Teilweise kann man dies auf die Berücksichtigung der direkten Deposition des aus dem Boden emittierten  $\text{NO}_x$  an Pflanzenoberflächen zurückführen. Abhängig vom Bewuchs reduziert der Kronenraum die an die Atmosphäre angegebene  $\text{NO}$ -Menge deutlich. Trotzdem bleibt der Boden als Quelle von Spurengasen schwer zu quantifizieren (GRAEDEL U. CRUTZEN 1994, IPCC 2001, STANGE 2001). Eine Übersicht verschiedener Quellen und ihrer Stärken sowie die Veränderung der Schätzungen gibt Tabelle 4.

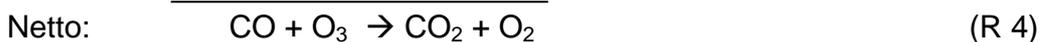
**Tabelle 4: Von verschiedenen Autoren aufgeführte Quellen und ihr Beitrag zur geschätzten Gesamtemission von  $\text{NO}_x$ .**

	GRAEDEL & CRUTZEN 1994	LEE et al. 1997	IPCC 2001
Quellen	Produktion in TgN/a		
Böden	10 - 20	7,0	5,6
Blitze	2 - 8	5,0	5,0
Abbau von $\text{N}_2\text{O}$ (Stratosphäre)	0,5	0,6	< 0,5
$\Sigma$ natürlich	12,5 - 28,5	12,6	~11,1
Biomasseverbrennung	2,5 - 8,5	7,9	7,1
Fossile Brennstoffe	21	22,3	33,0
Flugzeuge	0,6	0,85	0,7
$\Sigma$ anthropogen	24,1 - 30,1	31,5	40,8

$\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  als sehr reaktive Stickstoffspezies sind wichtige Komponenten der Troposphärenchemie und stark an der Regulierung der regionalen Luftchemie beteiligt. Im Verbund mit  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{VOC}$  beeinflussen sie die Oxidationskraft der Atmosphäre und die bodennahe Ozonkonzentration. Da diese Gase den Strahlungshaushalt nicht direkt, sondern über ihre Wirkung als Katalysator der Ozonproduktion beeinflussen, bezeichnet man sie auch als indirekte Treibhausgase.

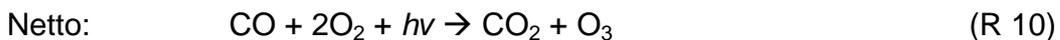
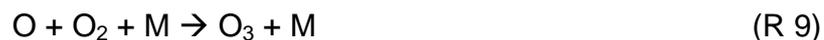
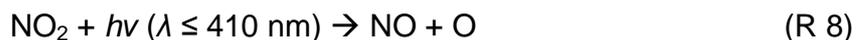
Die  $\text{NO}_x$ -katalysierte Entstehung bodennahen Ozons folgt dabei folgendem Reaktionsmuster: Kohlenmonoxid ( $\text{CO}$ ) welches aus der Photooxidation von Methan hervorgegangen ist bzw. direkt aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe stammt reagiert mit einem Hydroxylradikal ( $\text{HO}\cdot$ ). Die sich anschließenden Oxidationsketten und die entstehenden Produkte hängen von der lokalen Konzentration der  $\text{NO}_x$  ab.

Ist die Konzentration von  $\text{NO}_x$  niedrig, treten sie bei der Kohlenmonoxidoxidation nicht in Erscheinung:



Diese Reaktion führt also zu einem Nettoabbau von Ozon.

Steigt die  $\text{NO}_x$ -Konzentration jedoch an, kommt den  $\text{NO}_x$  eine bedeutende Rolle zu.



Bei einer entsprechend hohen Konzentration von  $\text{NO}_x$  kommt es zu einer Nettoproduktion von Ozon. Da Reaktion R7 ca. 4000-mal schneller verläuft als Reaktion R3 wird der ozonproduzierende Weg der Kohlenmonoxidoxidation gegenüber dem ozonzerstörenden Weg bevorzugt, wenn die  $\text{NO}$ -Konzentration  $1/4000$  der Ozonkonzentration übersteigt. Bei einem Hintergrundwert von 20 bis 40 ppbv  $\text{O}_3$  liegt die Schwelle zur Ozonproduktion bei ca. 5 bis 10 pptv  $\text{NO}$ , wobei das Einwirken von Licht entsprechender Wellenlänge vorausgesetzt wird.

Stickstoffmonoxid ist an den aufgeführten Reaktionen lediglich als Katalysator beteiligt und wird selbst nicht verbraucht. Es gibt jedoch eine Reihe anderer Umwandlungen, die als Senken für NO und NO<sub>2</sub> wirken. Dominierend ist die Reaktion zu Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), welche durch ihre gute Wasserlöslichkeit mit dem Regenwasser (saurer Regen) ausgewaschen und aus der Troposphäre entfernt wird. Ein anderer Pfad ist die Akkumulation von HNO<sub>3</sub> auf Aerosolen die ebenfalls ausgewaschen werden können bzw. die direkte trockene Deposition von NO<sub>x</sub>, HNO<sub>3</sub> und partikulären Nitraten an Vegetation, Landoberflächen und Ozeanen.

### **1.3 N-Umwandlungsprozesse im Boden**

Die zentralen N-Umwandlungsprozesse in Böden sind die N-Mineralisation (auch Ammonifikation genannt), die Nitrifikation, die Denitrifikation und die mikrobielle Immobilisierung anorganischer N-Verbindungen. Im Boden befindliche organische Substanz wird auf dem Pfad der Mineralisation zu Ammonium umgewandelt, welches anschließend durch autotrophe Nitrifizierer zu Nitrat oxidiert wird. Die organische Substanz kann jedoch auch über den Weg der heterotrophen Nitrifikation gleich zu Nitrat umgewandelt werden. Ammonium und Nitrat ihrerseits können von Pflanzen und Mikroorganismen aufgenommen und in die Biomasse eingebaut werden. Unter anaeroben Bedingungen wird Nitrat durch die Denitrifikation zu Nitrit und letztendlich zu NO, N<sub>2</sub>O und N<sub>2</sub> reduziert. Mögliche N-Verluste eines Ökosystems resultieren aus der Auswaschung von Nitrat und aus der Emission von nitrifikatorisch und denitrifikatorisch gebildeten Stickstoffgasen. Das Absterben von Mikroorganismen und Pflanzen liefert neue organische Substanz und der Kreis schließt sich. Die für die Stickstoffspurengasproduktion wichtigen Prozesse sind in Abbildung 2 dargestellt.

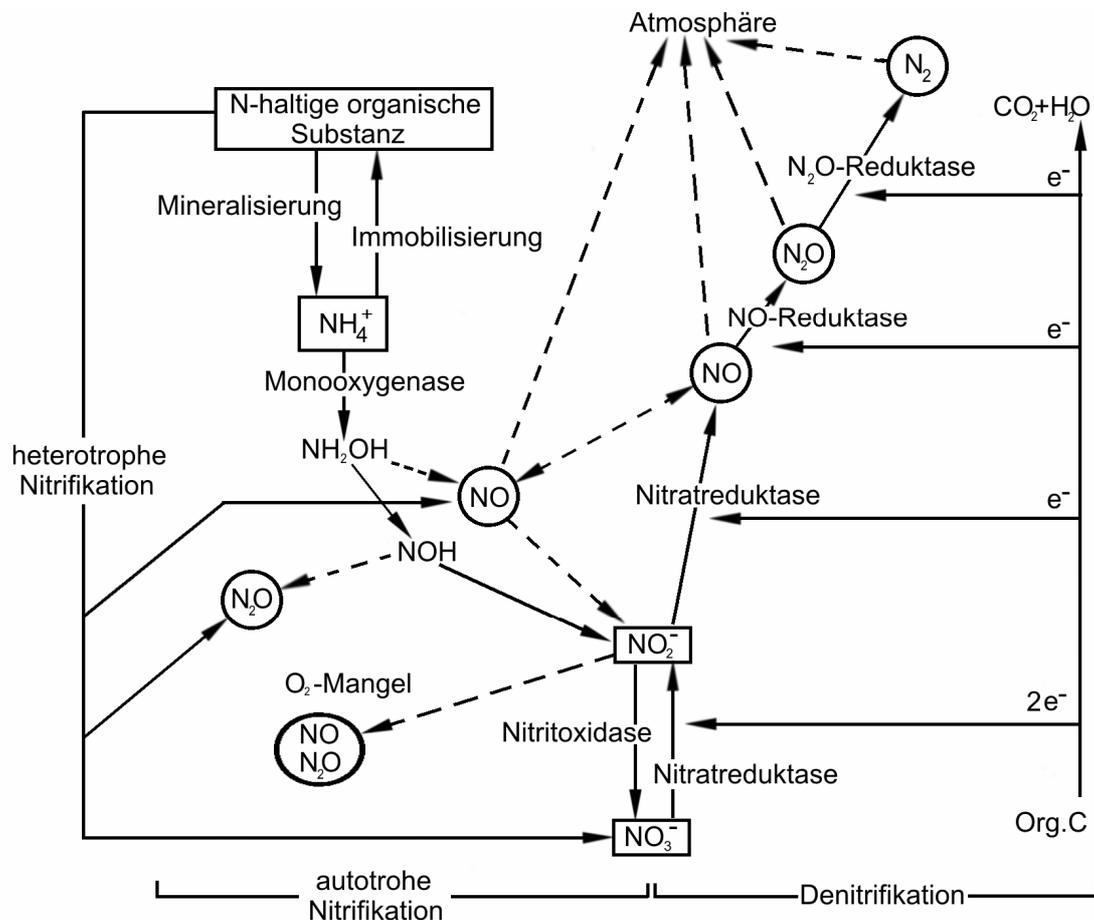


Abbildung 2: Schema der Nitrifikation und Denitrifikation als wichtige Prozesse der N-Spurgasproduktion (verändert nach SICH 1997).

Die *Nitrifikation*, d.h. die mikrobielle Oxidation von Ammonium zu Nitrit und letztendlich zu Nitrat, läuft maßgeblich unter aeroben Bedingungen ab und lässt sich in einen heterotrophen und einen autotrophen Zweig unterteilen.

Da keine Bakterienart bekannt ist, die  $NH_4^+$  direkt zu  $NO_3^-$  oxidiert, stellt die *autotrophe Ammoniumoxidation* einen zweistufigen Prozess dar. Der erste Schritt beinhaltet die Oxidation zu Nitrit. Als Zwischenprodukte treten Hydroxylamin ( $NH_2OH$ ) und Nitroxyl ( $NOH$ ) auf (FRITSCH 2002). Der bekannteste Vertreter der Ammoniakoxidierer ist die Gattung *Nitrosomonas*. Im zweiten Schritt wird das Nitrit durch Nitritoxidierer, deren bekannteste Vertreter zur Gattung *Nitrobacter* gehört, zu Nitrat umgesetzt. Diese beiden autotrophen Reaktionen liefern die gesamte Energie,

die von den beteiligten Mikroorganismen zur Lebenserhaltung und zum Biomasseaufbau genutzt wird. Dabei nutzen sie  $\text{CO}_2$  als alleinige Kohlenstoffquelle (DE BOER U. KOWALCHUK 2001).

Es wird angenommen, dass  $\text{NO}$  und  $\text{N}_2\text{O}$  als Neben- bzw. Zwischenprodukte der enzymatischen Umsetzung zu  $\text{NO}_2^-$  gebildet werden. Die genauen Bildungsmechanismen sind allerdings noch nicht eindeutig geklärt. An der Reaktionsfolge sind zwei membrangebundene Schlüsselenzyme – die Ammoniak-Monooxygenase und die Hydroxylamin-Oxidoreduktase – beteiligt, die die komplexen Reaktionen katalysieren. Bezüglich der Gasemission nimmt man an, dass  $\text{N}_2\text{O}$  auf einer Zwischenstufe der Ammoniumoxidation aus  $\text{NOH}$  entsteht. Jedoch ist auch die These verbreitet, dass  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}$  bei Sauerstoffmangel direkt aus Nitrit gebildet werden. Weiterhin kann Stickstoffmonoxid durch die Oxidation des Hydroxylamins gebildet, und anschließend entweder abgegeben oder weiter zu  $\text{NO}_2^-$  oxidiert werden. (HOOPER 1997, SICH 1997, FRITSCH 2002)

Neben diesem autotrophen Weg, besitzt ein breites Spektrum von Bakterien und Pilzen die Fähigkeit, *heterotrophe Nitrifikation* zu betreiben. Hierbei werden sowohl organische und z.T. auch anorganische N-Verbindungen oxidiert. Im Gegensatz zu der autotrophen Nitrifikation scheint die Oxidation von Ammonium durch heterotroph nitrifizierende Mikroorganismen ohne Energiegewinn für diese zu erfolgen, und ist nicht an ein Zellwachstum gebunden (ROBERTSEN U. KUEHNEN 1990, DE BOER U. KOWALCHUK 2001). Darüber hinaus bestehen noch Unklarheiten, ob der genutzte Ammoniumpool der heterotrophen Nitrifikation mit dem der autotrophen Nitrifikation identisch ist.

Aufgrund der Vielfalt heterotropher Nitrifizierer gehen verschiedene Autoren auch von mehr als einem Reaktionsweg aus. Einerseits gehen bereits ROBERTSON U. KUENEN (1990) und später auch MOIR et al. (1996) oder DAUM et al. (1998) auch davon aus, dass sich die  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{NH}_2\text{OH}$ -umsetzenden Enzyme hetero- und autotropher Nitrifizierer sehr ähnlich sind. Der Unterschied besteht darin, dass die

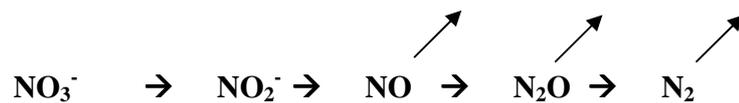
Ammoniumoxidation hier nur unter Anwesenheit einer Energiequelle in Form organischer Substanz abläuft, da sie selbst keinerlei Energiegewinn bringt sondern eher Energie verbraucht (ROBERTSON U. KUENEN 1990, DAUM 1998). Als Energie- und auch als C-Quelle fungiert hier die organische Substanz. Warum viele heterotrophe Bakterien, die ihren Energiebedarf durch die Oxidation von Kohlenstoffverbindungen decken, weiterhin Ammonium zu Nitrat oxidieren ist jedoch unklar (KILLHAM 1987 IN PAPEN U. VON BERG 1996).

ROBERTSON U. KUENEN (1990) sowie DE BOER U. KOWALCHUK (2001) weisen in ihren Arbeiten auf eine weitere Möglichkeit hin. So sind insbesondere Pilze in der Lage, ihren Bedarf an Energie und Kohlenstoff fast ausschließlich aus organischen Verbindungen zu decken. Diese Reaktion findet bevorzugt im sauren Milieu statt. Die Mikroorganismen sind also nicht auf Ammonium als Substrat angewiesen.

Auch auf den Zwischenstufen der heterotrophen Nitrifikation ist die Emission von NO und N<sub>2</sub>O möglich.

Die ökologische Bedeutung von heterotropher und autotropher Nitrifikation hinsichtlich der Produktions- und Emissionsmenge von Stickstoffspurengasen wird weiterhin kontrovers diskutiert. DE BOER U. KOWALCHUK (2001) schätzen die heterotrophe Nitrifikation selbst unter künstlichen Bedingungen als sehr gering ein. SCHLEGEL (1992) bescheinigt eine 10<sup>4</sup>-fach niedrigere NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Umsatzrate im Vergleich zur autotrophen Nitrifikation. Dem gegenüber steht die Tatsache, dass autotrophen Nitrifizierer sehr empfindlich auf niedrige pH-Werte reagieren und in ihrer Funktion stark gehemmt werden. Daher gehen einige Autoren davon aus, dass die heterotrophe Nitrifikation in sauren Böden, z.B. Waldböden, der dominierende Prozess der NO- und N<sub>2</sub>O-Produktion ist. (PAPEN U. VON BERG 1998, BLAGODATSKY et al. 2006)

Unter der biologischen *Denitrifikation*, versteht man die dissimilatorische Reduktion stickstoffhaltiger Verbindungen, also  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{NO}_2^-$  zu den gasförmigen Stickstoffkomponenten  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{N}_2$ . Sie folgt schrittweise der Reaktionskette



Jeder Reaktionsschritt wird durch ein entsprechendes, in der Zellmembran lokalisiertes Enzym katalysiert (siehe Abbildung 2). Denitrifizierende Bakterien sind meist fakultativ anaerob. Erst unter Sauerstoffmangel und in Anwesenheit von Nitrat wird das Nitratreduktasesystem aktiv. Typische bakterielle Vertreter sind *Pseudomonas*-Arten, *Bacillus licheniformis* und *Paracoccus denitrificans*. Aber auch Pilze sind zur Denitrifikation fähig und tragen somit zur  $\text{NO}$  und  $\text{N}_2\text{O}$  Emission aus Böden bei (LAUGHLIN U. STEVENS 2002, FRITSCH 2002). Einige der zur Denitrifikation befähigten Mikroorganismen besitzen jedoch nicht die für alle Teilreaktionen benötigten Enzyme. Die Denitrifikation hängt daher nicht nur von den im Boden herrschenden Bedingungen (u.a.  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{C}_{\text{org}}$ - und  $\text{NO}_3^-$ -Verfügbarkeit, pH-Wert, Temperatur) ab, sondern auch von den an den Reaktionen beteiligten Spezies. Dementsprechend verläuft sie bis zum  $\text{N}_2$  oder endet schon bei den Zwischenprodukten  $\text{NO}$  bzw.  $\text{N}_2\text{O}$  (FIRESTONE U. DAVIDSON 1989, KNOWLS 1982).

## 1.4 Zielstellung

Die prozentualen Anteile der unter Punkt 1.3 beschriebenen Prozesse gehorchen nicht einem fixen Verhältnis, sondern können je nach herrschenden Bedingungen stark variieren (SKIBA et al. 1993, WRAGE et al. 2001, BATEMAN u. BAGGS 2005) Ziel dieser Arbeit ist es, einen Beitrag zu leisten, diese hohe Variabilität in den  $\text{NO}$ - bzw.  $\text{N}_2\text{O}$ -Emissionsraten zu verstehen. Dazu wurden diese Raten unter Variation der Lagerungsdichte und des pH-Werts an einem sauren Waldboden des Standortes Oberbärenburg untersucht. Die beteiligten Prozesse der heterotrophen bzw.

autotrophen Nitrifikation und der Denitrifikation sollten durch den Einsatz des stabilen  $^{15}\text{N}$ -Isotops getrennt werden. Es ist zu erwarten, dass sich die Spurengas-Emissionsraten der drei Reaktionswege unterscheiden und auch ihre Reaktionen auf die Änderung der Umweltfaktoren unterschiedlich stark ausfallen. Für die prozessorientierte Ökosystemmodellierung ist das Verständnis dieser Reaktionen unerlässlich, so dass die Arbeit ihren Beitrag dazu leisten soll, zukünftig diese Modelle weiterzuentwickeln.

Es wurde ein Versuchsaufbau genutzt, der den Einsatz von Mikroaugkerzen zur Gewinnung von Bodenlösung ermöglichte. Da in den vorangegangenen Experimenten stets eine KCl-Extraktion durchgeführt wurde, um anschließend Ammonium und Nitrat zu bestimmen, soll ein Vergleich dieser beiden Methoden vorgenommen werden.

Weiterhin soll untersucht werden, wie gut die methodische Vergleichbarkeit sowohl zwischen den Parallelen eines Versuchs, als auch von Versuch zu Versuch ist.

### **1.5 Untersuchungsgebiet**

Der untersuchte Boden stammt von einer Freifläche der Waldmessstation Oberbärenburg, ca. 3 km nordöstlich der Stadt Altenberg im Osterzgebirge (siehe Abbildung 3). Geologisch betrachtet, dominieren in diesem Teil des Erzgebirges leicht verwitterbaren Graugneise, welche von schwer verwitterbaren Quarzporphyr- (Rhyolith) und Granitporphyrdurchbrüchen zahlreich durchzogen werden. Vorherrschende Bodentypen sind in den Kamm- und Hochlagen verschiedene Podsole, während in den unteren Lagen vorwiegend schluffige



**Abbildung 3: Geographische Lage des Untersuchungsgebietes (Wikipedia 2006)**

Podsol-Braunerden anzutreffen sind, wobei die Podsole gegenüber Podsol-Braunerden dominieren. Prägende Merkmale für die Böden der Erzgebirgsregion sind hohe Gehalte an dicht gelagerten Frostverwitterungsprodukten im Unterboden sowie geringe Beimengungen des im Pleistozän eingewehten Lösses im Oberboden (besonders in unteren und mittleren Lagen). Tritt Rhyolith, welcher mit einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von  $> 65\%$  als saures Gestein gilt, als anstehendes Gestein auf, ist mit einer verhältnismäßig starken Bodenversauerung zu rechnen. (schriftliche Mitteilung von ZIMMERMANN 2006)

Die Ökosysteme der oberen und mittleren Lagen des Osterzgebirges haben trotz verringerter Immission von  $\text{SO}_2$  aus den angrenzenden Ballungszentren des nordböhmischen Beckens und der Region um Dresden mit ökologischem Stress zu kämpfen. Die chronische Ozonbelastung und der unverminderte Eintrag versauernder und eutrophierender Stickstoffverbindungen stellen hierbei das höchste Gefährdungspotential dar.

Die Waldmessstation Oberbärenburg liegt etwa 3 km nordöstlich der Stadt Altenberg in den Hochlagen des Osterzgebirges auf 735 m ü. NN. Sie ist allseitig von Fichtenbestand umgeben. Die Erfassung relevanter Messgrößen erfolgt im Bestand, über einer Freifläche und in verschiedenen Höhen eines Messturms. Im Mittel liegen die industriellen Emissionszentren auf deutscher und tschechischer Seite ca. 30 km entfernt. In der näheren Umgebung der Station gibt es keine landwirtschaftliche oder industrielle Nutzung. Einflüsse von ferntransportierten Luftschadstoffen aus oben genannten Ballungszentren sind jedoch von Bedeutung. Die Messstation wurde von Kalkungen aus der Luft ausgenommen. Erhöhte Ca- und Mg-Konzentrationen in den Kronentraufewässern und in den bulk-Sammlern auf der Freifläche belegen dennoch den Einfluss starker Einwehungen von benachbarten Flächen. (PLESSOW U. ZIMMERMANN 2004)

## 1.6 Separationsmethoden

Die Emission von N-Spurengasen aus Böden erfolgt in einer hohen räumlichen und zeitlichen Variabilität, welche aus den unterschiedlichen Umweltansprüchen der beteiligten Mikroorganismen resultiert. Aufgrund dieser Variabilität ist es schwer, einerseits großskalige Quantifizierungen vorzunehmen und zum anderen auf mikroskopischer Ebene die Gasemissionen den erwähnten Prozessen zuzuordnen.

Eine weit verbreitete Methode zur Separation der im Boden ablaufenden Umsetzungsprozesse ist die Nutzung *selektiver Enzyminhibitoren* wie Acetylen ( $C_2H_2$ ), Nitrapyrin ( $C_6H_3Cl_4N$ ) oder Cycloheximid ( $C_{15}H_{23}NO_4$ ). Durch die Ausbringung dieser Substanzen in unterschiedlichen Konzentrationen können selektiv einige der beteiligten Prozesse unterbunden, und durch den Vergleich mit einem nicht behandelten Boden quantifiziert werden (DE BOER U. KOWALCHUK 2001, WRAGE 2001). Nachteilig wirken sich u.a. eine unvollständige Inhibierung aufgrund unzureichender Verteilung sowie die potentielle Nutzung der Inhibitoren als Kohlenstoffquelle aus, insbesondere bei Acetylen (HAIDER 1983 in SICH 1997).

Eine verhältnismäßig neue Methode ist der Einsatz der *Barometrischen Prozess-Separationsmethode* kurz BaPS genannt. Damit ist es möglich, mikrobielle Kohlenstoff- und Stickstoffumsatzraten in organischen und mineralischen Böden, insbesondere die Brutto-Nitrifikation und Brutto-Denitrifikation sowie die Bodenatmung zu bestimmen. Dabei werden keine Tracer oder Inhibitoren verwendet. Zum Einsatz kommt ein isothermisches, gas- und druckdichtes System, in dem sich die (un-)gestörte Bodensäule (Bodenprobe) befindet. Für die Änderung des Drucks innerhalb des Systems sind die ablaufenden mikrobiologischen Prozesse verantwortlich. Die Bodenatmung ist druckneutral, die Nitrifikation führt zu einer Druckabnahme und die Denitrifikation zu einer Druckzunahme. Aus der beobachteten Druckänderung und dem Erstellen einer  $O_2$ - und  $CO_2$ -Bilanz, können die dominierenden mikrobiellen Prozesse und ihre Raten bestimmt werden. Unsicherheiten und Fehler entstehen u.a.

dadurch, dass alle zusätzlich im Boden ablaufenden Prozesse vernachlässigt werden. Beispielsweise ist es mit dem BaPS-System nicht möglich, Untersuchungen von anaeroben Böden vorzunehmen, da in diesen andere Prozesse ablaufen, die u.a. Methan erzeugen. Weiterhin ist das Verhältnis autotrophe/heterotrophe Nitrifikation nicht messbar und muss angenommen werden. Nicht zuletzt werden durch sehr kleine Emissionsraten dem System Grenzen aufgezeigt (UMS 2002). Durch diese und andere Fehlerquellen, im Verbund mit dem geringen Alter dieser Methode (erste Veröffentlichung von INGWERSEN et al. 1999) muss sich die BaPS noch im wissenschaftlichen Betrieb bewähren.

Die dritte bedeutende Separationsmethode ist die  $^{15}\text{N}$ -Tracermethode. Sie bietet die Möglichkeit, sowohl die Prozesse der N-Umwandlung als auch die Produktion, den Verbrauch, Transport und den Verbleib der gasförmigen N-Komponenten in Böden zu untersuchen. Dabei folgt die  $^{15}\text{N}$ -Tracertechnik stets dem gleichen Prinzip. Über eine Anreicherung mit dem stabilen Isotop  $^{15}\text{N}$  wird die zu untersuchende Stickstoffverbindung bzw. der Stickstoffpool markiert. Unter der Annahme, dass sich die Isotope  $^{14}\text{N}$  und  $^{15}\text{N}$  praktisch gleich verhalten, können die stattfindenden Reaktionen und Transportvorgänge anhand der Veränderung der Häufigkeit von  $^{15}\text{N}$  im jeweiligen Reaktionsprodukt bzw. -pool betrachtet werden (FAUST et al. 1981). Die Hauptkritik an dieser Methode richtet sich gegen die Homogenisierung des Bodens, die eine gleichmäßige Substanzverteilung der gelabelten (auch: markierten) Substanz gewährleisten soll. Dadurch wird das natürliche Bodenaggregatgefüge zerstört. Darüber hinaus kann das Einbringen markierter N-Verbindungen zu einer Stimulierung der mikrobiellen N-Umsetzungsprozesse führen (Düngeeffekt). Zudem ist das Verfahren apparativ und finanziell sehr aufwändig.

## 2 Material und Methoden

Nachfolgend werden die durchgeführten Experimente, der Versuchsaufbau und Auswertemethoden vorgestellt, die zur Beantwortung der aufgeworfenen Fragen dienen sollen. Besondere Bedeutung kommt hierbei den Abschnitten 2.4 bis 2.7 zu, in denen das grundlegende Prinzip und die Durchführung des Hauptexperimentes beschrieben werden.

### 2.1 Probenahme

Die Probenahme erfolgte am 20.06.2006 auf der Freifläche der Messstation Oberbärenburg. Die Fläche, als Teil eines von NW nach SO streichendem Oberhang, fällt mit leichter Neigung nach NO. Die stark hügelige Oberfläche ist von verschiedenen nicht näher charakterisierten Gräsern und Sträuchern bewachsen. Der jährliche Niederschlag beträgt 996 mm und die mittlere Jahrestemperatur liegt bei 5,5°C (TUBAF Homepage).

Das zur Probenahme angefertigte Bodenprofil wurde keiner ausführlichen Bodenansprache, z.B. entsprechend den Ausführungen in der Bodenkundlichen Kartieranleitung KA5 (AG Boden 2005) o.ä. unterzogen. Dennoch werden hier die Begriffe A- und B- Horizont genutzt, um den oberen dunklen Boden (0 – 8 cm) von dem darunter liegenden helleren Boden (8 – 43 cm) zu unterscheiden.

Auf eine Entnahme ungestörter Proben musste verzichtet werden, da der herrschende Wurzelfilz im A-Horizont und die starke Steinigkeit im B-Horizont dies nicht zuließen. Über die vor Ort herrschenden bodenphysikalischen Verhältnisse kann demnach keine Aussage getroffen werden. Da in den folgenden <sup>15</sup>N-Versuchen lediglich die Kornfraktion < 2 mm verwendet werden sollte, musste eine entsprechend große Menge Material entnommen werden. Da

zum Zeitpunkt der Probenahme noch nicht klar war, welcher Horizont sich am besten eignen würde, wurden jeweils der A- und B-Horizont beprobt. Die Proben wurden in einer temperierten Kühlbox transportiert und im Kühlschrank bei ca. 5°C gelagert.

## **2.2 Bodenphysikalische Untersuchungen**

### **2.2.1 Korngrößenanalyse**

Die Bestimmung der Korngrößenverteilung des bereits auf < 2 mm gesiebten Bodens wurde durch Siebung und Sedimentation entsprechend den Vorgaben der DIN 18123-7 durchgeführt. Der einzige Unterschied bestand in der Nutzung eines Siebes mit einer Maschenweite von 100µm statt 125µm.

Es wurden zwei Teilproben behandelt. Der erste Teil wurde nach nassem Abtrennen der Feinteile bei 105°C getrocknet und gesiebt. Es wurden Siebe folgender Maschenweiten verwendet: 2 mm, 1 mm, 800 µm, 630 µm, 200 µm und 100 µm. Der Durchgang durch das letzte Sieb und die getrocknete und gewogene Menge der abgetrennten Feinteile wurden als Summe zusammengefasst. Die getrockneten Feinteile könnten nicht zur Sedimentation verwendet werden, da sie durch die Trocknung verändert wurden.

Aus einer zweiten, nicht getrockneten Probe werden nun die Feinteile < 100 µm herausgewaschen und zur Sedimentationsanalyse in einen Standzylinder gegeben. Die verschieden großen Körner sinken im stehenden Wasser mit unterschiedlicher Geschwindigkeit ab, wodurch es zu einer Trennung der Körner kommt. Von einer definierten Höhe ausgehend, ändert sich dadurch die Dichte der Suspension über die Zeit. Das angewendete Aräometerverfahren nach Bouyoucos-Casagrande beruht auf diesem Umstand. Die Dichte der Suspension wird in zweckmäßig festgelegten zeitlichen Abständen mit einem Aräometer

gemessen. Aus den Suspensionsdichten und den Eintauchtiefen des Aräometers kann man die Korngröße berechnen.

Das den Zusammenhang zwischen Absinkgeschwindigkeit, Durchmesser und Dichte beschreibende Stokesche Gesetz gilt streng genommen nur für kugelförmige Körper. Die wirkliche Form der absinkenden Teilchen wird nicht berücksichtigt. Als Dispergierungsmittel wurde Natriumpyrophosphat verwendet. Bei der Auswertung wurden der Einfluss von Temperatur, Dispergierungsmittel und Meniskus durch entsprechende Faktoren korrigiert.

### 2.2.2 Bodenwassergehalt

Der Bodenwassergehalt wurde gravimetrisch über die Trocknung einer genau abgewogenen Probe bei 105°C bestimmt. Der Trocknungsverlust entspricht der im Boden vorhandenen Wassermenge.

Um die Vergleichbarkeit der einzelnen Versuche zu gewährleisten, wurde vor Versuchsbeginn an einer Teilprobe eine Trockenmassebestimmung durchgeführt, und der Boden auf den gewünschten Wassergehalt eingestellt.

### 2.2.3 Porenvolumen

Das Porenvolumen PV bzw. das wassergefüllte Porenvolumen WFPS (water filled pore space) wurde über folgenden Zusammenhang ermittelt:

$$Ld = \frac{mB}{V_z} \quad (1)$$

$$PV = 1 - \frac{Ld}{Fd} \quad (2)$$

$$WG_{vol} = \frac{\Delta H_{2O}}{V_z} * 100 \quad (3)$$

$$WFPS = \frac{WG_{vol}}{PV} \quad (4)$$

dabei ist:

Ld – Lagerungsdichte in g/cm<sup>3</sup>

mB – Trockenmasse je Zylinder in gTM

Vz – Volumen des Bodens im Zylinder in cm<sup>3</sup>

PV – gesamtes Porenvolumen in %

Fd – Festsubstanzdichte in g/cm

WGvol – volumetrischer Wassergehalt

ΔH<sub>2</sub>O - Trocknungsverlust in ml bzw. cm<sup>3</sup>

WFPS – wassergefülltes Porenvolumen in %

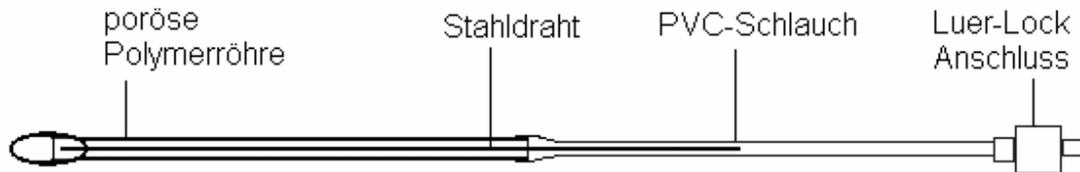
Es wurden Stechzylinder aus rostfreiem Edelstahl mit einem Volumen von 250 cm<sup>3</sup> (h = 5 cm, d = 8 cm) und eine Bodenmenge von jeweils 200 gTM verwendet. Der Boden wurde z.T. unterschiedlich stark verdichtet. Als Festsubstanzdichte wurde die Dichte von Quarz 2,65 g/cm<sup>3</sup> angenommen. Weiterhin gilt für den Wasserverlust die Annahme 1cm<sup>3</sup> = 1ml Wasser.

## **2.3 Bodenchemische Analysen**

### **2.3.1 Porenwasserentnahme**

Im Versuch war es nötig, zur Ammonium- und Nitratbestimmung ein Volumen an Bodenwasser abzuziehen. Zur Anwendung kamen Saugkerzen vom Typ Rhizon SMS Bodenwasser-Probenehmer der Firma Eijkelkamp. Diese bestehen aus einer 5 cm langen porösen Polymerröhre (der eigentlichen Saugkerze), die an einen 10 cm langen PVC-Schlauch mit Luer-Lock-Anschluß angebracht ist (siehe Abbildung 4). Zur Stabilisierung der Saugkerze ist ein dünner rostfreier Stahldraht eingezogen. Das verwendete Polymer besitzt keine

Ionenaustauscheigenschaften und verhält sich neutral gegenüber Stickstoffspezies. Das gesamte Totvolumen beträgt 0,5 ml.



**Abbildung 4: Aufbau einer Rhizon-Saugkerze (verändert nach EIJKELKAMP 2003).**

Um Saugkerzen dieses Typs im verwendeten Inkubationssystem nutzen zu können, wurde der Luer-Lock-Anschluss abgetrennt und der Schlauch von innen nach außen durch die Bohrungen in der Wand der Stechzylinder gezogen. Die Wulst des auf die Saugkerze aufgesteckten PVC-Schlauches bildet hierbei einen luftdichten Abschluss. Eine Bodenwasserprobe erhält man durch Anlegen eines Unterdrucks.

Die Bestimmung von Ammonium und Nitrat der abgezogenen Bodenwasserproben, wird aufgrund ihrer besonderen Stellung in der <sup>15</sup>N-Isotopentechnik, unter dem Punkt 2.7.1 beschrieben.

### 2.3.2 Bodenazidität

Zur Bestimmung des pH-Wertes wurde eine Bodenprobe (10 g trockener Boden) mit der 2,5-fachen Menge an 1M KCl versetzt. Das Gemisch wurde mindestens eine Stunde unter gelegentlichem Umrühren stehen gelassen und der pH-Wert anschließend mit einem digitalen pH-Messgerät (MV 870 der Firma Präcitronic) gemessen.

### 2.3.3 Gesamtkohlenstoff- und Gesamtstickstoffbestimmung

Die Gesamtgehalte an Kohlenstoff ( $C_t$ ) und Stickstoff ( $N_t$ ) der Bodenproben des A- und B-Horizontes wurden mit dem Elementaranalysator vario EL der Firma Foss-Heareus bestimmt. Zur Kalibrierung wurde Acetanilid ( $C_8H_9NO$ ) in einem geeigneten Konzentrationsbereich verwendet.

Eine staubfein gemahlene Menge der getrockneten Probe wurde in Zinnschiffchen eingewogen und im Gerät, in einer mit Sauerstoff hoch angereicherten Heliumatmosphäre bei Temperaturen von  $960^\circ\text{C}$  quantitativ verbrannt. Dabei entsteht ein Gemisch aus  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $NO$  und  $NO_2$  sowie einigen anderen Gasen. Die Stickoxide werden weiter über einen Kupfer-Katalysator bei  $550^\circ\text{C}$  zu  $N_2$  reduziert. Als Träger- und Spülgas dient Helium. Die letztlich entstandene Gasmischung aus  $CO_2$ ,  $H_2O$  und  $N_2$  wird über verschiedene Adsorptionssäulen aufgetrennt und die einzelnen Komponenten in einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) analysiert (FOSS-HEAREUS 1993).

Durch eine laboreigene Kopplung des vario EL mit einem ESD100-Quadrupolmassenspektrometer (InProcess, Bremen) ist zudem die Bestimmung der  $^{15}\text{N}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Häufigkeit in isotopisch angereicherten Feststoffen möglich. Dabei wird der Gasstrom nach durchlaufen des WLD am vario EL abgegriffen. Die Isotopenbestimmung ist problemlos möglich, da ein WLD die Probe bei der Analyse nicht zerstört.

## 2.4 Prinzip der $^{15}\text{N}$ -Tracertechnik

Der Einsatz der Isotopentracertechnik bietet die Möglichkeit, den Verbleib eines bestimmten Atoms bzw. Verbindung oder eines homogenen Pools beim Durchlaufen biologischer oder chemischer Prozesse zu verfolgen. Die Nutzung von Radionukliden ist - obgleich der einfachen Nachweisbarkeit einer Markierung anhand der messbaren radioaktiven Strahlung - durch die von der radioaktiven

Strahlung ausgehenden Gefahren bedenklich. Außerdem besteht bei Stickstoff das Problem, dass das radioaktive Isotop  $^{13}\text{N}$  eine sehr kurze Halbwertszeit von knapp 10 Minuten hat und somit für lang andauernde Untersuchungen ungeeignet ist. Als Alternative bietet sich hier das stabile Stickstoffisotop  $^{15}\text{N}$  an (FAUST et al. 1981).

Voraussetzung für die Anwendung der Tracertechnik mit stabilen Isotopen ist das Vorhandensein mehrerer Isotope des betreffenden Elementes, die bei gleicher Kernladungszahl (Protonen) eine verschiedene Anzahl von Neutronen aufweisen (Protonen + Neutronen = Massenzahl des Atomkerns). Im Falle des natürlich vorkommenden Stickstoffs sind zwei stabile Isotope bekannt.

- $^{14}\text{N}$  mit einer Molmasse von  $M_{^{14}\text{N}} = 14,003 \text{ g/mol}$ , welches mit einem Anteil von 99,634 Atomprozent (At.-%) und
- $^{15}\text{N}$  mit der Molmasse  $M_{^{15}\text{N}} = 15,010 \text{ g/mol}$ , welches mit einem Anteil von 0,366 At.-% im natürlichen Stickstoffpool enthalten ist.

Um als Isotopentracer eingesetzt werden zu können, ist es zwingend erforderlich, dass sich die Isotope trotz verschiedener Massezahl chemisch praktisch gleich verhalten. Die dennoch auftretenden Unterschiede in den physikalischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften der Isotope werden als Isotopieeffekte bezeichnet. Diese äußern sich durch Differenzen bezüglich der Masse, der Wärmeleitfähigkeit oder auch der Lichtemission und werden bei den Nachweismethoden für die unterschiedlichen Isotope genutzt.

Jede Veränderung der natürlichen Häufigkeiten der Isotope  $^{14}\text{N}$  und  $^{15}\text{N}$  stellt also eine Markierung des Stickstoffs dar. Das Auftauchen von  $^{15}\text{N}$ -markierten Verbindungen bzw. die Beobachtung des Anreicherns/Verdünnens in einem bestimmten Pool liefern in Hinweise auf die stattfindenden Reaktionen und Transportvorgänge.

Um jedoch über den Stickstoffkreislauf des Bodens und insbesondere auch über den Prozess der Gasemission eine Aussage treffen zu können, ist es erforderlich, neben der  $^{15}\text{N}$ -Häufigkeit auch die Konzentrationen der beteiligten Stickstoffkomponenten zu untersuchen.

## **2.5 Versuchsaufbau**

Das Ausmaß der  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}$  Emissionen aus Böden ist von den verschiedenen bodenphysikalischen als auch bodenchemischen Parametern abhängig. Alternativ zu aufwändigen Freilandmessungen, die diesbezüglich immer ein gewisses Maß an Unsicherheit bergen, bieten sich Untersuchungen unter definierten Laborbedingungen an. Zentraler Bestandteil des verwendeten experimentellen Aufbaus bildet ein Inkubationssystem, welches die Messung von Nitrat und Ammonium als auch der emittierten N-Gase mit hinreichend hoher zeitlicher Auflösung ermöglicht (siehe Abbildung 5).

Es besteht aus drei luftdicht schließenden,  $250\text{ cm}^3$  großen Stahlzylindern, in denen sich der zu untersuchende Boden befindet. Über der Bodensäule bleibt ein gewisses Volumen als Headspace. Eine Gaspumpe (Dynamic Diluter 4600, Entech Instrumets INC., USA) liefert eine künstliche Helium-Sauerstoffatmosphäre (ca. 79%  $\text{He}$  und 21%  $\text{O}_2$ ), die die Bodensäulen überströmt. Der eingestellte Gasstrom betrug  $10\text{ ml/min}$ . Um ein ungewolltes Austrocknen des Bodens durch die Gase zu verhindern, wurden sie beim Durchströmen einer Wassersäule zuvor mit Wasser gesättigt. Die Temperatur in der Thermobox betrug  $21\pm 2^\circ\text{C}$ . Die aus dem Boden emittierten N-Spurengase werden zusammen mit dem Gasstrom durch eine als Kühlfalle fungierende Stahlkapillare geleitet.  $\text{CO}_2$ , welches die gaschromatische Trennung und die Anreicherung beeinträchtigen würde, wurde durch eine Ascarite-Säule (Fluka Chemie, Schweiz) oberhalb der Kühlfalle weitgehend aus dem Gasstrom entfernt (nicht abgebildet). Als Kühlmedium dient flüssiger Stickstoff. In der Kühlfalle kommt es zum Ausfrieren von  $\text{NO}$  und  $\text{N}_2\text{O}$  und infolge dessen zu einer

Akkumulation dieser Gase. Das System bietet den großen Vorteil, selbst geringste Emissionsraten über eine entsprechend lange Akkumulationszeit erfassen zu können. Die Kühlfalle wurde mit flüssigem Wasser ( $T \sim 20^\circ\text{C}$ ) erwärmt und so die aufkonzentrierten Gase freigesetzt. Diese gelangten durch Umschalten des Sechswegventils in den GC wo sie getrennt und im nachgeschalteten Massenspektrometer hinsichtlich Konzentration und Atomhäufigkeit ausgewertet wurden. Des Weiteren musste vor der Erwärmung der Kühlfalle der molekulare Stickstoff und Sauerstoff durch eine He-Spülung aus der gesamten Apparatur entfernt werden, da sich sonst zusätzliches Kohlenmonoxid in der Ionenquelle des MS bilden und so zu einer Verfälschung der aus dem Boden emittierten NO-Mengen führen würde.

Zur Gewinnung der Bodenlösung befanden sich je drei der unter Punkt 2.3.1 beschriebenen Saugkerzen in einem Zylinder. Der Abstand der Saugkerzen zueinander und zum Boden des Zylinders betrug je 1 cm. Die Mächtigkeit der Bodenschicht über der oberen Saugkerze betrug max. 2 cm. Durch Anlegen eines Unterdrucks an einer Vakuumkammer wurde die Lösung abgesaugt und in Gläschen aufgefangen. Weil die abgesaugten Wassermengen sehr gering waren, wurden die drei Teilmengen pro Zylinder zu einer Probe zusammengefasst.

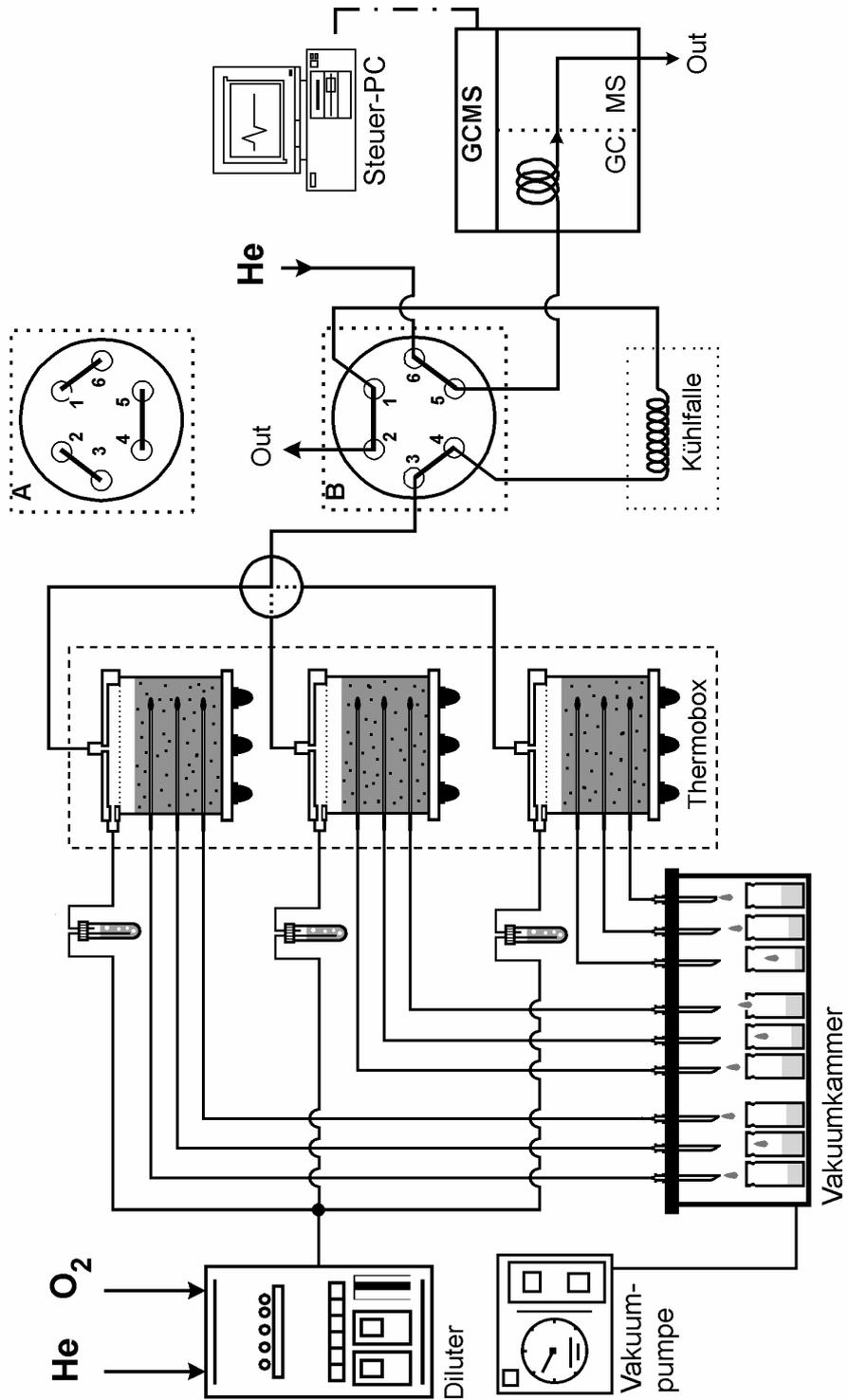


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus, stark verändert nach STANGE u. DÖHLING (2005).

## 2.6 Versuchsdurchführung

Dem Versuch liegt die Überlegung zugrunde, dass sich ein Prozess durch die Markierung seines Substrates messbar machen lässt, in diesem Fall die heterotrophe Nitrifikation über einen  $^{15}\text{N}$ -markierten  $\text{N}_{\text{org}}$ -Pool, die autotrophe Nitrifikation über die Markierung des Ammoniums und die Denitrifikation über einen markierten Nitratpool (BARRACLOUGH u. PURI 1995).

Es müssen pro Versuch also drei Parallelen (Z1 bis Z3) angefertigt werden, in denen je eine Stickstoffkomponente  $^{15}\text{N}$ -markiert ist. Um eine Vergleichbarkeit der Parallelen zu erreichen, ist darauf zu achten, dass sie die gleiche Stickstoffmenge enthalten. Ein Versuchsaufbau sieht demzufolge so aus:

- Z1:  $^{15}\text{N}_{\text{org}} + ^{14}\text{NH}_4^+ + ^{14}\text{NO}_3^-$
- Z2:  $^{14}\text{N}_{\text{org}} + ^{15}\text{NH}_4^+ + ^{14}\text{NO}_3^-$
- Z3:  $^{14}\text{N}_{\text{org}} + ^{14}\text{NH}_4^+ + ^{15}\text{NO}_3^-$

Dieses Vorgehen soll gewährleisten, dass sich die  $\text{N}_{\text{org}}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  Pools bzw. die emittierten Gase lediglich in ihrer Isotopensignatur unterscheiden und nicht in ihrer Konzentration.

Aus Vorversuchen war ersichtlich, dass  $^{15}\text{N}$ -markiertes Weizenmehl als Quelle schnell verfügbarer organischer Substanz am besten geeignet ist. Des Weiteren wies der B-Horizont im Vergleich zum A-Horizont bezüglich der heterotrophen Nitrifikation günstigere Bedingungen auf, weshalb auf ihn zurückgegriffen wurde.

Als  $\text{N}_{\text{org}}$ -Quelle kam Weizenmehl, als  $\text{NH}_4^+$ -Quelle Ammoniumsulfat  $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$  und als  $\text{NO}_3^-$ -Quelle Kaliumnitrat ( $\text{KNO}_3$ ), sowohl mit natürlicher Atomhäufigkeit, als auch in angereicherter Form zum Einsatz.

Es wurden drei Versuche, nachfolgend kurz als V1, V2 und V3 bezeichnet, mit einer Versuchsdauer von je 14 bis 16 Tagen, unter veränderten Bedingungen durchgeführt. Wie aus Tabelle 5 zu entnehmen ist, wurde die Lagerungsdichte und der pH-Wert variiert, um die anteiligen Veränderungen an der N-Spurengasemission zu untersuchen. Die in Tabelle 5 genannten Adjektive bezeichnen hier die relative Veränderung eines Versuchs im Verhältnis zu den anderen Versuchen.

**Tabelle 5: Untersuchungsbedingungen der drei Versuche.**

Versuch	Lagerungsdichte	pH-Wert	Wassergehalt
V1	hoch	niedrig	sinkend
V2	niedrig	niedrig	sinkend
V3	niedrig	hoch	sinkend

Der sinkende Wassergehalt resultiert aus der Gewinnung der Bodenlösung. Die entstehenden Veränderungen hinsichtlich der Gasemission können mit diesem Versuchsaufbau nicht erfasst werden. Um dem Einfluss von Lagerungsdichte und pH-Wert dennoch beschreiben zu können, wird die Annahme gemacht, dass die Auswirkung des sinkenden Wassergehaltes in allen drei Versuchen gleich groß ist. Vor Beginn des Experimentes wurde das System einen Tag lang von der künstlichen Atmosphäre durchströmt um evtl. im Boden vorhandenen Luftstickstoff zu entfernen, welcher die Gasmessungen stören würde.

### 2.6.1 Applikation der Stickstoffverbindungen

Pro Inkubationsversuch wurde eine Gesamtmenge von 75 mg N pro kg Boden (TM) zugegeben. Diese setzte sich zusammen aus:

- 25 mg  $\text{NO}_3^-$ -N zugegeben als Kaliumnitrat ( $\text{KNO}_3$ )
- 25 mg  $\text{NH}_4^+$ -N zugegeben als Ammoniumsulfat ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )
- 25 mg  $\text{N}_{\text{org}}$ -N zugegeben als Weizenmehl

Bei den nicht isotopisch angereicherten Stickstoffverbindungen wurde von einer natürlichen Atomhäufigkeit (n.H.) von 0,366 At-% ausgegangen. Die Atomhäufigkeit der markierten Variante der Substanzen betrug mind. 95 At-% für Ammoniumsulfat, mind. 98 At-% für Kaliumnitrat und 76 At-% für Weizenmehl. Der mit Hilfe des vario EL Analysators bestimmte Stickstoffgehalt (Nt) des Weizenmehl n.H. betrug 2,41% und der des angereicherten Weizenmehls 3,56% der eingewogenen Menge.

Unter Beachtung des Einflusses der unterschiedlich schweren Isotope auf die Molmassen wurden vier Lösungen mit einer Konzentration von jeweils 1 mgN/ml angefertigt. Einer Bodenmenge von 220 gTM mussten also jeweils 5,5 ml der entsprechenden N-Lösung und eine entsprechende Menge Weizenmehl (~ 155mg <sup>15</sup>N-Weizen bzw. ~ 228mg <sup>14</sup>N-Weizen) zugegeben werden, um die geforderte N-Gesamtmenge von 75 mgN/kgTM Boden zu erreichen.

Um eine möglichst homogene Verteilung zu gewährleisten und eine Verklumpung zu vermeiden, wurde auf den ausgebreiteten Boden zuerst das Weizenmehl gestreut und untergemischt. Anschließend wurden die N-Lösungen mit einem Zerstäuber aufgebracht. Zur Einstellung eines einheitlichen Anfangswassergehalt von 35 M-% wurde bei Bedarf eine entsprechende Menge destilliertes Wasser ebenfalls mit einem Zerstäuber aufgebracht und der Boden anschließend nochmals durchmischt.

Nach dem Befüllen der Inkubationszylinder, in denen je drei Saugkerzen installiert waren, wurden diese luftdicht verschlossen, in die Thermobox gestellt und an das Gasversorgungssystem angeschlossen.

## 2.6.2 Messregime

Die Bestimmung der Konzentration als auch der  $^{15}\text{N}$ -Atomhäufigkeit der betreffenden Stickstoffkomponenten erfolgte aus ein und derselben Probe. Diesbezüglich konnte auf ein einheitliches Regime hinsichtlich der Gewinnung von Messwerten zurückgegriffen werden.

### *Ammonium und Nitrat*

Von den 220 gTM wurden lediglich 200 gTM in die Zylinder gefüllt. Die verbleibenden 20 gTM wurden mit KCl im Verhältnis 1:5 extrahiert und gemessen. In Abständen von jeweils drei bzw. vier Tagen wurde durch Zuschalten der Vakuumpumpe Bodenlösung abgezogen und ebenfalls gemessen. Die Pumpe blieb für 18h in Betrieb, wobei keine Gleichgewichtseinstellung zwischen angelegtem Druck und Matrixpotential des Bodens angestrebt wurde. Der eingestellte Unterdruck ist aus Tabelle 6 zu ersehen. Die Vakuumpumpe lieferte einen Unterdruck von maximal 700 hPa. Daher wurde dieser Wert für die letzten beiden Einstellungen beibehalten.

**Tabelle 5: Zeitpunkte und angelegte Unterdrücke der drei Versuche.**

V1		V2		V3	
Dauer in Tagen	Unterdruck in hPa	Dauer in Tagen	Unterdruck in hPa	Dauer in Tagen	Unterdruck in hPa
0	0	0	50	0	50
2	50	2	100	2	100
5	100	5	200	5	200
8	200	8	400	9	400
12	700	11	700	13	700
14	700	14	700	16	700

In V2 und V3 wurde unmittelbar nach dem Befüllen der Zylinder Bodenlösung abgesaugt. So konnten diese Werte mit den KCl-extrahierten Werten verglichen werden. Im V1 erfolgte am Tag 0 keine Bodenlösungsgewinnung, jedoch

konnten diese Werte über Bildung von Korrekturfaktoren aus V2 und V3 ermittelt werden.

Nach Beendigung des Experiments am 14. bzw. 16. Tag wurden pro Zylinder wiederum 20 gTM mit KCl extrahiert und die gemessenen Ammonium- und Nitratwerte mit denen der zuletzt abgesaugten Bodenlösung verglichen. Im V2 konnte am letzten Tag keine Bodenlösung mehr abgesaugt werden. Auch hier fand die Umrechnung in Werte, die denen in der Bodenlösung entsprechen würden, durch die Bildung eines Korrekturfaktors aus V1 und V3 statt.

Zur Auswertung wurden die gemessenen als auch die umgerechneten Werte der Bodenlösung verwendet, da diese die für mikrobielle Prozesse wichtigen Gehalte an frei verfügbaren, nicht sorbierten Ammonium und Nitrat repräsentieren. Hierbei gibt es zwei Fehlerquellen zu beachten. Erstens stammen die gebildeten Korrekturfaktoren aus Versuchen mit anderen Bedingungen. Ihre Anwendung stellt somit nur eine gute Näherung dar. Zweitens begünstigt der Unterdruck in der Vakuumkammer das Verdunsten und damit eine Aufkonzentrierung der abgezogenen Bodenlösung. Insbesondere bei kleinen Volumina kann es dadurch zum Überschätzen der Konzentrationen von Ammonium und Nitrat kommen.

Die abgezogenen Bodenlösung bzw. die KCl-Extrakte wurden bis zur Messung eingefroren bzw. maximal zwei Tage im Kühlschrank bei ca. 4°C aufbewahrt.

### *NO und N<sub>2</sub>O*

Die Messung der Gasemissionen erfolgte täglich. Aus den einzelnen Messwerten wurde die Bildung von Tagesmittelwerten angestrebt.

Im V1 betrug die Akkumulationszeit 30 min und es wurden pro Zylinder jeweils drei Messungen, aus denen das Tagesmittel gebildet wurde durchgeführt. Aufgrund der geringen Emissionsraten, wurde im V2 die Akkumulationszeit auf

1h und in V3 teilweise auf 2h angehoben. Demzufolge liegen dem Tagesmittel des V2 zwei Messwerte zugrunde, und im V3 konnte es z.T. nicht gebildet werden.

## **2.7 Analysemethoden zur Bestimmung der Konzentration und <sup>15</sup>N-Häufigkeit der einzelnen Stickstoffspezies**

Sowohl die emittierten Stickstoffgase, als auch Ammonium und Nitrat wurden auf massenspektrometrischem Weg bestimmt. Da ein Massenspektrometer keine flüssigen Proben analysieren kann, mussten die Ammonium- und Nitratproben zuvor in eine analysierbare Form d.h. in den Gaszustand überführt werden.

### **2.7.1 Ammonium und Nitrat**

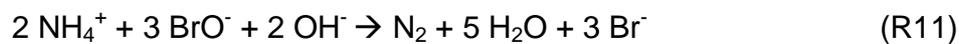
Die Konzentrations- sowie <sup>15</sup>N-Häufigkeitsbestimmung von Ammonium und Nitrat erfolgte mit Hilfe des automatischen Messverfahrens SPINMAS (SPIN – Sample Preparation of Inorganic N compounds, MAS – Massenspektrometer). Die SPINMAS-Technik bietet die Möglichkeit der schnellen, simultanen und vollautomatisierten Bestimmung der Konzentration und <sup>15</sup>N-Atomhäufigkeit einer Reihe von Stickstoffspezies. Für die präzise Bestimmung des in dieser Arbeit relevanten Ammonium und Nitrats ist hierbei eine Stickstoffmenge von mindestens 10 µg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N und 0,3 µg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N nötig (STANGE et al. 2007). Pro Probe wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt.

In der SPIN-Einheit werden die gelösten N-Spezies in einem kontinuierlichen Durchfluss-System unter Luftausschluss durch eine geeignete Reaktionslösung selektiv zu einem gasförmigen Produkt umgesetzt. Dieses wird online zu einem Massenspektrometer (GAM 400- InProcess Instruments GmbH, Bremen) geleitet und dort bestimmt. Die flüssigen Proben (Vials) stehen in einem Autosampler der Marke 222 XL Liquid Handler, Gilson Incorporation, USA. Um eine schnelle

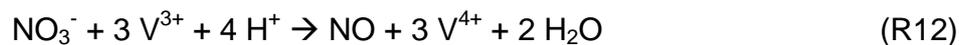
und vollständige chemische Reaktion der Proben zu garantieren, ist dieser bis max. 90°C beheizbar. Die Dosierung eines definierten Volumens der Reaktionslösung erfolgt automatisch. Die Umsetzung der interessierenden N-Verbindung wird als vollständig angesehen.

Folgende Reaktionen finden statt:

- Ammonium wird mit einer Natriumhypobromit-Lösung (NaOBr) in einem alkalischen Medium (NaOH) zu N<sub>2</sub> umgesetzt:



- Nitrat wird im salzsauren Medium (HCl) mit Vanadium-3-Chlorid V(III)Cl zu NO umgesetzt:



Die Gase werden durch einen Heliumgasstrom in das Massenspektrometer transportiert und dort die Konzentration und <sup>15</sup>N-Atomhäufigkeit gemessen. Zur Kalibrierung des QMS wurden folgende Standardlösungen verwendet: KNO<sub>3</sub>-Lösungen 10 µgN/ml mit n.H., 10,2 µgN/ml mit 5,84 At-% und 10,46 µgN/ml mit 50,01 At-% sowie (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung 400µgN/ml mit n.H., 9,86 µgN/ml mit 4,28 At-% und 10,46 mit 50,42 At-%. Die Auswertung der Peaks erfolgte automatisch mit einem Integrationsprogramm des Herstellers.

Um die Ergebnisse vergleichbar zu machen, wurden sie unter Berücksichtigung der abgezogenen Bodenwassermenge in die Einheit mgN/kgTM umgerechnet.

### 2.7.2 NO und N<sub>2</sub>O

Zur Bestimmung der Konzentrationen als auch der <sup>15</sup>N-Häufigkeiten wurde eine Kombination von Gaschromatograph (Shimadzu GC-14A) und Quadrupolmassenspektrometer (GAM 400 InProcess Instruments GmbH, Bremen) verwendet. Die gaschromatographische Trennung erfolgte an einer gepackten Säule (4 m \* 2 mm Hay Sep D 80/120 mesh, S1), deren Temperatur 70°C betrug. Bei einem eingestellten Volumenstrom  $v$  von 10 ml/min ergaben sich für die gemessenen Komponenten folgende Retentionszeiten ( $t_{Ret}$ ).

**Tabelle 6: Retentionszeiten und Molekülmassen der analysierten Stickstoffgase.**

Gas	<sup>14</sup> NO	<sup>15</sup> NO	<sup>2*14</sup> N <sub>2</sub> O	<sup>14+15</sup> N <sub>2</sub> O	<sup>2*15</sup> N <sub>2</sub> O
m/z	30	31	44	45	46
$t_{Ret}$ [min]	~ 2	~ 2	~ 5	~ 5	~ 5

Um die Konzentrationsmessungen von NO und N<sub>2</sub>O zu kalibrieren, wurden Standardgase mit einer NO-Konzentration von 2,04 ppmv und 22,8 ppmv und einer N<sub>2</sub>O-Konzentration von 4,8 ppmv und 16,8 ppmv verwendet.

Die Auswertung der Peaks erfolgte durch ein Integrationsprogramm, wobei die Grenzen von Hand gesetzt werden mussten. Die Gasmengen konnten mit Hilfe der Geradengleichung der Kalibration bestimmt werden, zur Berechnung der <sup>15</sup>N-Häufigkeit wurden die einzelnen Molekülmassen herangezogen. Das Sauerstoff ein Isotopengemisch ist (<sup>16</sup>O mit 99,762 At-%, <sup>17</sup>O mit 0,038 At-% und <sup>18</sup>O mit 0,2 At-%), muss berücksichtigt und entsprechend korrigiert werden.

Die <sup>15</sup>N-Atomhäufigkeit des NO ergibt sich aus den gemessenen Peakflächen (A) der relevanten Atommassenverhältnisse (m/z) 30 und 31. Der Beitrag des <sup>17</sup>O zur Masse 31 kann vernachlässigt werden, wenn die gemessene Atomhäufigkeit größer 10 At-% ist (SICH 1997). Da dies in der vorliegenden Arbeit stets der Fall war, kam folgende Formel zur Anwendung:

$$a = \frac{A_{31}}{(A_{30} + A_{31})} \cdot 100 \quad \text{in At-\%} \quad (5)$$

Für N<sub>2</sub>O musste die Masse 46 wegen dem Sauerstoffisotop <sup>18</sup>O und die Masse 45 wegen <sup>17</sup>O folgendermaßen korrigiert werden.

$$A_{46\text{korr.}} = A_{46} - 0,002 \cdot A_{44} \quad (6)$$

$$A_{45\text{korr.}} = A_{45} - 0,00038 \cdot A_{44} \quad (7)$$

Die <sup>15</sup>N-Atomhäufigkeit des N<sub>2</sub>O ergibt sich demzufolge aus den gemessenen Peakflächen der Atommassenverhältnisse (m/z) A<sub>44</sub>, A<sub>45korr</sub> und A<sub>46korr</sub>

$$a = \frac{2 \cdot A_{46} + A_{45}}{2 \cdot (A_{44} + A_{45\text{Korr}} + A_{46\text{korr}})} \cdot 100 \quad \text{in At-\%} \quad (8)$$

Da die Akkumulationsdauer der Gase in der Kühlfalle und auch die Bodenmenge in den Zylindern bekannt war, konnte der Fluss der vom Boden (TM) emittierten Gase in µgN/(kg\*h) angegeben werden.

## 2.8 <sup>15</sup>N-Wiederfindungsraten

Die <sup>15</sup>N-Wiederfindungsrate (WFR) des markierten Ammoniums bzw. Nitrats ergab sich aus dem Verhältnis des Produktes der Konzentration und der <sup>15</sup>N-Excesshäufigkeit der Messung (gem.), und des Produktes der theoretischen <sup>15</sup>N-Zugabe zu Beginn des Experiments (theo.). Der Verlust von <sup>15</sup>N durch die entstandenen Stickstoffgase ging nicht in die Berechnung ein, da er in allen Versuchen im Promillebereich lag. Die Wiederfindungsraten repräsentieren nur den in der freien Bodenlösung vorliegenden Anteil an <sup>15</sup>N-Ammonium bzw. <sup>15</sup>N-Nitrat. An Tonmineralen bzw. der organischen Substanz adsorbierte Ionen können mit diesem Ansatz nicht erfasst werden.

Die  $^{15}\text{N}$ -Nitrat-Wiederfindungsrate konnte folgendermaßen ermittelt werden:

$$WFR_{NO_3^-} = \frac{\dot{a}_{NO_3\text{gem.}} \cdot [NO_3^-]_{\text{gem.}}}{a_{NO_3\text{theo}} \cdot [NO_3^-]_{\text{theo}}} \cdot 100 \quad \text{in \%} \quad (9)$$

Bei der Bestimmung der  $^{15}\text{N}$ -Wiederfindungsrate des Ammoniums musste auch das schon zu Nitrat umgewandelte  $^{15}\text{N}$  mit einbezogen werden. Die  $^{15}\text{N}$ -WFR berechnet sich also wie folgt:

$$WFR_{NH_4^+} = \frac{(\dot{a}_{NH_4\text{gem.}} \cdot [NH_4^+]_{\text{gem.}}) + (\dot{a}_{NO_3\text{gem.}} \cdot [NO_3^-]_{\text{gem.}})}{a_{NH_4\text{theo}} \cdot [NH_4^+]_{\text{theo}}} \cdot 100 \quad \text{in \%} \quad (10)$$

## 2.9 Bruttoumsatzraten

Aus dem Absinken der Atomhäufigkeit eines gelabelten Pools durch den Eintrag ungelabelten Stickstoffs ( $^{15}\text{N}$ -pool-dilution) kann die Bruttoumsatzrate errechnet werden. Die von BARTHOLOMEW und KIRKHAM (1954) entwickelte Formel beschreibt die Bruttoumsatzrate als eine Funktion der Gesamtstickstoffmenge und der Atomhäufigkeit des gelabelten Pools. Sie gilt unter der Bedingung einer hohen Labelung und unter der Annahme, dass bereits umgesetztes  $^{15}\text{N}$  nicht in den markierten Pool zurückkehrt (WESSEL 1992). Für die Bruttoreaten der Nitrifikation (BNR) gestaltet sich die Berechnung folgendermaßen.

$$BNR = \frac{\Delta[NO_3^-]}{\Delta t} \cdot \frac{\ln\left(\frac{a_{NO_3}(t_0)}{a_{NO_3}(t_1)}\right)}{\ln\left(\frac{[NO_3^-](t_0)}{[NO_3^-](t_1)}\right)} \quad (12)$$

Da die Raten sehr klein ausfallen, werden sie in  $\mu\text{gN}/(\text{kg} \cdot \text{d})$  angegeben.

## 2.10 Analytische Lösung

Um die Anteile der drei Prozesse heterotrophe Nitrifikation (HET), autotrophe Nitrifikation (AUT) und Denitrifikation (DEN) an den Gasemissionen zu berechnen, wurde ein lineares Gleichungssystem aufgestellt.

$$\begin{aligned} HET \cdot (N_{org,^{15}N_{org}}) + AUT \cdot (NH_4^{+^{15}N_{org}}) + DEN \cdot (NO_3^{-^{15}N_{org}}) &= (NO_{^{15}N_{org}}) \\ HET \cdot (N_{org,^{15}NH_4^+}) + AUT \cdot (NH_4^{+^{15}NH_4^+}) + DEN \cdot (NO_3^{-^{15}NH_4^+}) &= (NO_{^{15}NH_4^+}) \\ HET \cdot (N_{org,^{15}NO_3^-}) + AUT \cdot (NH_4^{+^{15}NO_3^-}) + DEN \cdot (NO_3^{-^{15}NO_3^-}) &= (NO_{^{15}NO_3^-}) \end{aligned}$$

Das abgebildete Gleichungssystem beschreibt das Vorgehen, um die jeweiligen Anteile an der NO-Emission zu bestimmen. Analog wurde ein Gleichungssystem für N<sub>2</sub>O aufgestellt.

HET, AUT und DEN beschreiben den beteiligten Prozess. N<sub>org</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> und NO bzw. N<sub>2</sub>O repräsentieren die <sup>15</sup>N-Messwerte, und die tiefgestellten Angaben weisen darauf hin, welcher Pool <sup>15</sup>N-markiert war.

Die <sup>15</sup>N-Häufigkeit des N<sub>org</sub>-Pools eines jeden Versuches konnte nicht gemessen werden. In der Parallele mit <sup>15</sup>N-markiertem Weizenmehl (siehe 2.6) wurde sie daher auf 50 At-% geschätzt. Bei den anderen Versuchen ist von einer natürlichen Häufigkeit des N<sub>org</sub>-Pools von 0,366 At-% auszugehen.

Der Fall, dass HET + AUT + DEN = 1 ergibt, dass folglich die emittierten Gase nur aus den drei betrachteten Prozessen stammen, wurde nicht in Betracht gezogen.

### **2.11 Qualität der Daten**

Bei Mehrfachbestimmungen wurde zur statistischen Absicherung der Daten der Mittelwert (MW) gebildet. Die Standardabweichung (SD) und die relative Standardabweichung (RSD), welche ein Maß für die Streuung der Messwerte um den Mittelwert sind, dienen in dieser Arbeit hauptsächlich dazu, sowohl die Güte der Vergleichbarkeit innerhalb eines Versuchs (also von Z1 - Z3), als auch der Versuche untereinander abzuschätzen.

Die <sup>15</sup>N-Häufigkeit und Konzentration von Ammonium und Nitrat konnte aufgrund der kleinen Mengen der abgezogenen Bodenlösung nur doppelt bestimmt werden. Tabellierte Werte stellen also immer den Mittelwert bei n=2 dar. Die Bildung einer Standardabweichung ist somit nicht sinnvoll.

Bezüglich der Gasemissionen muss beachtet werden, dass es keinen echten, d.h. „wahren“ Mittelwert gibt, da hier ein zeitlich veränderbarer Prozess vorliegt, der zu unterschiedlichen Zeitpunkten gemessen wird. Die Standardabweichung des gebildeten Tagesmittelwertes würde also fast ausschließlich die Variation der Gasemission in diesem Zeitraum widerspiegeln, weshalb darauf verzichtet wurde.

## 3 Ergebnisse

In diesem Abschnitt erfolgt die Charakterisierung des verwendeten Bodens anhand der durchgeführten Laboranalysen, und im Anschluss daran die Darstellung der Ergebnisse der einzelnen Versuche. Die Ergebnisse werden lediglich kurz diskutiert, um dem eigentlichen Diskussionsteil nicht vorzugreifen. Die den Abbildungen zugrunde liegende Daten sind in tabellarischer Form in Anhang aufgeführt.

### 3.1 Laboranalysen zur Charakterisierung des Bodens

#### 3.1.1 Bodenchemische Parameter

Wie man aus Tabelle 8 sieht, besitzen die beprobten Horizonte einen recht niedrigen pH-Wert und sind als sehr stark bzw. extrem sauer einzustufen.

**Tabelle 7: Vergleich der bestimmten Bodenparameter in A- und B- Horizont.**

Horizont	pH-Wert	C <sub>t</sub> in %	N <sub>t</sub> in %	C <sub>t</sub> /N <sub>t</sub>
A	3,26	22,44	1,265	17,57
B	3,74	3,738	0,141	26,23

Mit ~ 22,4 % ist der C<sub>t</sub>-Gehalt im A-Horizont etwa sechsmal höher als im B-Horizont. Der N<sub>t</sub>-Gehalt übersteigt den des B-Horizontes um fast das 10-fache. Diese hohen Gehalte resultieren aus dem großen Feinwurzelanteil der Probe, der nach dem Mahlen die Ergebnisse nach oben verfälscht hat. Der Vergleich der C<sub>t</sub>/N<sub>t</sub>-Verhältnisse legt nahe, dass die mikrobielle Aktivität im B-Horizont leicht gehemmt ist, da nicht genügend N zum Aufbau der Körpersubstanz vorhanden ist. Im A-Horizont herrschen dagegen Verhältnisse, die eine deutliche Freisetzung von organisch gebundenen Stickstoff fördern und eine hohe mikrobielle Aktivität vermuten lassen (FRITSCH

2002). Die Aussagekraft des  $C_v/N_r$ -Verhältnisses für den A-Horizont ist aus genanntem Grund jedoch gering.

### 3.1.2 Bodenphysikalische Parameter

Das Ergebnis der Korngrößenanalyse des auf < 2 mm gesiebten Bodens des B-Horizontes ist in Abbildung 6 dargestellt. Wie leicht zu erkennen ist, beträgt der Masseanteil der Sandfraktion über 75% der Gesamtmasse. Es folgen die Schlufffraktion mit ca. 15 % Masseanteil und die Tonfraktion mit weniger als 5% Anteil.

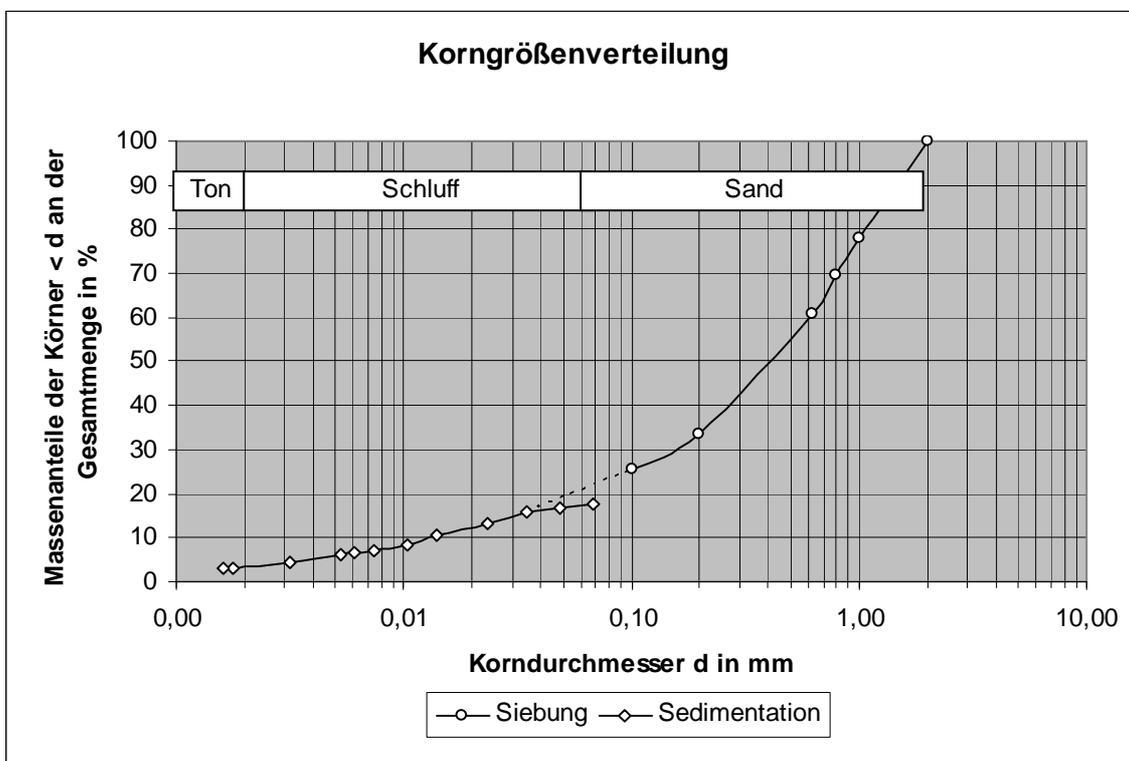


Abbildung 6: Korngrößenverteilung des B-Horizontes – Aufsummierte Anteile der Korngrößenfraktionen am Gesamtgewicht des Mineralbodens.

Entsprechend der Bodenkartieranleitung KA5 (2005) ist der Feinbodenanteil als schwach schluffiger Sand einzuordnen (Su2). Die Unstetigkeit im Feinsandbereich resultiert aus dem mangelnden Auflösungsvermögen der verwendeten Methode in diesem Bereich.

### 3.2 Porenvolumen und Bodenwasser

Die Lagerungsdichte des leicht verdichteten Bodens im Versuch V1 betrug  $1 \text{ g/cm}^3$ , die der Versuche V2 und V3 je  $0,8 \text{ g/cm}^3$ . Daraus resultiert ein Porenvolumen von ca. 62 % in V1 und ca. 70 % in V2 und V3 am Gesamtvolumen des Bodens.

**Tabelle 8: Wassergehalt in M-% und als Anteil am Gesamtporenvolumen in %-PV (WFPS).**

V1			V2			V3		
Dauer in Tagen	Wassergehalt		Dauer in Tagen	Wassergehalt		Dauer in Tagen	Wassergehalt	
	M-%	%PV		M-%	%PV		M-%	%PV
0	35,0	56,0	0	35	40,0	0	35	40,0
2	32,5	52,0	2	32,7	37,3	2	32,5	37,2
5	31,2	50,0	5	31,6	36,2	5	31,5	36,0
8	29,7	47,6	8	30,7	35,1	9	30,4	34,8
12	26,3	42,1	11	29,5	33,8	13	29,3	33,4
				28,6	32,7		28,1	32,2

In Tabelle 9 ist der aus den abgezogenen Bodenwassermengen rechnerisch ermittelte Wassergehalt als Anteil an der Bodenmasse und dem Porenvolumen dargestellt. Da Versuche V2 und V3 mit der gleichen Lagerungsdichte durchgeführt wurden, sind die Ergebnisse auch sehr gut vergleichbar. Die Abweichung zwischen beiden Versuchen liegt maximal bei 0,5 M-% bzw. 0,5 %PV. Der Wassergehalt sinkt im Mittel von 32,6 M-% auf 28,4 M-% ab. Das entspricht einer Verringerung des wassergefüllten Porenvolumens von 37,3 %PV auf 32,5 %PV. Im Versuch V1 sinkt der Wassergehalt bis auf 26,3 M-% ab und liegt damit geringfügig tiefer als in den beiden anderen Versuchen. Bedingt durch die Verdichtung ist der wassergefüllte Porenraum im V1 mit 56 %PV ca. 20 Prozent höher als in V2 und V3. Bei gleich bleibender bzw. ähnlicher Abnahme des Wassergehalts in allen drei Versuchen bedeutet dies eine stärkere Entwässerung des Porenraums in diesem Versuch um 13% im Vergleich zu ca. 5% in den anderen Versuchen.

Um zu prüfen, ob der Wassergehalt, errechnet aus den abgesogenen Volumina, den real im Boden existierenden Verhältnissen entspricht, wurden diese Werte mit denen

einer gravimetrischen Trockenmassebestimmung verglichen (siehe Tabelle 10). Um eine Störung des Systems zu vermeiden, wurden die Trockenmasse bzw. die Bodenfeuchte nach Beendigung des Versuchs bestimmt.

**Tabelle 9: Vergleich der Bodenwassergehalte und abgezogenen Bodenwassermengen der drei Versuche, sowohl innerhalb der Versuche (jeweils Z1 - Z3) als auch der Versuche untereinander (V1 - V3).**

	V1			V2			V3		
	Z1	Z2	Z3	Z1	Z2	Z3	Z1	Z2	Z3
H <sub>2</sub> O <sub>SK</sub> in ml *	18,4	15,5	18,3	11,9	12	14,3	14,9	13,5	12,9
H <sub>2</sub> O <sub>SK</sub> in M-%	25,8	27,3	25,9	29,1	29	27,9	27,6	28,3	28,6
MW <sub>SK</sub> in M-%			26,3			28,6			28,1
SD <sub>SK</sub> in M-%			0,82			0,68			0,51
RSD <sub>SK</sub> in %			3,13			2,37			1,83
H <sub>2</sub> O <sub>TM</sub> in M-%**	23,8	28,3	28,6	27,7	27,6	27,3	26,4	26,7	27,0
MW <sub>TM</sub> in M-%			26,9			27,5			26,7
SD <sub>TM</sub> in M-%			2,68			0,21			0,31
RSD <sub>TM</sub> in %			9,96			0,76			1,17

\*SK – Saugkerzen verwendet; \*\*TM - Trockenmassebestimmung gravimetrisch

Ausgehend von den ursprünglich 35 M-% Wassergehalt wurde dieser im Laufe der Versuche um die abgezogene Wassermenge verringert und lag am Ende im Schnitt bei 26,3 M-% in V1, 28,6 M-% in V2 und 28,1 M-% in V3.

Wie man aus dem oberen Teil der Tabelle erkennen kann, gibt es auch innerhalb eines Versuches von Zylinder zu Zylinder Schwankungen der abgezogenen Wassermenge und folglich auch im Bodenwassergehalt. Maximal betrug diese Schwankungsbreite 2,9 ml im V1, 2,4 ml in V2 und 2,0 ml im V3. Rechnet man dies in den Masseanteil um, liegt die höchste relative Standardabweichung der mit Hilfe der Saugkerzen ermittelten Bodenfeuchte innerhalb eines Versuchs bei 3,13% in V1. Es folgen V2 mit 2,37% und V3 mit 1,83%.

Die Ergebnisse der gravimetrischen Bestimmungsmethode weisen ebenfalls Schwankungen der Bodenfeuchte zwischen den Zylindern eines Versuchs auf. Während die relative Standardabweichung in Versuch V2 und V3 mit 0,76% und 1,17% klein ausfällt, ist sie mit fast 10% im V1 recht hoch und wahrscheinlich vom

Anwender verschuldet. Die gravimetrisch ermittelten Bodenfeuchten betragen 26,9 M-% in V1, 27,5 M-% in V2 und 26,7 M-% in V3.

Vergleicht man nun die Mittelwerte der beiden Methoden, so ist der größte absolute Unterschied in Versuch 3 mit 1,4 M-% festzustellen, gefolgt von V2 mit 1,1 M-% und V1 mit 0,6 M-%. Oder als relative Standardabweichung ausgedrückt 3,7%, 0,8% und 0,4% (Daten nicht in der Tabelle). Diese Unterschiede sind sehr klein und erlauben es, über das abgesaugte Bodenwasser auf die im Boden herrschenden Feuchteverhältnisse zu schließen. Der Einfluss der Gase der künstlichen Atmosphäre, die sonst ein unkontrolliertes Austrocknen des Bodens verursachen würden, konnte mit dem verwendeten Versuchsaufbau ausgeschlossen werden.

### **3.3 Versuch 1 – Messung unter hoher Verdichtung und bei niedrigem pH-Wert**

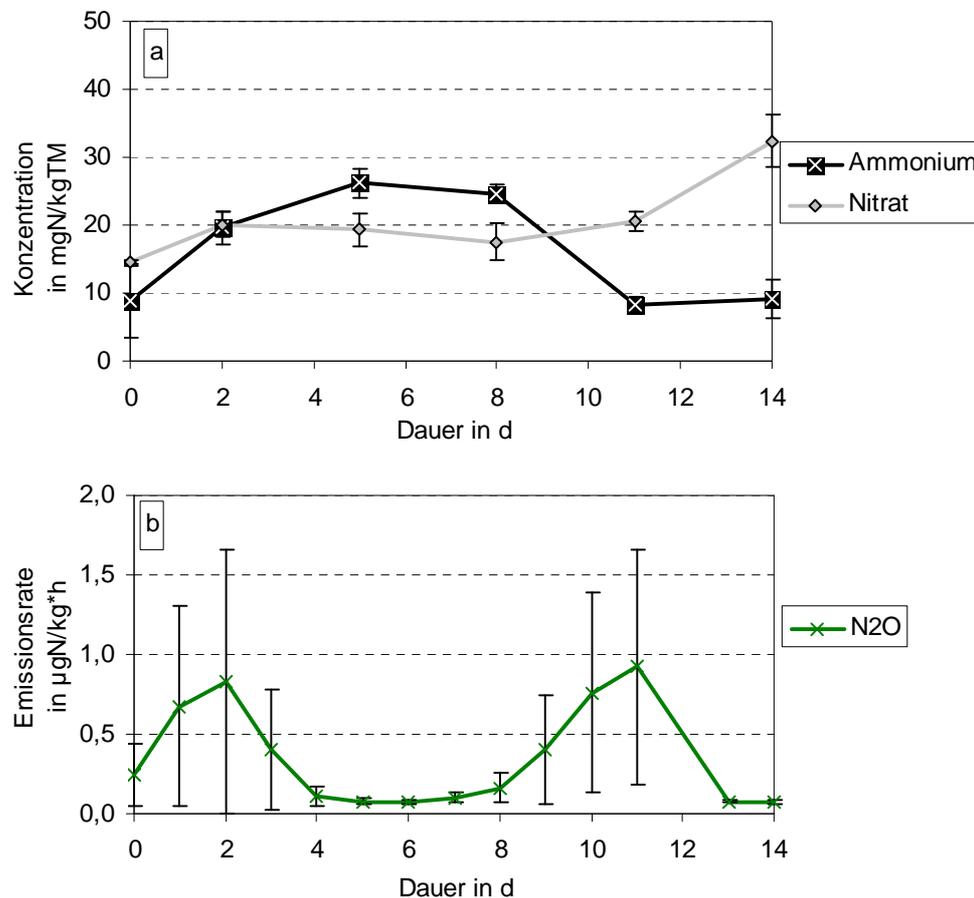
Wie im Abschnitt 2.6 bereits beschreiben, unterscheiden sich die drei Parallelen eines jeden Versuchs lediglich in der Lokalisierung des  $^{15}\text{N}$ -Pools und nicht in der Gesamtstickstoffkonzentration. Dementsprechend wird nachfolgend der Zylinder mit dem  $^{15}\text{N}_{\text{org}}$ -Label als Z1, der mit dem  $^{15}\text{NH}_4^+$ -Label als Z2, und der mit dem  $^{15}\text{NO}_3^-$ -Label als Z3 bezeichnet.

#### **3.3.1 Konzentrationen der Stickstoffpools und Emissionsraten der Gase**

Die Konzentration und die Emissionsraten innerhalb eines Versuches wurden gemittelt und sind mit Angabe der Standardabweichung ( $n = 3$ ) in Abbildung 7 dargestellt.

Über den betrachteten Zeitraum von 14 Tagen zeigt die Ammoniumkonzentration ein indifferentes Verhalten. Sie steigt zunächst bis zum fünften Tag an, und sinkt anschließend wieder auf den anfänglichen Wert von zurück. Die Nitratkonzentration

weist einen ansteigenden Trend auf, auch wenn dieser sich zwischendurch kurz umkehrt.



**Abbildung 7: Gemittelter zeitlicher Verlauf der  $\text{NH}_4^+$  - und  $\text{NO}_3^-$ -Konzentration (a) und der Emissionsraten der gemessenen Stickstoffgase (b) mit Standardabweichung in Versuch V1.**

Die Standardabweichungen, welche man hier als Maß der guten Vergleichbarkeit zwischen Z1, Z2 und Z3 interpretieren kann, fallen sowohl bei der Ammoniumkonzentration, als auch bei der Nitratkonzentration sehr klein aus.

Abbildung 7b zeigt lediglich den Verlauf der N<sub>2</sub>O-Emissionsrate. Die Emissionsraten von NO im Versuch V1 waren so klein, dass sie mit der verwendeten Methode nicht erfasst werden konnten. Die Emissionsrate von N<sub>2</sub>O schwankt zeitlich und besitzt je ein Maximum am zweiten und elften Tag des Versuchs. Weiterhin fallen die sehr

hohen Standardabweichungen auf. Offenbar gab es in diesem Versuch trotz der Bestrebung, alle Zylinder gleich zu behandeln, einige nicht kontrollierbare Größen, die die Gasemission beeinflussen. Insbesondere die Verdichtung und die damit entstehenden Behinderungen des Transportweges durch Benetzungswiderstände oder die Bildung von nach außen geschlossenen Hohlräumen können hier eine wichtige Rolle spielen.

### 3.3.2 $^{15}\text{N}$ -Häufigkeiten der betrachteten Stickstoffpools

Zur Bestimmung der  $^{15}\text{N}$ -Häufigkeit wurden pro Stickstoffpool stets Doppelbestimmungen durchgeführt, wodurch die Angabe von Standardabweichungen unnötig ist, da es statistisch keinen Sinn ergibt. Die Ergebnisse des Versuchs V1 sind in Abbildung 8 zu finden

Im Z1 mit  $^{15}\text{N}_{\text{org}}$ -Label konnte keine Gasemission beobachtet werden. Die  $^{15}\text{N}$ -Häufigkeit im Ammonium-Pool steigt von annähernd natürlicher Häufigkeit auf ca. 14 At-% an. Dies entspricht den Erwartungen, da markierter Stickstoff in den Ammonium-Pool eingetragen wurde. Dass ein Teil davon weiter zu Nitrat umgesetzt wurde, erkennt man am schwachen Anstieg in dessen  $^{15}\text{N}$ -Label.

Im mit  $^{15}\text{NH}_4^+$  markierten Zylinder 2 sinkt das recht hohe Ammoniumlabel von zunächst ca. 55 At-% auf 14 At-% am Tag 5 ab, um anschließend wieder auf etwa 52 bzw. 50 At-% gegen Ende des Versuchs anzusteigen. Dies korrespondiert gut mit dem beobachteten Konzentrationsanstieg, welcher zur Verdünnung des  $^{15}\text{NH}_4^+$ -Pools führt. Eine genauso hohe Atomhäufigkeit wie zu Beginn des Versuchs wurde jedoch nicht mehr erreicht. Die Atomhäufigkeit des  $\text{NO}_3^-$ -Pools steigt geringfügig auf ca. 2 At-% an. Es fällt auf, dass sich der  $^{15}\text{N}_2\text{O}$ -Pools sehr ähnlich verhält. Daher liegt es nahe, dass das  $\text{N}_2\text{O}$  wohl zum Großteil aus der Denitrifikation stammt.

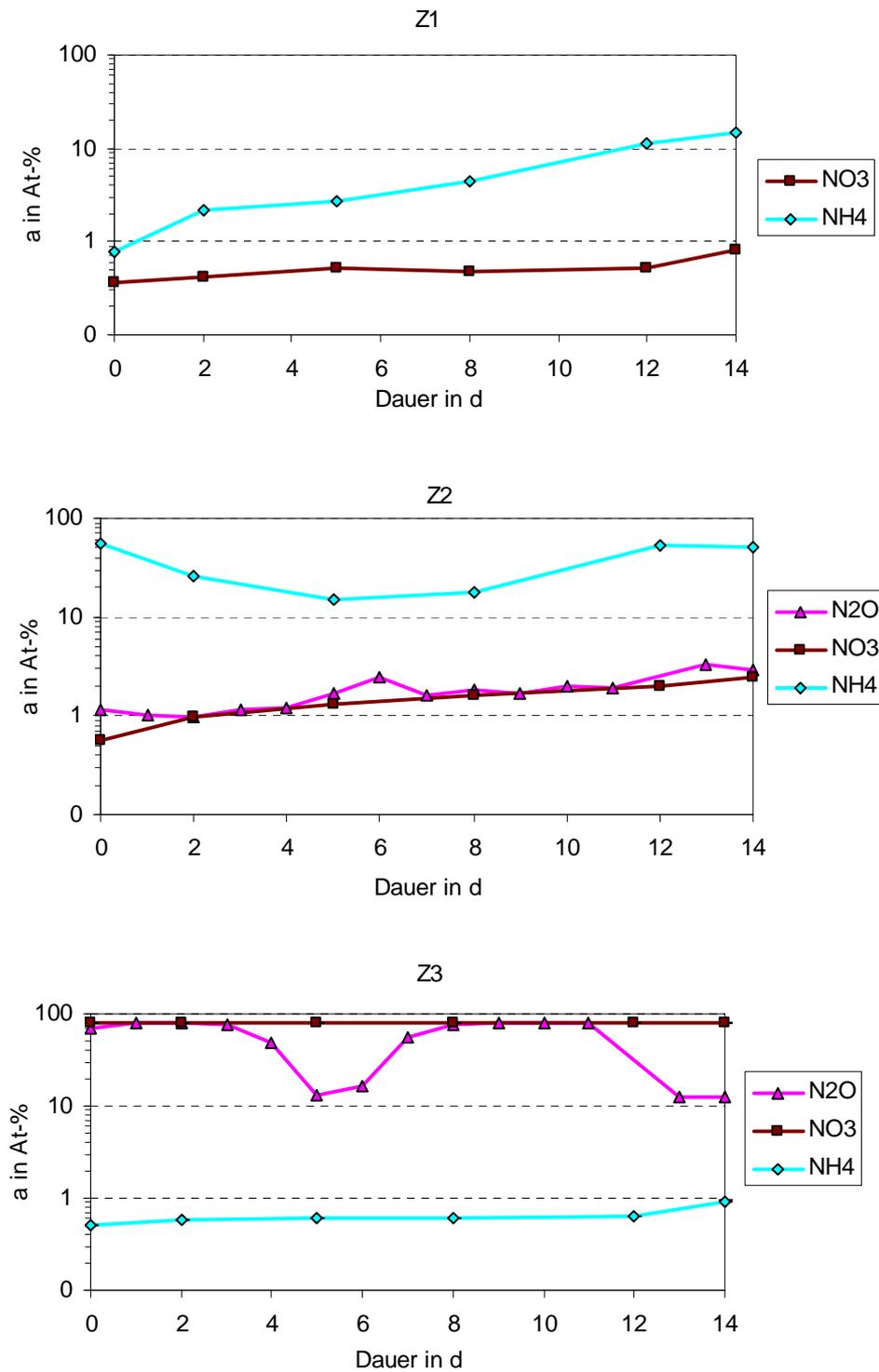


Abbildung 8: Übersicht über den mittlern zeitlichen Verlauf der  $^{15}\text{N}$ -Häufigkeiten des jeweiligen Pools im Zylinder Z1 bis Z3 in Versuch V1. Man beachte die logarithmische Einteilung der Ordinate.

Auch Zylinder 3 mit einem Nitratlabel von ca. 80 At-% bestätigt diese Vermutung, da das Label des  $\text{N}_2\text{O}$  teilweise fast genauso so hoch ist wie das des Nitrats. Die vier niedrigen Werte der Atomhäufigkeiten des  $\text{N}_2\text{O}$ -Pools (Tag 4 bis 7) resultieren aus den geringen absoluten Gasemissionsmengen zu dieser Zeit. Eine Bestimmung der Atomhäufigkeit ist daher nur stark fehlerbehaftet möglich (siehe auch Abbildung 7b). Über den gesamten Zeitraum wird der Nitratpool nur geringfügig um 2 At-% verdünnt. Der geringe Anstieg im Label des Ammoniumpools könnte dadurch erklärt werden, dass Mikroorganismen, die  $^{15}\text{N}$  eingebaut haben, nach dem Absterben wieder mineralisiert wurden. Ein Prozess der Nitratammonifikation wird unter den herrschenden Bedingungen als sehr unwahrscheinlich angesehen.

### 3.3.3 $^{15}\text{N}$ -Wiederfindungsraten

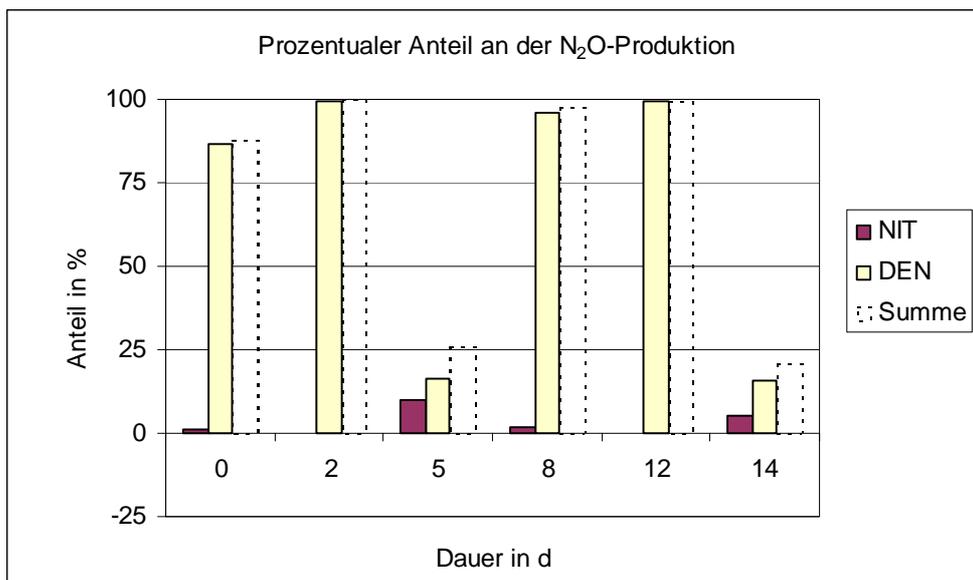
Die  $^{15}\text{N}$ -Wiederfindungsrate von Ammonium bewegt sich innerhalb eines Schwankungsbereichs von 6,6% bis 20,3% und liegt im Mittel bei 16,5% des zugegebenen  $^{15}\text{N}$ -Ammoniumstickstoffs (Tabelle 11). Die Wiederfindungsrate des  $^{15}\text{N}$ -Nitratstickstoffs liegt maximal bei 89,3% und minimal bei 48,4%. Durchschnittlich wurden etwa 2/3 des zugegebenen  $^{15}\text{N}$ -Nitratstickstoffs wieder gefunden.

**Tabelle 10: Wiederfindungsraten des  $^{15}\text{N}$ - Ammoniums (Z2) und des  $^{15}\text{N}$ -Nitrats (Z3) in der Bodenlösung des Versuchs V1.**

Dauer in Tagen	$^{15}\text{N}$ -Wiederfindungsrate in %	
	$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-$
0	6,60	48,74
2	19,01	68,97
5	15,73	67,05
8	17,60	61,31
12	20,29	62,43
14	19,87	89,29
MW	16,52	66,30

### 3.3.4 Beteiligte Prozesse und deren relative Anteile an der Gasemission

Aufgrund fehlender Messwerte der Gasemission aus Z1 kann in diesem Versuch nur ein Gleichungssystem mit 2 Unbekannten aufgestellt werden. Eine Trennung von autotropher und heterotropher Nitrifikation ist folglich nicht mehr möglich. Die Darstellung in Abbildung 9 bezieht sich daher nur auf die Nitrifikation (NIT) und die Denitrifikation (DEN) und die Summe der beiden Prozesse.



**Abbildung 9: Prozentualer Anteil der Nitrifikation und der Denitrifikation an der N<sub>2</sub>O-Emission in Versuch V1.**

Wie schon unter Punkt 3.3.2 vermutet, stammt das emittierte N<sub>2</sub>O fast ausschließlich aus der Denitrifikation. Der auffällige Rückgang am fünften und 14. Tag des Versuchs lässt sich mit den erwähnten geringen Emissionsraten erklären, die keine vernünftige Ermittlung der Atomhäufigkeiten zuließen. Da diese jedoch in das zugrunde liegende Gleichungssystem eingingen, wurden die Anteile falsch berechnet. Theoretisch sollte der Anteil der Denitrifikation ähnlich hoch sein wie zu den anderen Zeitpunkten. Ein Trend ist nicht auszumachen. Ein nennenswerter Anteil der Nitrifikation ist nicht zu erkennen.

### 3.3.5 Bruttonitrifikationsrate

Das in Abbildung 10 auf der x-Achse aufgetragene Intervall beschreibt den der Berechnung zugrunde liegenden Zeitraum. Eine positive Bruttonitrifikationsrate konnte erst ab dem zweiten Versuchstag bestimmt werden. Sie sank dann rasch von 56,5  $\mu\text{gN}/(\text{kg}\cdot\text{d})$  über 25,3  $\mu\text{gN}/(\text{kg}\cdot\text{d})$  auf einen Wert von 17,0  $\mu\text{gN}/(\text{kg}\cdot\text{d})$  ab. Innerhalb der letzten drei Tage bewegte sie sich wieder auf einem verhältnismäßig hohen Niveau von 71,5  $\mu\text{gN}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ . Die negative Rate resultiert aus Fehlern bei der Messung und kann nicht interpretiert werden.

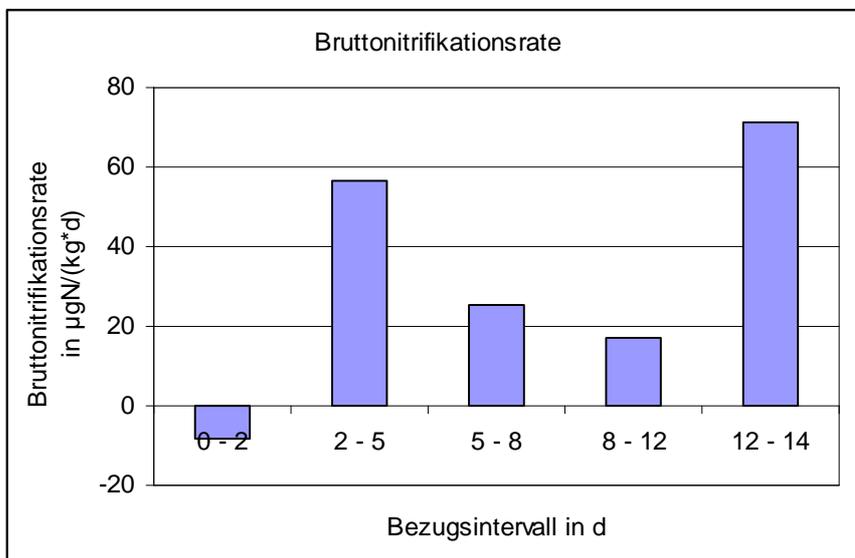


Abbildung 10: Bruttonitrifikationsraten unter hoher Verdichtung und niedrigem pH-Wert in Versuch V1.

### **3.4 Versuch 2 – Messung unter niedriger Verdichtung und bei niedrigem pH-Wert**

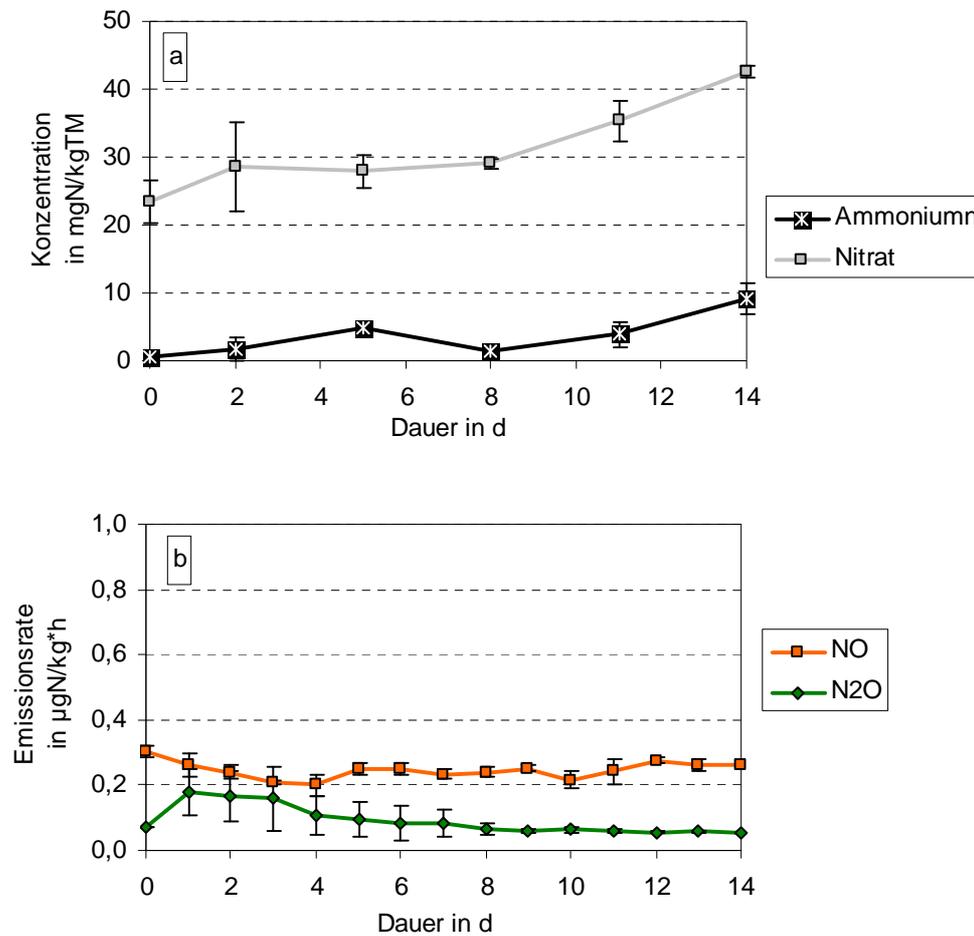
In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse des zweiten Versuchs unter dem Gesichtspunkt eines gleich bleibend tiefen pH-Werts und einer verringerten Lagerungsdichte von  $0,8 \text{ g/cm}^3$  dargestellt. Die Bezeichnung Z1 bis Z3 entsprechend der markierten Stickstoffkomponente wird beibehalten.

#### **3.4.1 Konzentrationen der Stickstoffpools und Emissionsraten der Gase**

Die Bildung der Mittelwerte und der Standardabweichung erfolgte wie in V1 (siehe 3.3.1). In diesem Versuch konnte am 14. Tag keine Bodenlösung mehr gewonnen werden. Die Endwerte des Versuchs wurden durch eine entsprechende Verrechnung der Bodenextraktionswerte gewonnen.

Wie man aus Abbildung 11a erkennt, steigt die Nitratkonzentration von etwa  $24 \text{ mgN/kgTM}$  auf ca.  $43 \text{ mgN/kgTM}$  an. Die Ammoniumkonzentration zeigt nicht so einen eindeutigen Trend. Sie liegt generell auf geringem Niveau und scheint trotz der Unsicherheit des letzten Wertes geringfügig anzusteigen.

Die Standardabweichungen sind bei beiden Stickstoffkomponenten absolut betrachtet klein. Betrachtet man jedoch die ohnehin schon geringe Ammoniumkonzentration, bedeutet dies, dass die relative Standardabweichung sehr groß werden kann. Im Mittel betrug sie ca. 47%. Das lag zum einen an den tatsächlich vorhandenen Unterschieden der drei Parallelen und ist zum anderen messtechnisch bedingt, da die gemessenen Konzentrationen schon in den Bereich der Bestimmungsgrenze ragen. Die Nitratkonzentration wies hingegen eine mittlere relative Standardabweichung kleiner 10% auf.



**Abbildung 11: Gemittelter zeitlicher Verlauf der  $\text{NH}_4^+$  - und  $\text{NO}_3^-$ -Konzentration (a) und der Emissionsraten der gemessenen Stickstoffgase (b) mit Standardabweichung in Versuch V2.**

Die NO-Emissionsrate sinkt innerhalb der ersten 5 Tage von ca. 0,3 auf 0,2  $\mu\text{gN/kg}^*\text{h}$  ab und streut bis zum Ende des Versuchs eng um einen Wert von 0,25  $\mu\text{gN/kg}^*\text{h}$ . Die  $\text{N}_2\text{O}$ -Emissionsrate steigt zunächst sprunghaft von 0,07 auf 0,18  $\mu\text{gN/kg}^*\text{h}$  an und sinkt bis zum Erreichen eines Endwertes von 0,06  $\mu\text{gN/kg}^*\text{h}$  langsam wieder ab.

Die Vergleichbarkeit der drei Parallelen ist aufgrund der geringen Standardabweichungen als sehr gut zu bezeichnen. Lediglich im ersten Drittel des Versuchs sind nennenswerte Unterschiede von Zylinder zu Zylinder zu erkennen.

### 3.4.2 $^{15}\text{N}$ -Häufigkeiten der betrachteten Stickstoffpools

Bedingt durch die geringen Ammoniumkonzentrationen (Abbildung 11a), war es in diesem Versuch nicht möglich, zu allen Zeitpunkten die dazugehörige  $^{15}\text{N}$ -Atomhäufigkeit zu bestimmen. (Abbildung 12) Statt sechs Messwerten konnten hier nur vier bzw. fünf Messwerte erhoben werden, und diese z.T. nur als Einzelwerte. Die entstehende Unstetigkeit wurde unter Voraussetzung eines linearen Trends zwischen zwei benachbarten Messpunkten verbunden (gestrichelte Linie).

Im Z1 steigt das Ammoniumlabel von ca. 1,7 At-% auf knapp 16 At-% an, und bleibt bis zum Ende des Versuchs nahezu unverändert auf diesem Niveau. Auch in den Nitratpool wird markierter Stickstoff eingetragen. Das  $^{15}\text{NO}_3^-$ -Label steigt jedoch nur von 0,4 At-% auf 2,1 At-% an. Betrachtet man die ersten fünf Tage, fällt auf, dass die Atomhäufigkeit des emittierten NO über der des  $\text{NH}_4^+$  liegt. Daraus folgt, dass es direkt aus dem markierten  $^{15}\text{N}_{\text{org}}$ -Pool stammt und während der heterotrophen Nitrifikation gebildet wurde.

In Z2 liegt der markierte Ammoniumpool recht konstant bei ca. 35 At-%. Eine Verdünnung ist nicht zu erkennen. Abgesehen von einer kleinen Schwankungsbreite von  $17,9 \pm 2,5$  At-% ändert sich auch die  $^{15}\text{NO}$ -Atomhäufigkeit während dieses Versuchs nicht. Die  $^{15}\text{N}_2\text{O}$ -Atomhäufigkeit steigt in den ersten sechs Tagen von etwa 5,5 At-% auf ca. 10 At-% an, und liegt in der verbleibenden Zeit bei ca. 7 At-%. Durch den Eintrag von  $^{15}\text{N}$ -markierten Ammonium während der autotrophen Nitrifikation steigt die Atomhäufigkeit des Nitratpools von natürlicher Häufigkeit auf 5,5 At-% an.

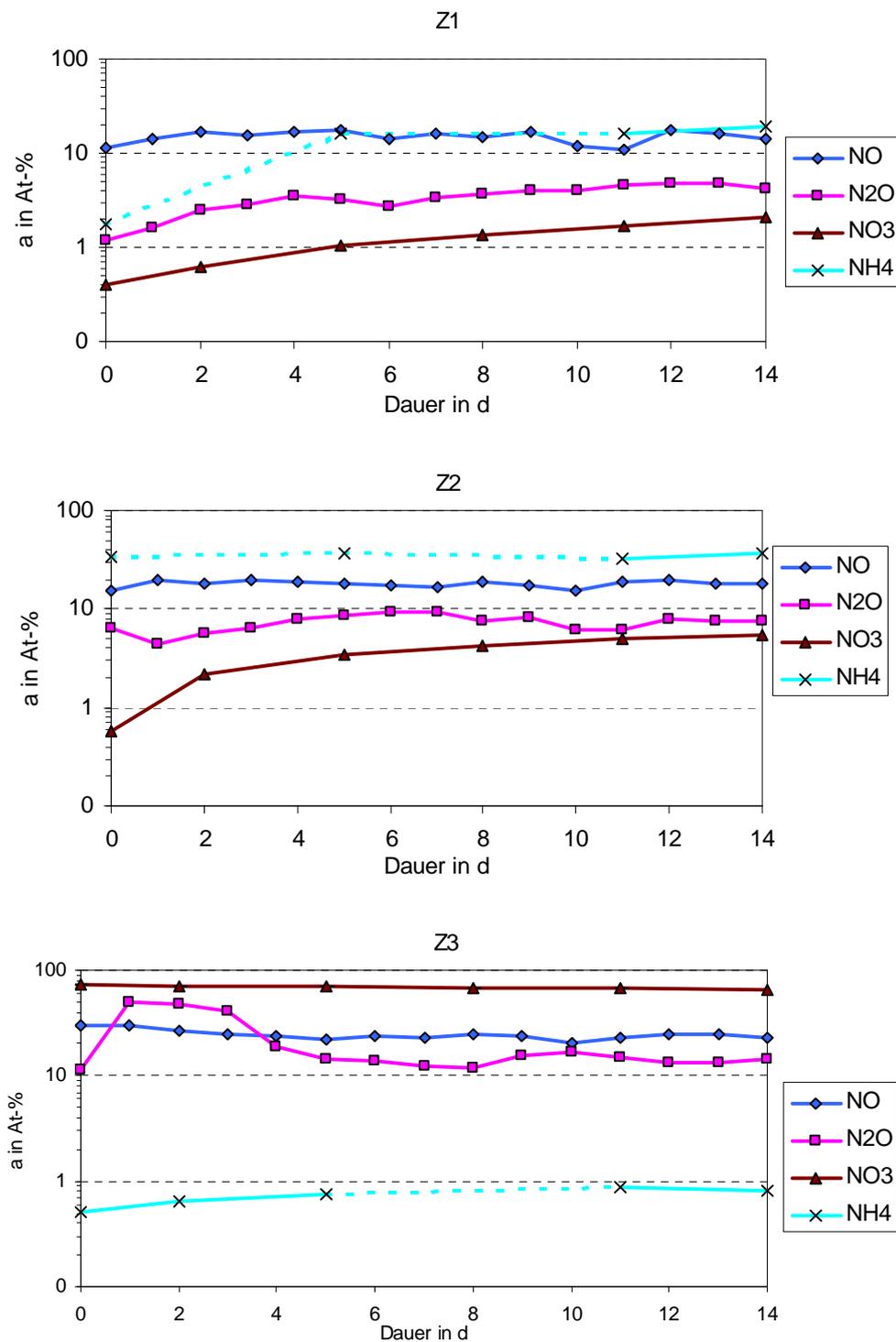


Abbildung 12: Übersicht über den mittlern zeitlichen Verlauf der  $^{15}\text{N}$ -Häufigkeiten des jeweiligen Pools im Zylinder Z1 bis Z3 in Versuch V2. Man beachte die logarithmische Einteilung der Ordinate. Erklärung der gestrichelten Abschnitte im Text.

Im mit  $^{15}\text{N}$ -Nitrat gelabelten Zylinder Z3 beträgt die  $^{15}\text{NO}_3^-$ -Atomhäufigkeit zu Beginn rund 73 At-%. Sie sinkt durch den Eintrag ungelabelten Stickstoffs auf einen Wert von etwa 66 At-% gegen Ende des Experiments ab. Die  $^{15}\text{NO}$ -Atomhäufigkeit über den betrachteten Zeitraum sinkt ebenfalls leicht ab. Im Gegensatz dazu steht ein plötzliches Ansteigen der Atomhäufigkeit des  $\text{N}_2\text{O}$  von 11,5 At-% auf fast 50 At% innerhalb des ersten Versuchstages. Als Ursache kommt der sogenannte Düngeneffekt in Betracht. Durch die Zugabe von Nitrat werden die Enzymsysteme der Mikroorganismen stimuliert. Die Emissionsraten steigen kurzfristig an, und gehen dann wieder auf das Ausgangsniveau zurück (siehe Abbildung 9b). Da  $\text{N}_2\text{O}$  sowohl nitrifikatorisch als auch denitrifikatorisch gebildet werden kann, bedeutet dies, dass sich bei einem  $^{15}\text{NO}_3^-$ -Label und einer gleich bleibenden Nitrifikationsrate die  $^{15}\text{N}_2\text{O}$ -Häufigkeit erhöht.

### 3.4.3 $^{15}\text{N}$ -Wiederfindungsraten

Die teilweise fehlenden Werte der  $^{15}\text{N}$ -Atomhäufigkeit des Ammoniums wurden durch die gebildeten Mittelwerte der zwei benachbarten Daten ersetzt und zur Berechnung der  $^{15}\text{N}$ -Wiederfindungsrate genutzt. In Tabelle 12 sind die entsprechenden Werte mit \*) gekennzeichnet.

**Tabelle 11: Wiederfindungsraten des  $^{15}\text{N}$ - Ammoniums (Z2) und des  $^{15}\text{N}$ -Nitrats (Z3) in der Bodenlösung des Versuchs V2. Erklärung der Werte mit \*) sowie #) siehe Text.**

Dauer in Tagen	$^{15}\text{N}$ -Wiederfindungsrate in %	
	$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-$
0	1,13	80,27
2	3,28*	63,35
5	9,38	71,92
8	8,47*	79,57
11	15,75	87,99
14	25,74	110,77#
MW	10,63	76,62

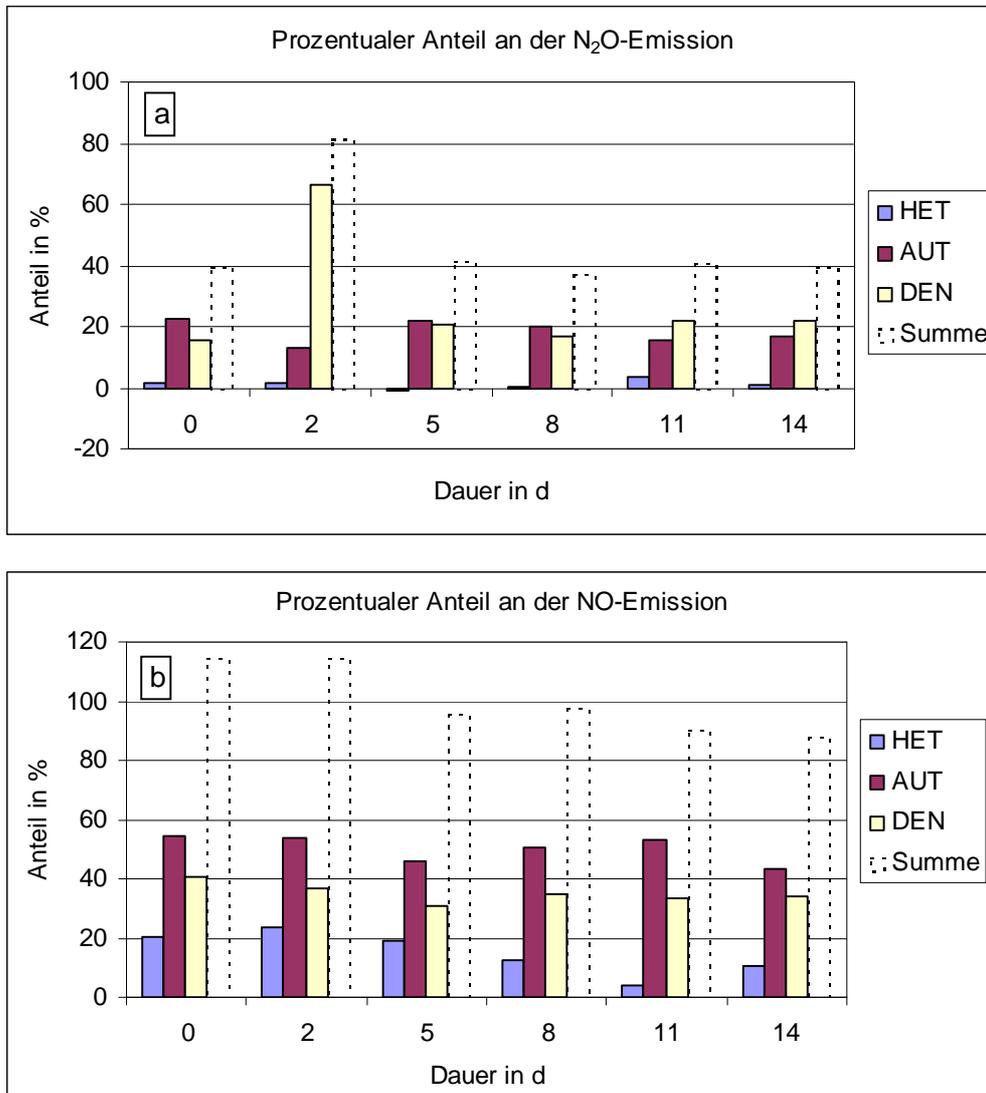
Die  $^{15}\text{N}$ -Wiederfindungsrate von Ammonium bewegt sich innerhalb eines Schwankungsbereichs von 1,1% bis 25,7% und liegt im Mittel bei 10,6% des zugegebenen  $^{15}\text{N}$ -Ammoniumstickstoffs (Tabelle 12). Die Wiederfindungsrate des  $^{15}\text{N}$ -Nitratstickstoffs weist am 14. Tag eine Höhe von 110,77% auf. Da aber nicht mehr  $^{15}\text{N}$  wieder gefunden werden kann, als zugegeben wurde, ist dieser Wert als falsch einzustufen. Die Ursache liegt in der Überschätzung der Nitratkonzentration durch eine verhältnismäßig hohe Verdunstung bei geringen Probenmengen. In die Mittelwertbildung ging dieser Wert nicht ein. Die übrigen Werte bewegen sich zwischen 63,4% und 88%. Durchschnittlich wurden etwa 3/4 des zugegebenen  $^{15}\text{N}$ -Nitratstickstoffs wieder gefunden.

#### **3.4.4 Beteiligte Prozesse und deren relative Anteile an der Gasemission**

Um das lineare Gleichungssystem lösen zu können, wurden fehlende Werte der  $^{15}\text{NH}_4^+$ -Atomhäufigkeiten, wie in Kapitel 3.4.4 beschreiben, interpoliert. Dieses Vorgehen, und die bereits angesprochenen Messunsicherheiten machen die Interpretation eines Trends wenig sinnvoll. Bis auf eine Ausnahme soll daher darauf verzichtet werden.

Abbildung 13a zeigt den Anteil der einzelnen Prozesse an der  $\text{N}_2\text{O}$ -Emission. Wie man sieht, trägt die heterotrophe Nitrifikation mit maximal 3,5% nur einen sehr kleinen Teil zur  $\text{N}_2\text{O}$ -Emission bei. Der Anteil der autotrophen Nitrifikation liegt durchschnittlich bei 18,4 Prozent mit einem Maximum von 22,66% am ersten und einem Minimum von 13,25% am zweiten Tag. Die Denitrifikation zeigt sich am zweiten Tag für über 65% des emittierten  $\text{N}_2\text{O}$  verantwortlich. Scheinbar ziehen die Denitrifikanten aus dem zugegebenen Nitrat den größten Nutzen. Begünstigend kommt hinzu, dass am zweiten Tag der Wassergehalt im System noch verhältnismäßig hoch ist und somit gute Bedingungen bezüglich der Denitrifikation herrschen. An allen anderen Tagen beträgt der Anteil der Denitrifikation an der  $\text{N}_2\text{O}$ -Emission 19,3% und ist damit ähnlich hoch wie der Anteil der autotrophen Nitrifikation. Interpretationsschwierigkeiten bereitet die Summe der drei Prozesse. Bis auf den zweiten Tag lassen sich lediglich

ca. 40% der  $N_2O$ -Emissionen erklären. Obwohl nicht angenommen wurde, dass nur die betrachteten drei Prozesse an der  $N_2O$ -Emission beteiligt sind, ist dies überraschend wenig.



**Abbildung 13: Prozentualer Anteil der heterotrophen (HET) und autotrophen (AUT) Nitrifikation als auch der Denitrifikation (DEN) an der  $N_2O$ -Emission (a) und NO-Emission (b) in Versuch V2.**

Den durchschnittlich größten Anteil an der NO-Emission hat die autotrophe Nitrifikation mit rund 50%, gefolgt von der Denitrifikation mit etwa 35% Anteil. Der heterotrophen Nitrifikation kommt mit gemittelten 15% ein recht großer Anteil an der

NO-Emission zu. Lässt man die beiden nicht so aussagekräftigen Start- und Endwerte außer Betracht, ist ab dem zweiten bis zum 11. Tag ein absteigender Trend von ca. 24% auf 4% erkennbar. Die aufsummierten Anteile der drei Prozesse erklären im Mittel 100% des emittierten NO.

### 3.4.5 Bruttonitrifikationsrate

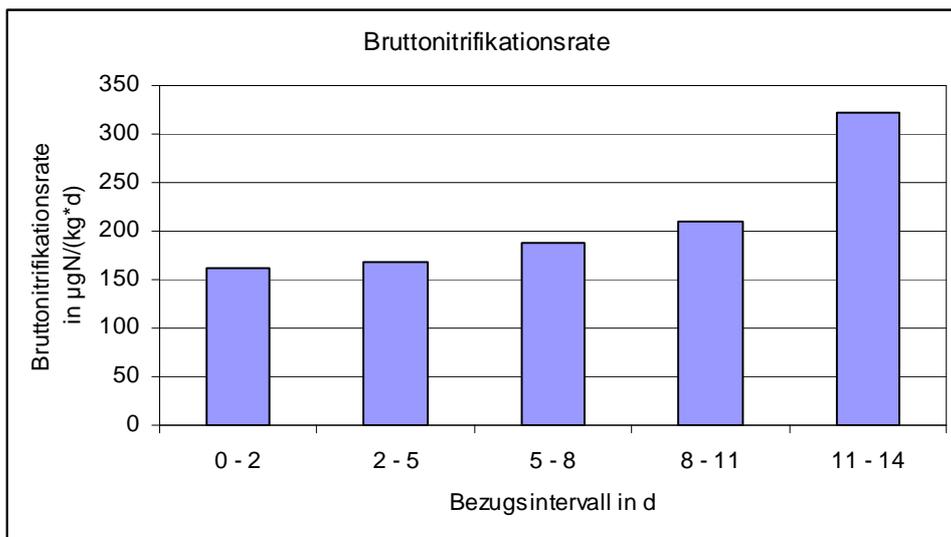


Abbildung 14: Bruttonitrifikationsraten bei niedriger Verdichtung und niedrigem pH-Wert in Versuch V2.

Die in Abbildung 14 dargestellten Bruttonitrifikationsraten steigen über den gesamten Zeitraum an. Ausgehend von einem Wert von ca. 162 µgN/(kg\*d) zu Beginn des Versuchs verdoppelt sich die Bruttonitrifikation auf etwa 322 µgN/(kg\*d) gegen Ende des Versuchs.

### 3.5 Versuch 3 – Messung unter niedriger Verdichtung und bei hohem pH-Wert

Im dritten Versuch wurde der pH-Wert durch Zugabe von CaCO<sub>3</sub> auf 6,3 angehoben. Die geringe Bodenverdichtung und die Bezeichnung Z1 bis Z3 entsprechend der markierten Stickstoffkomponente wurden beibehalten.

### 3.5.1 Konzentrationen der Stickstoffpools und Emissionsraten der Gase

In Versuch V3 war es möglich, an allen sechs Zeitpunkten die Ammonium- und Nitratkonzentration direkt aus der abgezogenen Bodenlösung zu bestimmen. Die Bildung von Korrekturfaktoren war nicht erforderlich.

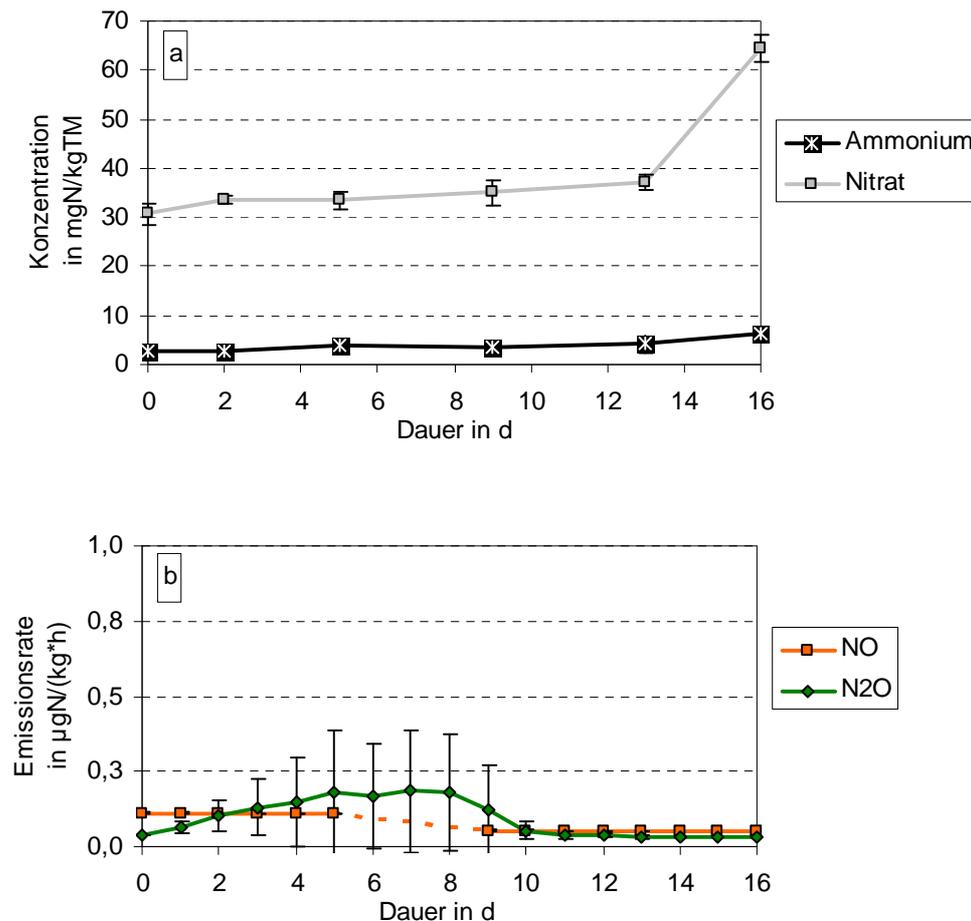


Abbildung 15: Gemittelter zeitlicher Verlauf der  $\text{NH}_4^+$  - und  $\text{NO}_3^-$ -Konzentration (a) und der Emissionsraten der gemessenen Stickstoffgase (b) mit Standardabweichung ( $n = 3$ ) in Versuch V3.

Die in Abbildung 15a dargestellte Kurve der Ammoniumkonzentration liegt auf einem sehr niedrigen Niveau und weist einen Anstieg von 2,97 mgN/(kg\*h) auf 6,14 mgN/(kg\*h) auf. Die Kurve der Nitratkonzentration zeigt von Tag 0 bis Tag 13 einen geringen Anstieg von 30,79 mgN/(kg\*h) auf 37,33 mgN/(kg\*h). Danach steigt sie bis

zum Tag 16 sehr steil an. Dieser starke Anstieg, der fast eine Verdopplung im Vergleich zum vorherigen Wert darstellt, resultiert aus der Überschätzung des letzten Messwertes wie es unter Punkt 2.6.2 beschrieben wurde. Die mittleren relativen Standardabweichungen der beiden Messreihen betragen im Nitrat sehr geringe 5% und im Ammonium 24,1%. Bezüglich letzterer ist dieser Wert dennoch als gut zu bezeichnen, da geringe Konzentrationen die Güte der Messung negativ beeinflussen und darüber hinaus echte Unterschiede zwischen den drei Zylindern bestehen.

Für die die Unstetigkeit in der Kurve der NO-Emission in Abbildung 15b sind messtechnische Schwierigkeiten verantwortlich. Da die Peaks innerhalb der ersten fünf Tage sehr klein waren, wurde nach Überwindung der Technikprobleme die Akkumulationszeit auf 2 h angehoben. Dieses Vorgehen bereitet bei der Interpretation des NO-Verlaufs Probleme. Liegt die Emissionsrate vor der Lücke zunächst relativ konstant bei  $0,11 \mu\text{gN}/(\text{kg}\cdot\text{h})$ , beträgt sie nach der Lücke  $0,054 \mu\text{gN}/(\text{kg}\cdot\text{h})$  mit ebenfalls hoher Konstanz. Ein Umrechnungsfehler, der mit einem vermuteten Faktor von 0,5 bzw. 2 eingehen würde, kann ausgeschlossen werden.

### 3.5.2 $^{15}\text{N}$ -Häufigkeiten der betrachteten Stickstoffpools

Der Verlauf der Atomhäufigkeiten der betrachteten Pools ist in Abbildung 16 dargestellt. Die  $\text{N}_2\text{O}$ -Atomhäufigkeiten in Z1 und Z2 zu Beginn des Versuchs konnten nicht gemessen werden. Bedingt durch die extrem niedrigen Emissionsraten erwies sich auch die Atomhäufigkeit des NO als teilweise nicht bestimmbar. Diese Lücke wurde durch lineare Interpolation geschlossen (gestrichelte Linien).

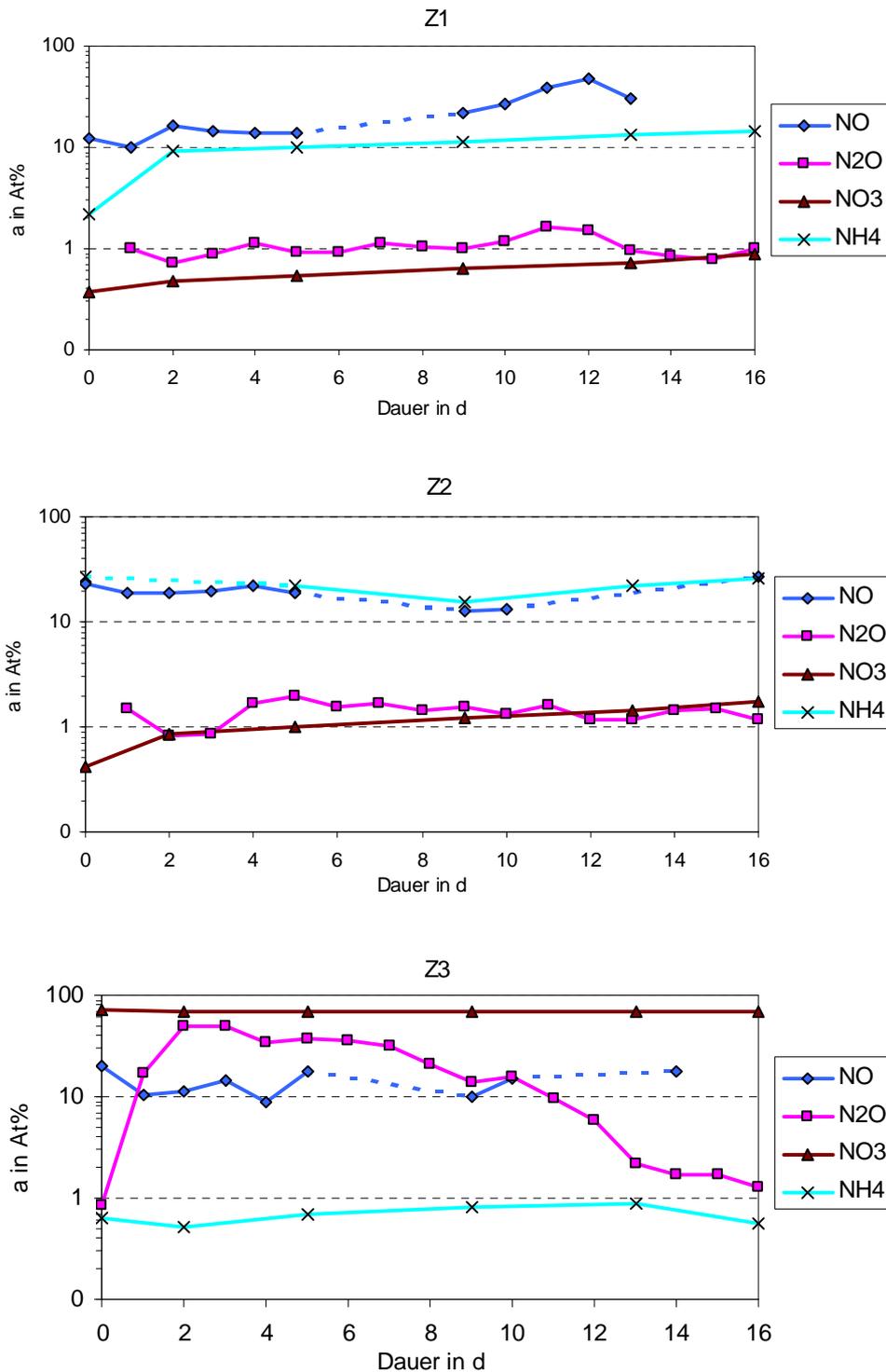


Abbildung 16: Übersicht über den mittlern zeitlichen Verlauf der  $^{15}\text{N}$ -Häufigkeiten des jeweiligen Pools im Zylinder Z1 bis Z3 in Versuch V3. Erklärung der gestrichelten Linien im Text.

Die Atomhäufigkeit von Ammonium und Nitrat im mit  $^{15}\text{N}_{\text{org}}$  gelabelten Zylinder Z1 zeigt den zu erwartenden Verlauf. Die Atomhäufigkeit im Ammoniumpool steigt von rund 2 At-% auf etwa 16 At-% an und auch im Nitratpool ist eine, wenn auch viel geringere Anreicherung mit  $^{15}\text{N}$ -Stickstoff von 0,372 At-% auf 0,867 At-% zu verzeichnen. Das die heterotrophe Nitrifikation einen Anteil an der  $\text{NO}$ -Emission hat erkennt man an dessen hohen Label von bis zu 46 At-% welches über dem des Ammoniumpools liegt. Die Atomhäufigkeit des  $\text{N}_2\text{O}$  bewegt sich im Mittel um 1 At-% und zeigt keinen Trend.

Im Z2 sinkt die Atomhäufigkeit des  $^{15}\text{NH}_4^+$ -Labels zunächst von ca. 26 At-% auf ca. 15 At-% ab, um anschließend wieder auf den ursprünglichen Wert anzusteigen. Die  $^{15}\text{NO}$ -Atomhäufigkeit folgt diesem Trend wobei sie bis auf den letzten Messwert stets 3 bis 5 At-% niedriger liegt. Die  $^{15}\text{N}$ -Nitrathäufigkeit steigt gleichzeitig mit der  $^{15}\text{N}_2\text{O}$ -Häufigkeit leicht an, was auf eine denitrifikatorische  $\text{N}_2\text{O}$ -Produktion schließen lässt.

In Zylinder Z3 sinkt das hohe  $^{15}\text{N}$ -Nitratlabel von anfangs 70,6 At-% auf 68,4 At-% ab. Der  $^{15}\text{NO}$ -Pool streut sehr stark und ist durchgehend mit 10 At% bis 20 At-% markiert. Die  $^{15}\text{NH}_4^+$ -Atomhäufigkeit zeigt nur einen vernachlässigbar geringen Anstieg von 0,3 At-%. Die  $\text{N}_2\text{O}$ -Atomhäufigkeit hingegen steigt innerhalb der ersten zwei Tage von etwa 1 At-% auf 50 At-% an und sinkt während der verbleibenden 14 Tage wieder auf dieses Niveau ab. Es ist sehr wahrscheinlich, dass dieses Verhalten mit der verlängerten Akkumulationszeit von 2 h zusammen hängt. Wahrscheinlich gelangt durch nicht auszuschließende Undichtigkeiten eine größere Menge an Luft ins System, welche die Atomhäufigkeit des  $\text{N}_2\text{O}$  stark verringern kann. Dieser Effekt tritt umso deutlicher in Erscheinung, je kleiner die Emissionsraten sind.

### 3.5.3 $^{15}\text{N}$ -Wiederfindungsraten

In Tabelle 13 sind die  $^{15}\text{N}$ -Wiederfindungsraten von Ammonium und Nitrat zu den entsprechenden Zeitpunkten aufgeführt. Mit <sup>\*</sup>) gekennzeichnete Werte wurden durch die gebildeten Mittelwerte der zwei benachbarten Daten ersetzt. Werte mit <sup>#)</sup> wurden bei der Mittelwertbildung über die Dauer des Versuchs nicht berücksichtigt.

**Tabelle 12:** Wiederfindungsraten des  $^{15}\text{N}$ - Ammoniums (Z2) und des  $^{15}\text{N}$ -Nitrats (Z3) in der Bodenlösung des Versuchs V3. Erklärung der Werte mit <sup>\*</sup>) sowie <sup>#)</sup> siehe Text.

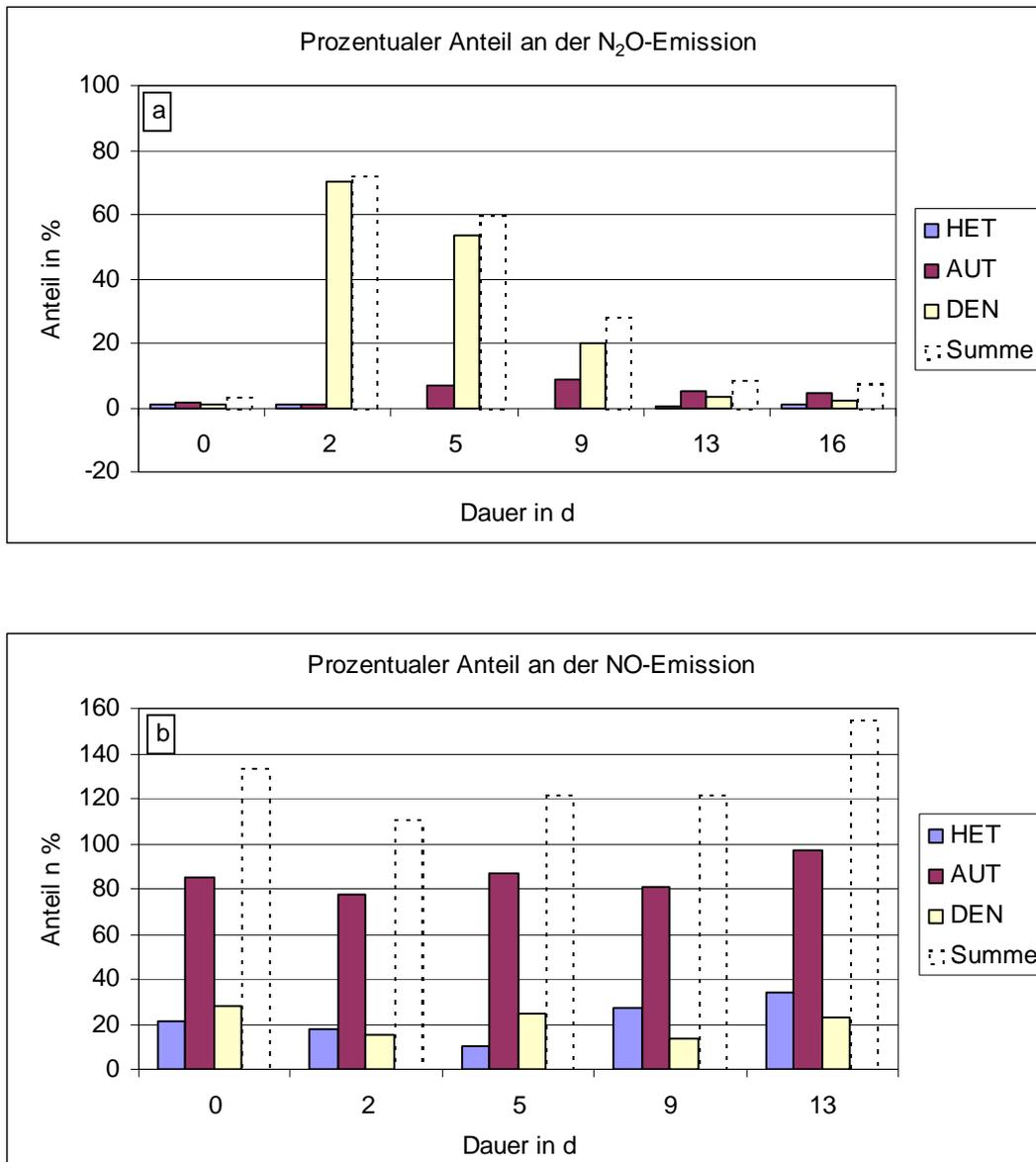
Dauer in Tagen	$^{15}\text{N}$ -Wiederfindungsrate in %	
	$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-$
0	2,85	94,84
2	3,05 <sup>*</sup>	93,57
5	4,35	90,65
9	2,75	106,69 <sup>#</sup>
13	6,98	100,69 <sup>#</sup>
16	10,76	187,45 <sup>#</sup>
MW	5,12	93,02

Wie man sieht, lagen die Wiederfindungsraten des  $^{15}\text{N}$ -Ammoniums bei teilweise sehr niedrigen 2,8%. Im Mittel lagen sie bei 5,1%. Im Gegensatz dazu stehen die hohen WFR des  $^{15}\text{N}$ -Nitrat markierten Versuchs. Hier wurden durchschnittlich 93% des zugegebenen  $^{15}\text{N}$ -markierten Stickstoffs wieder gefunden. Alle Werte größer 100% sind bezüglich der WFR nicht interpretierbar. Der sehr hohe Wert von 187,5% am 16 Tag des Versuches verdeutlicht, wie stark sich die Überschätzung der Nitratkonzentration auswirken kann.

### 3.5.4 Beteiligte Prozesse und deren relative Anteile an der Gasemission

Fehlende Werte, die zum Lösen des linearen Gleichungssystems nötig waren, wurden wie in Kapitel 3.4.4 beschreiben ersetzt. Die Anteile an der NO-Emission am 16. Tag des Versuchs wurden nicht berechnet, da die  $^{15}\text{NO}$ -Atomhäufigkeiten in Z1 und Z3 nicht gemessen werden konnte. Weiterhin wurde für die Startwerte der

$^{15}\text{N}$ -Ammoniumhäufigkeiten in Z1 und Z2 von natürlicher Häufigkeit mit 0,366 At-% ausgegangen.



**Abbildung 17: Prozentualer Anteil der heterotrophen (HET) und autotrophen (AUT) Nitrifikation und der Denitrifikation (DEN) an der  $\text{N}_2\text{O}$ -Emission (a) und NO-Emission (b) in Versuch V3.**

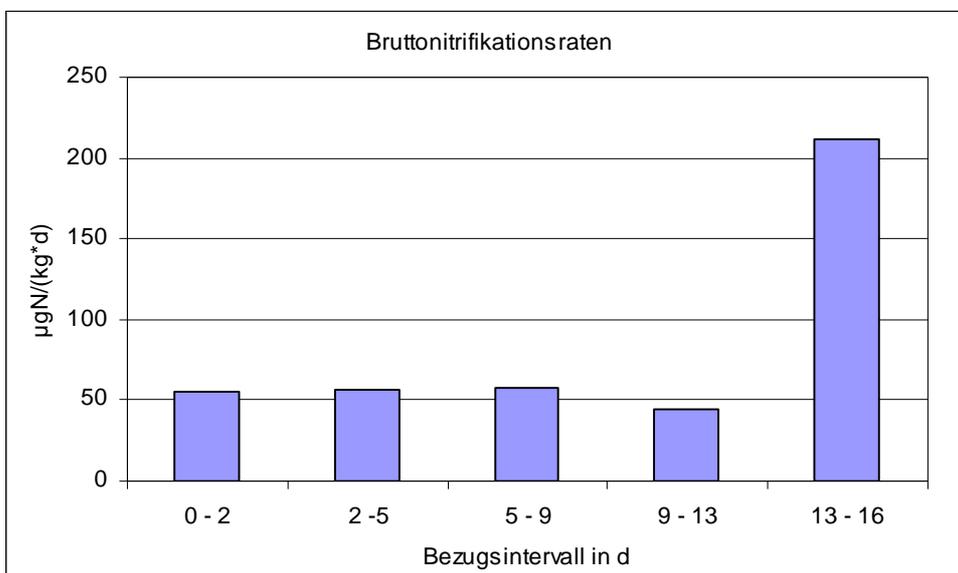
In Abbildung 17a erkennt man einen sprunghaften Anstieg der Denitrifikation auf einen Anteil von über 70% des emittierten  $\text{N}_2\text{O}$ . Am den nachfolgenden Tagen 5 und

9 sinkt dieser Anteil auf etwa 50% bzw. 20% ab. Dieses Ergebnis spiegelt die schon angesprochene Verdünnung des emittierten, bodenbürtigen  $N_2O$  durch atmosphärisches  $N_2O$  wieder. Dadurch ist auch die Aussagekraft bezüglich des Anteils der anderen Teilprozesse sehr beschränkt.

Ein deutlich besseres Bild liefert Abbildung 17b, in welcher die prozentualen Anteile an der  $NO$ -Emission dargestellt sind. Durchschnittlich trägt die autotrophe Nitrifikation zu über 80% der  $NO$ -Emission bei. Der mittlere Anteil der heterotrophen Nitrifikation als auch Denitrifikation liegt jeweils bei etwas über 20% (HET: 22,3%, DEN: 20,8%). Aufsummiert erreichen die drei Prozesse einen Wert von ca. 128%. Das Übersteigen der praktisch möglichen Emission von 100% liegt in der Einbeziehung der drei Parallelen und zwischen diesen auftretenden Unterschieden in den Konzentrationen und  $^{15}N$ -Bestimmung. Auch Messungenauigkeiten, insbesondere bei kleinen Stickstoffmengen können diese Überschätzung begründen.

### 3.5.5 Bruttonitrifikationsrate

Die in Versuch V3 bestimmte Bruttonitrifikationsrate lag während der ersten vier betrachteten Zeiträume bei durchschnittlich  $53 \mu\text{gN}/(\text{kg}\cdot\text{h})$ . Im letzten Bezugsintervall beträgt die Bruttonitrifikationsrate  $211,4 \mu\text{gN}/(\text{kg}\cdot\text{h})$  und ist damit 4-mal höher als die übrigen Raten. Auch hier ist die starke Überschätzung der Nitratkonzentration als Ursache zu nennen (siehe auch Abbildung 15a)



**Abbildung 18:** Bruttonitrifikationsraten bei niedriger Verdichtung und hohem pH-Wert in Versuch V3.

## 4 Diskussion

Die Diskussion erfolgt mit Hinblick auf einen Vergleich der Ergebnisse aus den drei Versuchen. Der Fokus soll dabei auf der Auswirkung der veränderten Parameter auf die Gesamtgasemission, als auch auf der Veränderung des Verhältnisses der beteiligten Prozesse an der Emission liegen. Soweit es möglich ist, wird eine qualitative Abschätzung vorgenommen.

### 4.1 Vergleichbarkeit der Messwerte aus KCl-Extraktion und Bodenlösung

Im vorangegangenen Kapitel wurde bereits mehrfach auf die Unsicherheit der Konzentrationsmesswerte zu Beginn und am Ende der Versuche eingegangen. Ein kurzer Vergleich wie groß dieser Unterschied ausfällt, ist in Tabelle 14 aufgeführt.

**Tabelle 13: Vergleich der Konzentration von Ammonium- und Nitratstickstoff gemessen in der Bodenlösung (BL) und im KCl-Extrakt (KCl-Ex.) in mgN/kgTM; jeweils zu Beginn (Tag 0) und am Ende eines Versuchs (Tag 14 bzw. 16).**

Dauer in d	N-Spezies	Gegenstand der Analyse	V1	V2	V3
0	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]	BL		0,6	2,9
		KCl-Ex.	83,3	6,2	27,4
		KCl-Ex./BL	9,75	10,3	9,2
	[NO <sub>3</sub> ]	BL		23,6	30,8
		KCl-Ex.	25,3	32,9	73,3
		KCl-Ex./BL	1,9	1,4	2,4
14 bzw. 16	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]	BL	9,2		6,1
		KCl-Ex.	25,3	34,9	38,8
		KCl-Ex./BL	2,8	4,55	6,3
	[NO <sub>3</sub> ]	BL	32,4		64,6
		KCl-Ex.	21,2	28,8	45,0
		KCl-Ex./BL	0,7	0,7	0,7

Die Ammoniumkonzentration zeigt das zu erwartende Ergebnis. Die KCl-extrahierten Werte sind höher, als die der abgezogenen Bodenlösung. Zu Beginn der Messungen beträgt das KCl-Ex./BL-Verhältnis im Mittel 9,75 mgN/kgTM und sinkt gegen Ende

auf 4,55 mgN/kgTM ab. Die gebildeten Mittelwerte, in Tabelle 14 grau dargestellt, wurden verwendet, um eine Korrektur der KCl-extrahierten Werte vorzunehmen, falls die Konzentrationen in der Bodenlösung nicht direkt bestimmt werden konnten. Zum Zeitpunkt 0 beträgt die relative Standardabweichung der zur Mittelwertbildung herangezogenen Werte aus V2 und V3 ca. 8%. Das extrahierbare und das sich in der Bodenlösung befindliche Ammonium gehorchen offensichtlich einem relativ festem Verhältnis von 10:1, und die Korrektur der KCl-extrahierten Werte ist problemlos möglich.

Am Ende der Versuche ist das Verhältnis bezüglich  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{NO}_3^-$  im Vergleich zum Beginn kleiner und auch eine große Abweichung von Versuch zu Versuch ist erkennbar. Da die KCl-Extraktion eine sehr robuste Methode ist, liegt die Ursache in der Menge der abgezogenen Bodenlösung. Das am Ende der Versuche gewonnene Volumen bestand nur aus wenigen Tropfen, die durch die lange Verweilzeit und den Unterdruck in der Vakuumkammer bereits teilweise oder ganz eingetrocknet waren. Die Wassermenge musste also mehr oder weniger abgeschätzt werden. Sie wurde offensichtlich zu gering angesetzt, was eine hohe Konzentration und damit ein kleineres KCl-Ex./BL-Verhältnis nach sich zieht. Eine kleine Ungenauigkeit bei der Abschätzung der Wassermenge resultiert also in einem relativ großen Fehler bei der Berechnung der Konzentrationen. Eine Aufkonzentrierung der Bodenlösung durch unkontrolliertes Verdunsten des Bodenwassers in den Zylindern konnte ausgeschlossen werden (siehe dazu 3.2). Mit Blick auf diesen Zusammenhang ist die hohe Abweichung der Ammoniumkonzentration der Bodenlösung in V1 und V3 zu bewerten. Zusätzlich bedingt der niedrig pH-Wert in V1 durch Konkurrenz von  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{H}^+$ -Ionen um Sorptionsplätze eine höhere Ammoniumkonzentration in der Bodenlösung. Der gebildete Mittelwert von 4,55, der auch als Faktor zur Korrektur der Ammoniumkonzentration in V2 dient, besitzt durch den Einfluss der genannten Fehlerquellen eine relative Standardabweichung von 54%. Dennoch ist die Anwendung dieses Faktors sinnvoll, da so der Messwert in der gleichen Größenordnung wie die übrigen Werte liegt.

Auch das Nitrat als Anion wird entsprechend dem Doppelschicht-Modell nach Gouy und Stern (in SCHACHTSCHABEL et al. 1992) durch die KCl-Extraktion beeinflusst. Beträgt die Nitratkonzentration im KCl-Extrakt zum Zeitpunkt 0 im Mittel das 1,9-fache der Konzentration in der Bodenlösung, so sind es am Ende der Versuche nur noch 0,7 mal soviel. Daraus ergibt sich, dass zu Beginn der Messung fast ausschließlich der zugegebene  $\text{KNO}_3$ -Stickstoff in der Bodenlösung vorzufinden ist. Durch die KCl-Extraktion wird dann auch an Bodenpartikeln sorbiertes Nitrat freigesetzt und die Konzentration steigt an. Ob hierbei das  $\text{Cl}^-$ -Ion oder Wasser in seiner Eigenschaft als Lösungsmittel die treibende Kraft ist, kann nicht bewertet werden. Die relative Standardabweichung von ~ 35% der Versuche V2 und V3 resultiert aus den unterschiedlichen Bedingungen hinsichtlich pH-Wert als auch aus der statistischen Variation der Versuche untereinander und ist als gut zu bewerten.

Am letzten Versuchstag waren die Konzentrationen in der Bodenlösung höher als die im KCl-Extrakt. Ein solches Ergebnis ist theoretisch nicht zu erwarten, da im KCl-Extrakt auch immer die Bodenlösung mit analysiert wird. Somit sollte die gemessene Nitratkonzentration im KCl-Extrakt mindestens genauso hoch oder höher als die der Bodenlösung sein. Die vorliegenden Ergebnisse spiegeln also den methodischen Fehler bei der Abschätzung der abgezogenen Bodenwassermenge wieder. In diesem Fall kann man erkennen, dass sie um mindestens 30 % zu klein angenommen wurde, und folglich die Konzentration in der Bodenlösung auch mindestens 30 % zu hoch ist. Das Verhältnis KCl-Ex./BL beträgt sowohl im Versuch V1 als auch V3 konstant 0,7. Unter relativ trockenen Bedingungen haben der pH-Wert und die Lagerungsdichte offensichtlich keinen oder nur geringen Einfluss auf dieses Verhältnis, weshalb der Faktor zur Korrektur der Nitratkonzentration am Ende des Versuchs V2 verwendet werden konnte.

## 4.2 <sup>15</sup>N-Wiederfindungsraten.

Die <sup>15</sup>N-Wiederfindungsraten können in dieser Arbeit als ein Maß zur Bestimmung des nicht sorbierten, frei in der Bodenlösung verfügbaren Anteils an zugegebenen <sup>15</sup>N-Stickstoff dienen.

### *Ammonium*

Generell lassen sich die geringen Wiederfindungsraten des <sup>15</sup>N-Ammoniums von  $10 \pm 5\%$  zu einem Großteil mit der Festlegung in der organischen Substanz und an Tonmineralen erklären. Zudem wurde der mikrobiell aufgenommene und umgesetzte Anteil (Aufbau von Biomasse und Gasemissionen) nicht mit einbezogen. Auch KOWALENKO (1996) beobachtete, dass lediglich 26 - 75% des zugegebenen  $\text{NH}_4^+$  wieder gefunden wurden, und SCHNIER et al. (1984) sowie TONG et al. (2004) verzeichneten einen Rückgang auf unter 10% des zugegebenen <sup>15</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Allerdings ist der Vergleichbarkeit mit diesen Ergebnissen mehr als Orientierung gedacht, da ihnen eine andere Methode, andere Böden und ein anderer Zeitrahmen zugrunde liegen.

Die verhältnismäßig hohe WFR von 16 % in V1 spiegelt den Einfluss des niedrigen pH-Wertes (~3,6) wieder, bei dem die  $\text{NH}_4^+$ -Ionen mit den  $\text{H}^+$ -Ionen um die Austauschplätze konkurrieren. Dementsprechend resultiert die niedrige <sup>15</sup>N-WFR von ca. 5% in Versuch V3 aus dem hohen pH-Wert von 6,2, welcher sich hinsichtlich der für <sup>15</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup> verfügbaren Adsorptionsplätze positiv auswirkt (viel <sup>15</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup> kann gebunden werden). Die <sup>15</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-WFR in Versuch V2 lässt sich nicht so leicht erklären. Sie liegt mit ca. 10 % zwischen den Wiederfindungsraten aus V1 und V2. Ausgehend von einem gleich niedrigen pH-Wert wie in V1 sollte sie WFR ca. 5% größer sein. Es ist ein Einfluss der verringerten Lagerungsdichte denkbar, aber wahrscheinlicher ist, dass es sich hier um eine Abweichung handelt, die aus der Heterogenität zwischen den beiden Versuchen resultiert.

### *Nitrat*

Prinzipiell unterliegt Nitrat im Boden nicht so großen Adsorptionskräften wie Ammonium. Die  $^{15}\text{N}$ -Wiederfindungsraten des Nitrats sind daher viel höher und erreichen Werte zwischen 66% (V1) 76% (V2) und 93% (V3) des zugegebenen  $^{15}\text{NO}$ -Stickstoffs. Die Diskrepanz zwischen den Versuchen V1 und V2 lässt sich sehr gut mit dem pH-Wert erklären. Mit sinkendem pH-Wert, also steigender  $\text{H}^+$ -Konzentration, entstehen in zunehmendem Maße positive Ladungen an den Austauschplätzen, an denen nun Nitrat durch elektrostatische Kräfte adsorbiert werden kann. In Versuch V1 mit einem pH-Wert von  $\sim 3,6$  wird demzufolge eine große Menge Nitrat festgelegt und in V3 (pH  $\sim 6,2$ ) eine geringe Menge. In der Bodenlösung sind die Verhältnisse entsprechend umgekehrt. Auch bezüglich der  $^{15}\text{N}$ -Nitratwiederfindungsrate von 76% bereitet der Versuch V2 Interpretationsschwierigkeiten. Die  $^{15}\text{N}$ -WFR sollte gleich oder ähnlich groß wie die in V1 sein, da der pH-Wert nicht verändert wurde. Wie auch bei Ammonium stellt sowohl der Einfluss des veränderten wassergefüllten Porenvolumens eine mögliche Erklärung dar, als auch durch Heterogenität bedingte Ungleichheiten.

Vereinfacht kann man festhalten, dass die Änderung der Lagerungsdichte um  $0,2 \text{ g/cm}^3$  und die Änderung des pH-Wertes von 3,6 auf 6,2 eine Änderung der  $^{15}\text{N}$ -Ammoniumwiederfindungsrate um jeweils 5% und eine Änderung der  $^{15}\text{N}$ -Nitratwiederfindungsrate um durchschnittlich je 13% verursachen.

Auffällig bei allen drei Versuchen ist ein mehr (V2 und V3) oder minder (V1) stark ausgeprägter Anstieg der  $^{15}\text{NH}_4^+$ -WFR während des jeweiligen Versuchs. Nach BREITENBECK U. PARAMASIVAM (1995) gibt es heterotrophe Mikroorganismen, die in der Lage sind, kürzlich fixiertes Ammonium zu nutzen. Ob und in welcher Menge dieses auch der Bodenlösung zugeführt wird und somit die  $^{15}\text{N}$ -WFR beeinflusst, ist unklar. Weiterhin besteht die Möglichkeit der stufenweise gestiegenen Verdunstung der abgezogenen Bodenlösung durch die Nutzung eines von Messung zu Messung erhöhten Unterdrucks. Die daraus resultierenden erhöhten Konzentrationen führen zu einer Überschätzung der  $^{15}\text{N}$ -WFR.

### **4.3 Konzentration der Stickstoffpools und Emissionsraten der Gase**

Die  $\text{NO}_3^-$ - und  $\text{NH}_4^+$ -Konzentrationen der Bodenlösungen wie auch die  $\text{NO}$  und  $\text{N}_2\text{O}$ -Flüsse aus dem Boden heraus sind nicht von der jeweiligen  $^{15}\text{N}$ -Markierung des Bodens, sondern nur von den eingestellten Bedingungen abhängig.

Der Verlauf der  $\text{NO}_3^-$ - und  $\text{NH}_4^+$ -Konzentrationen in Versuch 2 und 3 entspricht den Erwartungen. Über den betrachteten Zeitraum von 14 bzw. 16 Tagen änderten sich beide nur wenig. Lediglich ein geringfügiger Anstieg war zu beobachten. Die kleinen Abweichungen hinsichtlich der absoluten Mengen resultieren aus Unregelmäßigkeiten, welche hauptsächlich beim Aufbringen der Stickstofflösungen verursacht wurden. Die Nitratkonzentration in Versuch V1 zeigt ebenfalls einen geringen Anstieg, ist jedoch um ca. 10 mg/kg<sub>TM</sub> kleiner als in V2 und V3. Hier kommt der Einfluss des pH-Wertes, wie schon im vorherigen Kapitel diskutiert zum Tragen. Der Verlauf der Ammoniumkonzentration in V1 lässt sich nur hinsichtlich des vergleichsweise hohen Startwertes mit dem niedrigen pH-Wert erklären. Am Verlauf der Konzentration ist wohl ein Prozess beteiligt, der  $\text{NH}_4^+$  in die Bodenlösung einträgt. Die gemessene parallel verlaufende Verdünnung der  $^{15}\text{NH}_4^+$ -Atomhäufigkeit spricht ebenfalls dafür. Als Erklärung kann die Desorption bereits gebundenen Ammoniums bzw. ein starker  $\text{NH}_4^+$ -Eintrag über den Weg der Mineralisation dienen. Warum es dazu kommen sollte, ist unklar.

Die Emissionsraten von  $\text{NO}$  und  $\text{N}_2\text{O}$  variieren von Versuch zu Versuch in Abhängigkeit der eingestellten Parameter.

In Versuch V1 liegt die maximale  $\text{N}_2\text{O}$ -Emissionsrate mit 0,83 bzw. 0,92  $\mu\text{gN}/(\text{kg}\cdot\text{h})$  ca. 4-mal so hoch wie in den beiden anderen Versuchen. Zwischen den beiden Maxima am 2. und 11. Tag ist ein Rückgang auf ca. 1/10 der maximalen Raten zu verzeichnen. Dieses Verhalten ist sehr untypisch und schwer interpretierbar. Der erste Peak resultiert wahrscheinlich aus der Zugabe leicht verfügbaren Nitrats, welche sofort zu  $\text{N}_2\text{O}$  umgesetzt werden kann, wie es u.a. MÜLLER et al. (2004)

beschreiben. Nach VAN GROENIGEN et al. (2004) stellt das wassergefüllte Porenvolumen (WFPS) in Sandböden den Haupteinflussfaktor der  $N_2O$ -Produktion dar, noch vor der C- und N- Verfügbarkeit im Boden. Eng damit verbunden ist auch die Eigenschaft einiger Böden als  $N_2O$ -Senke zu dienen. Diese Senkenfunktion ist unmittelbar mit der Löslichkeit des  $N_2O$  in Wasser verknüpft, welche durch einen niedrigen pH-Wert und hohe Temperatur ( $20^\circ\text{C}$ ) begünstigt wird (HEINCKE u., KAUPENJOHANN (1999)). Nicht nur gelöstes, sondern auch in nicht-wassergefüllten Poren gefangenes (entrapped)  $N_2O$  kann als Senke aufgefasst werden, da die Diffusion durch den Porenraum und somit auch aus dem Boden heraus nur stark eingeschränkt oder gar nicht möglich ist. Unter der Annahme, dass in Versuch V1 der Boden ausgeprägte Eigenschaften als  $N_2O$ -Senke besitzt, würde sich die verminderte Emissionsrate gut erklären lassen. Der zweite Peak resultiert dann aus der Freisetzung des gefangenen  $N_2O$  durch eine physikalische Störung des Systems (CLOUGH 1999). Als solche kann man das stark verminderte wassergefüllte Porenvolumen oder das manuelle Umsetzen der verwendeten Zylinder auffassen.

In Versuch V2 und V3 liegen die maximalen  $N_2O$ -Emissionsraten jeweils bei knapp unter  $0,2 \mu\text{gN}/(\text{kg}\cdot\text{h})$ . Eine geringere Lagerungsdichte bedingt also einen Rückgang der  $N_2O$  Emission. Der Einfluss des pH-Wertes geht in den hohen Standardabweichungen zwischen V2 und V3 unter. Das Erreichen der maximalen Emissionsraten zu unterschiedlichen Zeitpunkten eines Versuchs macht aber einen anderen Einfluss des pH-Wertes deutlich. In V2 sind die beteiligten Mikroorganismen in der Lage sofort den verfügbaren Stickstoff umzusetzen, was an einem relativ zeitigen Erreichen des Maximums erkennbar ist. Im Versuch V3 folgt zunächst eine Anlaufphase (lag-Phase) in der sich die, an saure Bedingungen angepassten Mikroorganismen an die neuen Bedingungen adaptieren, bzw. sich ein anderer Bakterienstamm durchsetzt. Das Maximum wird daher relativ spät erreicht.

Die  $NO$ -Emissionsrate im Versuch V3 liegt  $0,2 \text{ mgN}/(\text{kg}\cdot\text{h})$  unter der in V2. STEHFEST u. BOWMAN (2006) fassten in ihrer Arbeit über 300  $NO$ -Messung zusammen und konnten keinen signifikanten Einfluss des pH-Wertes auf die  $NO$ -Emission feststellen.

Es liegt daher nahe, dass es sich bei den festgestellten Abweichungen um einen systematischen Messfehler handelt.

Obwohl ein Vergleich der Emissionsraten aufgrund der vielfältigen Einflussfaktoren wie z.B. Wassergehalt, Nährstoffverfügbarkeit, Temperatur, Bodenart und pH-Wert lediglich unbefriedigende Ergebnisse liefern kann, soll er dennoch kurz diskutiert werden, um eine Orientierung bezüglich der Größenordnung zu geben.

TORTOSO u. HUTCHINSON (1990) beziffern die NO-Emissionsrate auf 4 - 6  $\mu\text{gN}/(\text{kg}\cdot\text{h})$  und die  $\text{N}_2\text{O}$ -Emissionsrate auf 0,2 - 0,8  $\mu\text{gN}/(\text{kg}\cdot\text{h})$ . Auch die Messungen von STANGE u. DÖHLING (2005) decken mit 3 - 7  $\mu\text{gNO-N}/(\text{kg}\cdot\text{h})$  bzw. 0,2 - 0,4  $\mu\text{gN}_2\text{O-N}/(\text{kg}\cdot\text{h})$  diesen Bereich ab. Weiterhin berichten JOHANSSON u. GALBALLY (1984) von 3,6  $\mu\text{gN}/(\text{kg}\cdot\text{h})$  NO-Emission. FRENEY et al. (1979) und BLACKMER et al. (1980) maßen  $\text{N}_2\text{O}$ -Emissionen von 0,1 bzw. 0,16  $\mu\text{gN}/(\text{kg}\cdot\text{h})$ .

Daraus ist ersichtlich, dass die NO-Emissionsrate die  $\text{N}_2\text{O}$ -Emissionsrate um das 10-20-fache übersteigen kann. Die in dieser Arbeit gemessenen  $\text{N}_2\text{O}$ -Emissionstraten sind verhältnismäßig gut mit denen der Literatur vergleichbar. Nicht so die NO-Emissionsrate. Sie liegt in der gleichen Größenordnung die  $\text{N}_2\text{O}$ -Emission. Im Vergleich mit den Literaturwerten ist sie also eine Größenordnung kleiner.

#### **4.4 Veränderung der relativen Anteile an der Gasemission**

Bezüglich der  $\text{N}_2\text{O}$ -Emission in Versuch V3 sind die berechneten Anteile aufgrund der Verdünnung durch Luftsauerstoff praktisch nicht nutzbar. Um dennoch einen Vergleich der drei Versuche durchführen zu können, wird angenommen, dass die am zweiten und fünften Tag errechneten Anteile nicht durch Luftstickstoff beeinflusst wurden. Ihr Mittelwert wird als konstanter Anteil des jeweiligen Prozesses über die Dauer des Versuchs angesehen. Beim Vergleich unberücksichtigt bleiben die extremen Werte der Anteile an der NO-Emission in V1 (Tag 2, 14) und V2 (Tag 2). Bis auf den abnehmenden Trend der heterotrophen Nitrifikation an der NO-Emission war

bei keinem Prozess ein Einfluss - im Sinne einer zeitlichen Anhängigkeit - der abgesaugten Wassermenge zu entdecken. Eventuell war die Veränderung des Wassergehaltes viel zu gering, um eine Reaktion hervorzurufen. Dies bietet wiederum die Möglichkeit, die Anteile der drei Prozesse an der jeweiligen Gasemission zu mitteln und gegeneinander aufzutragen, ohne große Fehler in Kauf nehmen zu müssen (Abbildung 19 und 20).

### $N_2O$

Durch eine hohe Lagerungsdichte und einen hohen Anteil an wassergefüllten Poren bestehen gute anaerobe Bedingungen für die Denitrifikation (KNOWLS 1982). In Versuch V1 stammen daher auch über 90 % des emittierten  $N_2O$  aus diesem Prozess. Ein nitrifizierender Anteil ist mit verschwindend geringen 0,5% vorhanden. In Versuch V2 wird der Einfluss der niedrigeren Lagerungsdichte deutlich. Da jetzt wesentlich weniger Poren wassergefüllt sind, herrscht ein eher aerobes Milieu und die autotrophe Nitrifikation zeigt sich für ca. 18% des emittierten  $N_2O$  verantwortlich, während der Anteil der Denitrifikation um 70% auf 20% absinkt. Der Anteil der heterotrophen Nitrifikation steigt auf 1,3%. Das ist mehr als eine Verdopplung im Vergleich zu Versuch V1. In Versuch V3 steigt der Anteil der Denitrifikation an der  $N_2O$ -Emission wieder auf über 60% an. Der Anteil der autotrophen Nitrifikation sinkt auf ca. 4% und die heterotrophe Nitrifikation ist mit einem Anteil von 0,3% kaum noch beteiligt. Das erneute Ansteigen des Anteils der Denitrifikation resultiert aus dem veränderten pH-Wert, denn laut KNOWLS (1982) ist die Denitrifikation positiv mit dem pH-Wert korreliert. Ursache ist die verminderte enzymatische Hemmung bei hohen pH-Werten.

Hinsichtlich der an der  $N_2O$ -Emission beteiligten Prozesse kann man festhalten, dass die heterotrophe Nitrifikation unter den untersuchten Bedingungen stets den kleinsten Beitrag mit max. 1,3% geleistet hat. Ausgehend von Versuch V2 steigt der Anteil der Denitrifikation in einem verdichteten Boden um ca. 70% und durch eine pH-Wert-Erhöhung um ca. 40% an. Genau entgegengesetzt verhält sich die (autotrophe) Nitrifikation, deren Anteil in beide Richtungen um ca. 15% abnimmt.

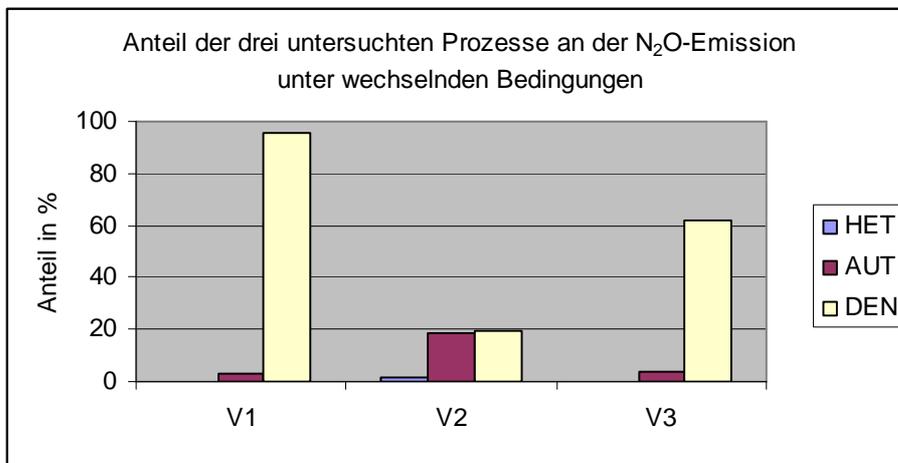


Abbildung 19: Graphische Darstellung der Änderung, der an der N<sub>2</sub>O-Emission beteiligten Prozesse unter wechselnden Bedingungen.\*

\* Zeichnungstechnisch bedingt entspricht der Balken der autotrophen Nitrifikation (AUT) in V1 der Summe aus heterotropher und autotropher Nitrifikation.

In Versuch V2 und V3 war es nicht möglich, mit der angewandten Methode 100% des emittierten N<sub>2</sub>O zu erklären, sondern lediglich 40% bis 60%. Möglicherweise boten diese Versuche optimale Bedingungen, um eine Reduktion des Nitrats zu N<sub>2</sub> in großem Maßstab zu ermöglichen. Da N<sub>2</sub> nicht bestimmt wurde, könnte es einen Teil des <sup>15</sup>N aus dem System ausgetragen haben, was sich auf die Berechnung der Anteile auswirken würde. Weiterhin käme die Beteiligung eines oder mehrerer Prozesse in Frage, die ebenfalls N<sub>2</sub>O produzieren, aber nicht berücksichtigt wurden. Diese Annahme lässt auch die Verteilung der Massen 44, 45 und 46 des N<sub>2</sub>O zu (nicht dargestellt), da der hohe Anteil der Masse 45 nicht mit den drei Prozessen erklärbar ist, sondern ein Prozess N<sub>2</sub>O aus einem Atom NH<sub>4</sub><sup>+</sup> und einem Atom NO<sub>3</sub><sup>-</sup> produzieren muss. Ein solcher Prozess wäre die Chemodenitrifikation (THORN u. MIKITA 2000, LAUGHLIN u. STEVENS 2002).

## NO

An der NO-Emission ist die autotrophe Nitrifikation in V2 mit ca. 50% und in V3 mit über 80% (V3) beteiligt und somit in beiden Versuchen der dominierende Prozess (Abbildung 20). Der Anstieg von 30% bei einer pH-Erhöhung von 3,6 auf 6,2

verdeutlicht, wie stark die autotrophen Mikroorganismen durch einen niedrigen pH-Wert gehemmt werden. Heterotrophe Nitrifizierer werden nicht so stark gehemmt (lediglich um 7%), weswegen ihnen bei niedrigen pH-Werten eine gesteigerte Bedeutung zukommt. Der Anteil der Denitrifikation sinkt bei steigendem pH-Wert. Das entspricht nicht den Erwartungen. Offenbar wird bei hohen pH-Werten bevorzugt  $N_2O$  gebildet (siehe Abbildung 19), wodurch das  $NO$  sehr schnell weiter reduziert wird und nicht in die Atmosphäre entweichen kann.

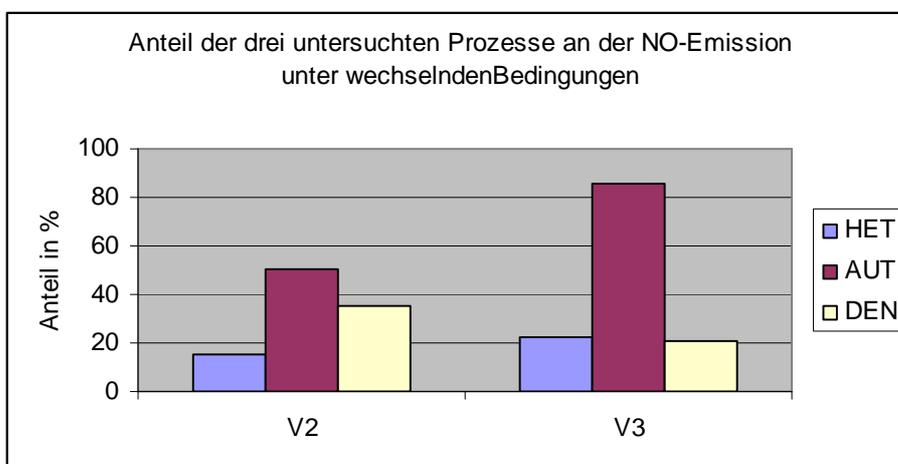


Abbildung 20: Graphische Darstellung der Änderungen der an der NO-Emission beteiligten Prozesse unter wechselnden Bedingungen.

Mit dem verwendeten Ansatz konnten in Versuch V2 100% des emittierten  $NO$  erklärt werden. Der aufsummierte Anteil von Versuch 3 beläuft auf über 120% und ist wohl der Heterogenität zwischen den einzelnen Parallelen sowie den entstandenen Messfehlern zuzuschreiben

#### 4.5 Bruttonitrifikationsraten

Die Bruttonitrifikationsraten (BNR) der drei Versuche sind in Abbildung 21 dargestellt. Die negative BNR zu Beginn des Versuchs V1 ist nicht auf im Boden stattfindende Prozesse übertragbar und resultiert aus Fehlern, die bei der Messung der  $^{15}N$ -Nitrathäufigkeit bzw. der Nitratkonzentration auftraten. Die hohen BNR zum Zeitpunkt

T5 hängen mit der schon erwähnten Überschätzung der Nitratkonzentration zusammen und werden nicht diskutiert.

Wie man leicht sehen kann, besteht eine sehr große Variabilität sowohl hinsichtlich der Höhe als auch des zeitlichen Verlaufs der Raten. Die in Versuch V2 bestimmte Bruttonitrifikationsrate übersteigt die der beiden anderen Versuche um das 3-4-fache, z.T. auch mehr. Sie weist einen ansteigenden Trend auf und ist gegen Ende des Versuchs doppelt so groß ist wie zu Beginn. Dies ist verwunderlich, da der niedrige pH-Wert auf eine enzymatische Hemmung der autotrophen Nitrifikation schließen lassen würde. Da der heterotrophen Nitrifikation meist nur ein verhältnismäßig geringer Anteil an der Nitrifikation zugestanden wird (vgl. Kapitel 1.3), ist es unwahrscheinlich, dass sie den Nitratpool in so hohem Maße verdünnt. Das kann als Hinweis dienen, dass die autotrophe Nitrifikation auch unter niedrigem pH-Wert stattfinden kann. Die im Boden befindlichen autotrophen Nitrifizierer scheinen demzufolge gut an den niedrigen pH-Wert des Standorts Oberbärenburg angepasst zu sein. Darüber hinaus quittieren sie zunehmende aerobe Bedingungen mit erhöhter Aktivität, welche an der steigenden BNR abzulesen ist.

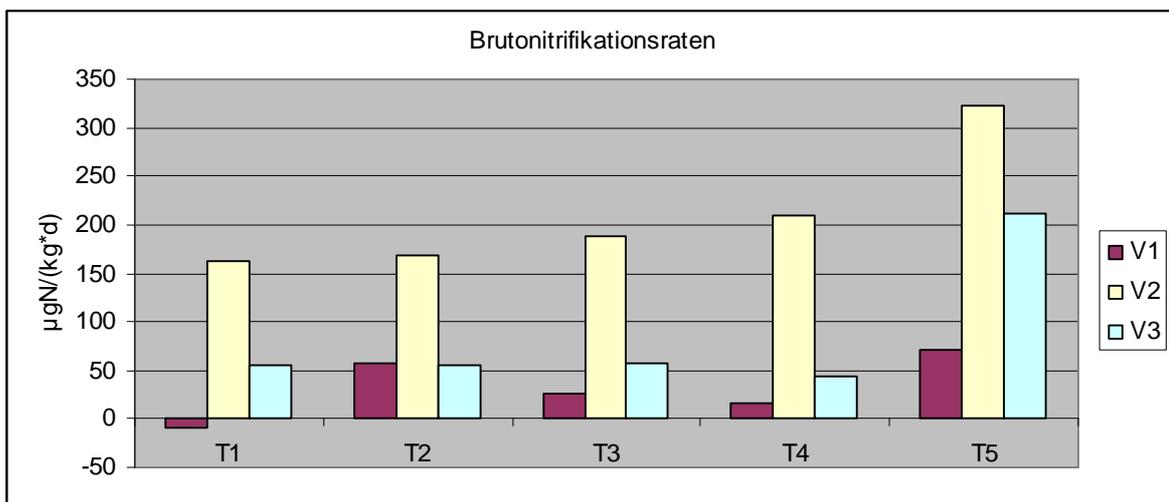


Abbildung 21: Vergleich der Bruttonitrifikationsraten zu den normierten Zeitpunkten T1- T5 der drei Versuche.

Die Bruttonitrifikationsrate in Versuch V1 weist ebenfalls einen klaren Trend auf, auch wenn dieser, bedingt durch die gemeinsame Darstellung mit der hohen BNR aus V2, etwas gestaucht wird. Die BNR nimmt im Zeitraum von T2 bis T4 auf weniger als die Hälfte ab. Wie aus vorigem Abschnitt zu ersehen ist, hat ein niedriger pH-Wert in diesem Boden nur einen geringen Einfluss auf autotrophe Nitrifizierer. Die sinkende Bruttonitrifikationsrate in V1 resultiert also aus den durch Verdichtung und einem hohen Anteil wassergefüllter Poren definierten anaeroben Verhältnissen. Auch das Abziehen von Bodenlösung hat scheinbar keinen Einfluss auf diese Verhältnisse.

In Versuch V3 bleibt die Bruttonitrifikationsrate relativ konstant auf einem niedrigen Niveau. Dies lässt sich leicht mit dem erhöhten pH-Wert und seiner hemmenden Wirkung auf die an ein saures Milieu gewöhnten Mikroorganismen erklären.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Die prozentualen Anteile der heterotrophen und autotrophen Nitrifikation sowie der Denitrifikation an der Stickstoffspurengasproduktion in Böden gehorchen keinem fixen Verhältnis, sondern reagieren sehr dynamisch auf Veränderungen und variieren dementsprechend stark. Das Verständnis dieser Variabilität ist von entscheidender Bedeutung für die prozessorientierte Ökosystemmodellierung.

Mit Hilfe der kinetischen Isotopenmethode können die beteiligten Prozesse getrennt werden. Es wurde ein dreifaches  $^{15}\text{N}$ -Experiment durchgeführt, bei dem alternativ der  $\text{N}_{\text{org-}}$ ,  $\text{NH}_4^+$  oder der  $\text{NO}_3^-$ -Pool  $^{15}\text{N}$  markiert wurde, um die unterschiedlichen Bildungsprozesse von  $\text{NO}$  und  $\text{N}_2\text{O}$  unterscheiden zu können. Dieses Experiment wurde dreimal wiederholt, wobei der pH-Wert und die Lagerungsdichte eines sauren Waldbodens des Standortes Oberbärenburg verändert wurden. Weiterhin wurden Teilfragen bezüglich des Einsatzes von Mikroaugkerzen und der Vergleichbarkeit der Methode sowohl zwischen den Parallelen eines Versuchs, als auch von Versuch zu Versuch beantwortet.

Es konnte gezeigt werden, dass beim Einsatz von Mikroaugkerzen innerhalb des dreifachen Ansatzes lediglich einen Fehler von 3% und zwischen den drei Varianten ein Fehler von 3,7% bezüglich des Bodenwassergehaltes auftritt.

Wie erwartet, konnte eine große Variabilität hinsichtlich der absoluten Spurengas-Emissionsraten als auch des relativen Anteils der drei Reaktionswege festgestellt werden.

Den größten Anteil an der  $\text{N}_2\text{O}$ -Emission besitzt die Denitrifikation, die je nach Bedingung 60 bis 80 Prozent Anteil daran hat. Die autotrophe Nitrifikation trägt selbst unter günstigsten Bedingungen lediglich 20% zur  $\text{N}_2\text{O}$ -Emission bei. Die heterotrophe Nitrifikation ist vernachlässigbar klein. Unter den Bedingungen einer verhältnismäßig

geringen Lagerungsdichte und eines niedrigen pH-Wertes konnten lediglich 40% der  $\text{N}_2\text{O}$ -Emission erklärt werden. Möglicherweise trägt hier ein vierter Prozess wie z.B. die Chemodenitrifikation zur  $\text{N}_2\text{O}$ -Emission bei.

Bezüglich der  $\text{NO}$ -Emission ist die autotrophe Nitrifikation der dominierende Prozess. Ihr Anteil beträgt je nach Bedingung 50 bis 80 Prozent. Die heterotrophe Nitrifikation und die Denitrifikation tragen zu jeweils etwa 20% zur  $\text{NO}$ -Emission bei, wobei die Denitrifikation etwas stärker von niedrigen pH-Werten profitiert.

Interessanterweise hatte der sinkende Wassergehalt während der Dauer der Versuche so gut wie gar keinen Einfluss. Weder der Anteil der einzelnen Prozesse noch die Gesamtemissionsmengen zeigten nennenswerte Veränderungen.

Während der Versuche kristallisierten sich die folgenden zwei Hauptprobleme heraus. Zum einen war die emittierte  $\text{NO}$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ -Menge mit durchschnittlich 0,2 bis 0,5  $\mu\text{gN}/(\text{kg}\cdot\text{h})$  sehr gering, weswegen es zu Problemen mit der  $^{15}\text{N}$ -Atomhäufigkeitsbestimmung kam. Zwar erlaubt es der Versuchsaufbau, durch lange Akkumulationszeiten auch sehr kleine Gasflüsse zu analysieren, eventuelle Undichtigkeiten machen sich aber bei einem solchen Vorgehen verstärkt bemerkbar.

Mit zunehmendem Unterdruck, der an die Saugkerzen angelegt wurde, steigt auch die Verdunstung der abgezogenen Bodenlösung. Bedingt durch die daraus resultierende Aufkonzentrierung kam es zu einer erheblichen Überschätzung der Konzentrationen von Ammonium und Nitrat.

Zukünftig könnte der Fehler durch lange Akkumulationszeiten durch den Einsatz von sehr gasdichten Swagelok®-Verbindungen und die Nutzung von Edelstahlkapillaren statt PVC-Schläuchen minimiert werden. Darüber hinaus empfiehlt sich auch die Verwendung eines emissionsstärkeren Bodens, um diesen Fehler klein zu halten.

Weiterhin besteht über eine Quantifizierung des Verdunstungsfehlers die Möglichkeit, eine Korrektur der ermittelten Werte vorzunehmen.

Für zukünftige Anwendungen käme die Untersuchung eines vierten, noch nicht näher quantifizierbaren Prozesses in Betracht.

## 6 Literaturverzeichnis

- AG Boden** (2005). Bodenkundliche Kartieranleitung - KA 5. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Hanover. 5. Auflage.
- Barraclough D & Puri G** (1995). The use of  $^{15}\text{N}$  pool dilution and enrichment to separate the heterotrophic and autotrophic pathways of nitrification. *Soil Biology and Biochemistry* 27(1). S.17-22.
- Bateman EJ & Baggs EM** (2005). Contributions of nitrification and denitrification to  $\text{N}_2\text{O}$  emissions from soils at different water-filled pore space. *Biology and Fertility of Soils* 41(6). S.379-388.
- Blackmer AM, Bremner JM & Schmidt EL** (1980). Production of nitrous oxide by ammonia-oxidizing chemoautotrophic microorganisms in soil. *Applied and Environmental Microbiology* 40(6). S.1060-1066.
- Blagodatsky SA, Kesik M, Papen H & Butterbach-Bahl K** (2006). Production of  $\text{NO}$  and  $\text{N}_2\text{O}$  by the heterotrophic Nitrifier *Alcaligenes faecalis parafaecalis* under varying conditions of oxygen saturation. *Geomicrobiology Journal* 23(3-4). S.165-176.
- Breitenbeck GA & Paramasivam S** (1995). Availability of  $^{15}\text{N}$ -labelled nonexchangeable ammonium to soil-microorganisms. *Soil Science* 159(5). S.301-310.
- Clough TJ, Jarvis SC, Cixon ER, Stevens RJ, Laughlin RJ & Hatch DJ** (1999). Carbon induced subsoil denitrification of  $^{15}\text{N}$ -labelled nitrate in 1 m deep soil columns. *Soil Biology and Biochemistry* 31(1). S.31-41.
- Daum M, Zimmer W, Papen H, Kloos K, Nawrath K & Bothe H** (1998). Physiological and molecular biological characterization of ammonia oxidation of the heterotrophic Nitrifier *Pseudomonas putida*. *Current Microbiology* 37(4). S.281-288.

- DeBoer W & Kowalchuk GA** (2001). Nitrification in acid soils: microorganisms and mechanisms. *Soil Biology and Biochemistry* 33(7-8). S.853-866.
- DIN 18123-7** (1996). Bestimmung der Korngrößenverteilung durch Siebung und Sedimentation.
- Eijkelkamp Agrisearch Equipment** (2003). Operating instructions for Rhizon soil moisture sampler. Handbuch.
- Faust H, Bornhak H, Hirschberg K, Jung K, Junghans P & Krumbiegel P** (1981). <sup>15</sup>N-Anwendungen in der Biochemie, Landwirtschaft und Medizin. *Schriftenreihe Anwendung von Isotopen und Kernstrahlung in Wissenschaft und Technik* 5. Isocommerz.
- Firestone MK & Davidson EA** (1989). Microbiological basis of NO and N<sub>2</sub>O Production and consumption in soil. In: Andreae MO & Schimel DS (Editor), *Exchange of Trace Gases between terrestrial Ecosystems and the Atmosphere*. John Wiley and Sons, Chichester.
- Foss-Heareus** (1993). Handbuch zur Nutzung des Elementaranalysators vario EL.
- Freny JR, Denmead OT & Simpson JR** (1979). Nitrous oxide emission from soil at low moisture contents. *Soil Biology and Biochemistry* 11. S.167-173.
- Fritsche W** (2002). Mikrobiologie. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.
- Graedel TE & Crutzen PJ** (1994). Chemie der Atmosphäre, Bedeutung für Klima und Umwelt. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.
- Haider K, Moiser AR & Heinemeier O** (1983). Side-effects of acetylene on the conversion of nitrate in soil. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 146(5). S.623-633.
- Hall SJ & Matson PA** (1999). Nitrogen oxide emissions after nitrogen additions in tropical forests. *Nature* 400(6740). S.152-155.

- Heincke M & Kaupenjohann M** (1999). Effects of soil solution on the dynamics of N<sub>2</sub>O emissions: a review. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 55(2). S.133-157.
- Hooper AB, Vannelli T, Bergmann DJ & Aciero DM** (1997). Enzymology of the oxidation of ammonia to nitrite by bacteria. *Antonie van Leeuwenhoek International Journal of General and Molecular Microbiology* 71(1-2). S. 59-67.
- Häckel H** (1999). Meteorologie. Eugen Ulmer Verlag, Stuttgart.
- Ingwersen J, Butterbach-Bahl K, Gasche R, Richter O & Papen H** (1999). Barometric process separation: New method for quantifying nitrification, denitrification, and nitrous oxide sources in soils. *Soil Science Society of America Journal* 63(1). S.117-128.
- IPCC** (2001). Intergovernmental Panel on Climatic Change 2001. Third Assessment report. The scientific basis. Synthesis report. URL: [http://www.grida.no/climate/ipcc\\_tar/index.htm](http://www.grida.no/climate/ipcc_tar/index.htm) (Stand:19.12.2006).
- Johannson C & Galbally IE** (1984). Production of nitric oxide in loam under aerobic and anaerobic conditions. *Applied and Environmental Microbiology* 47. S.1284-1289.
- Killham K** (1987). Heterotrophic nitrification. In: Prosser JI (Editor), *Nitrification. Special publications of the Society for General Microbiology* 20. Oxford IRL Press, Oxford.
- Knowles R** (1982). Denitrification. *Microbiological Reviews* 46(1). S.43-70.
- Kowalenko G & Yu S** (1996). Solution, exchangeable and clay-fixed ammonium in south coast British Columbia soils. *Canadian Journal of Soil Science* 76(4). S.473-483.

- Laughlin RJ & Stevens RJ** (2002). Evidence for fungal dominance of denitrification and codenitrification in a grassland soil. *Soil Science Society of America Journal* 66(5). S.1540-1548.
- Lee DS, Köhler I, Grobler E, Rohrer R, Sausen R, Gallardo-Klenner L, Olivier JGJ, Dentener FJ & Bouwman AF** (1997). Estimations of global NO<sub>x</sub> emissions and their uncertainties. *Atmospheric Environment* 31(12). S.1735-1749.
- Moir JWB, Crossman LC, Spiro S & Richardson DJ** (1996). The purification of ammonia monooxygenase from *Paracoccus denitrificans*. *FEBS Letters* 387(1). S.71-74.
- Müller C, Stevens RJ, Laughlin RJ & Jäger H-J** (2004). Microbial processes and the site of N<sub>2</sub>O production in a temperate grassland soil. *Soil Biology and Biochemistry* 36(3). S.453-461.
- Müller C, Kammann C, Ottow JCG & Jäger H-J** (2003). Nitrous oxide emission from frozen grassland soil and during thawing periods. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 166(1). S.46-53.
- Papen H & von Berg R** (1998). A Most Probable Number method (MPN) for the estimation of cell numbers of heterotrophic nitrifying bacteria in soil. *Plant and Soil* 199(1). S.123-130.
- Papen H, Daum M, Steinkamp R & Butterbach-Bahl K** (2001). N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> - fluxes from soils of a N-limited and N-fertilized spruce forest ecosystem of the temperate zone. *Journal of Applied Botany* 75(3-4). S.159-163.
- Papen H & Butterbach-Bahl K** (1999). A 3-year continuous record of nitrogen trace gas fluxes from untreated and limed soil of a N-saturated spruce and beech forest ecosystem in Germany - 1. N<sub>2</sub>O emissions. *Journal of Geographical Research* 104(D15). S.18487-18504.

- Plessow K & Zimmermann F** (2004) Oberbärenburg: 20 Jahre Messstation für Forschung und Lehre, Umfeld-Umwelt. *Mitteilungen des Interdisziplinären ökologischen Zentrums (IÖZ) der TU Bergakademie Freiberg*. Ausgabe 06.
- Robertson LA & Kuenen G** (1990). Combined heterotrophic nitrification and aerobic denitrification in *Thiosphaera pantotropha* and other bacteria. *Antonie van Leeuwenhoek International Journal of General and Molecular Microbiology* 57(3). S.139-152.
- Schachtschabel P, Blume HP, Brümmer G, Hartge KH & Schwertman U** (1992). Lehrbuch der Bodenkunde. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- Schlegel HG** (1992). Allgemeine Mikrobiologie. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- Schnier HF, DeDatta SK & Mengel K** (1987). Dynamics of  $^{15}\text{N}$ -labelled ammonium sulfate in various inorganic and organic soil fractions of wetland rice soils. *Biology and Fertility of Soils* 4(4). S.171-177.
- Schönwiese C-D** (1994). Klimatologie. Eugen Ulmer Verlag, Stuttgart.
- Seinfeld JH & Pandis SN** (1998). Atmospheric chemistry and physics. From air pollution to climatic change. John Wiley and Sons, Chichester.
- Sich I** (1997).  $^{15}\text{N}$ -Traceruntersuchungen zur Nitrifikation/Denitrifikation, insbesondere zur Bildung von Stickstoffoxiden in Böden und wässrigen Medien, *UFZ-Bericht* Nr. 17. Dissertation.
- Skiba U, Smith KA & Fowler D** (1993). Nitrification and denitrification as sources of nitric oxide and nitrous oxide in a sandy loam. *Soil Biology and Biochemistry* 24(11). S.1527-1536.
- Stange CF, Spott O, Apelt B & Russow R** (2007). Automated and rapid online determination of  $^{15}\text{N}$  abundance and concentration of ammonium, nitrite or nitrate in aqueous samples by means of SPINMAS. eingereicht in: *Isotopes in Environmental and Health Studies*.

- Stange CF** (2001). Entwicklung und Anwendung eines prozessorientierten Modells zur Beschreibung der N<sub>2</sub>O und NO-Emissionen aus Böden temperater Wälder. *Schriftenreihe Fraunhofer Institut Atmosphärische Umweltforschung* Band 69. Dissertation.
- Stange F & Döhling F** (2005). <sup>15</sup>N tracing modell SimKim to analyse the NO und N<sub>2</sub>O production during autotrophic, heterotrophic nitrification and denitrification in soils. *Isotopes in Environmental and Health Studies* 41(3). S.261-274
- Stehfest E & Bouwman L** (2006). N<sub>2</sub>O and NO emission from agricultural fields and soils under natural vegetation: summarizing available measurement data and modeling of global annual emissions. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 74(3). S.207-228.
- Tong YA, Emteryd O, Grip H & Lu DQ** (2004). Soil NH<sub>4</sub><sup>+</sup> fixation and fertilizer N recovery as affected by soil moisture and fertilizer application methods. *Pedosphere* 14(2). S.247-252.
- Tortoso AC & Hutchinson GL** (1990). Contributions of Autotrophic and heterotrophic nitrifiers to soil NO and N<sub>2</sub>O emission. *Applied and Environmental Microbiology* 56(6). S.1799-1805.
- Thorn KA & Mikita MA** (2000). Nitrite fixation by humic substances: nitrogen 15 nuclear magnetic resonance evidence for potential intermediates in chemodenitrification. *Soil Science Society of America Journal* 64(2). S.568-582.
- TUBAF Homepage**. URL: <http://www.ioez.tu-freiberg.de/forschung/forschungsstationen/stationobb.html>. Stand 19.12.06.
- UMS Umweltanalytische Mess-Systeme GmbH** (2002). BaPS Barometrische Prozess-Separation. System zur Bestimmung von mikrobiellen Stickstoff- und Kohlenstoff-Umsatzraten in Böden. Benutzerhandbuch. UMS GmbH, München.

- Umweltbundesamt** (2006). Klimagefahr durch tauenden Permafrost? UBA Hintergrundpapier. URL: [www.umweltbundesamt.de/klimaschutz/index.htm](http://www.umweltbundesamt.de/klimaschutz/index.htm) (Stand 19.12.06).
- Van Groenigen JW, Georgius PJ, VanKessel C, Hummelink WJ, Velthof GL & Zwart KB** (2004). Subsoil  $^{15}\text{N}_2\text{O}$  production in a sandy soil after application of  $^{15}\text{N}$ -fertilizer. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 72(1). S.13-25.
- Wrage N, Velthof GL, van Beusichem ML & Oenema O** (2001). Role of Nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide. *Soil Biology and Biochemistry* 33(12-13). S.1723-1732.
- Wessel WW & Tietema A** (1992). Calculating gross N-Transformation rates of  $^{15}\text{N}$  pool dilution experiments with acid forest litter. *Soil Biology and Biochemistry* 24(19). S.931-942.
- Wikipedia** (2006). URL: [www.wikipedia.de](http://www.wikipedia.de).
- Zimmermann F** (2006). E-Mail vom 08.05.2006 mit Bezug auf einen Publikationsentwurf von Prof. Nebe. Tharandt. unveröffentlicht

## 7 Anhang

**Tabelle A 1: Korngrößenverteilung > 100 µm (Siebfraction).**

Korngröße in mm	Siebrückstände in gTM	Siebrückstände als Masseanteile in %	Siebdurchgänge in gTM	Summe der Siebdurchgänge als Massenanteile in %
2,00	0	0	231,1	100,0
1,00	51,1	22,1	180,0	77,9
0,80	19,4	8,4	160,6	69,5
0,63	20,2	8,7	140,4	60,8
0,20	62,8	27,2	77,6	33,6
0,10	18,1	7,8	59,5	25,7
Σ Rückstand	58,2			
Summe	229,8			
Siebverlust	1,3			

**Tabelle A 2: Korngrößenverteilung < 100 µm (Sedimentationsfraction).**

Sedimentationsdauer			V i n cm/s	d in mm	MSed. in %	Mtot in %
h	min	s				
	0,5	30	0,3933	0,0673	68,21	17,56
	1	60	0,2043	0,0485	64,80	16,68
	2	120	0,1052	0,0348	62,01	15,97
	5	300	0,0468	0,0232	51,47	13,25
0,25	15	900	0,0171	0,0140	41,55	10,70
0,5	30	1800	0,0092	0,0103	33,18	8,54
1	60	3600	0,0048	0,0074	27,91	7,18
1,5	90	5400	0,0033	0,0061	25,12	6,47
2	120	7200	0,0025	0,0053	23,88	6,15
6	360	21600	0,0009	0,0032	17,05	4,39
20	1200	72000	0,0003	0,0018	11,78	3,03
24	1440	86400	0,0002	0,0016	11,78	3,03

**Tabelle A 3: N<sub>2</sub>O-Emissionen der drei Parallelen des Versuchs V1 in µgN/(kg\*h).**

Dauer in Tagen	N <sub>2</sub> O-Emission in µgN/(kg*h)					
	Z1	Z2	Z3	MW	SD	RSD %
0	0,054	0,450	0,229	0,244	0,199	81,43
1	0,060	1,316	0,648	0,675	0,628	93,13
2	0,075	1,718	0,697	0,830	0,830	99,98
3	0,102	0,826	0,283	0,404	0,377	93,27
4	0,067	0,180	0,080	0,109	0,062	56,85
5	0,078	0,091	0,061	0,077	0,015	19,36
6	0,063	0,088	0,071	0,074	0,013	16,98
7	0,065	0,134	0,112	0,104	0,035	34,07
8	0,066	0,222	0,205	0,165	0,086	51,96
9	0,070	0,399	0,748	0,406	0,339	83,64
10	0,084	0,893	1,310	0,762	0,623	81,81
11	0,074	1,381	1,310	0,921	0,735	79,75
12						
13	0,069	0,082	0,078	0,076	0,007	8,88
14	0,061	0,087	0,065	0,071	0,014	19,81

**Tabelle A 4: <sup>15</sup>N<sub>2</sub>O-Atomhäufigkeiten der drei Parallelen des Versuchs V1 in At-%.**

Dauer in Tagen	<sup>15</sup> N <sub>2</sub> O-Atomhäufigkeiten in At-%		
	Z1	Z2	Z3
0	n.b.	1,165	69,708
1	n.b.	1,013	78,703
2	n.b.	0,988	80,147
3	n.b.	1,140	76,794
4	n.b.	1,217	48,894
5	n.b.	1,656	13,031
6	n.b.	2,423	16,156
7	n.b.	1,588	54,584
8	n.b.	1,865	76,059
9	n.b.	1,682	78,433
10	n.b.	1,997	78,917
11	n.b.	1,920	78,911
12	-	-	-
13	n.b.	3,264	12,375
14	n.b.	2,955	12,571

**Tabelle A 5: Ammoniumkonzentrationen der drei Parallelen des Versuchs V1 in mgN/kgTM.**

Dauer in Tagen	NH <sub>4</sub> -Konzentrationen in mgN/kgTM			MW	SD	RSD	Bemerkung
	Z1	Z2	Z3				
0	125,64	26,60	97,56	83,26	51,04	61,30	KCl-ex
0	13,27	2,81	10,30	8,79	5,39	61,30	KCl-ex*F <sub>korrr.</sub>
2	21,32	16,90	20,80	19,67	2,42	12,28	
5	28,67	24,39	25,48	26,18	2,23	8,50	
8	25,95	23,26	24,81	24,67	1,35	5,47	
12	9,39	8,59	7,09	8,36	1,16	13,94	
14	12,55	7,98	7,01	9,18	2,96	32,23	
14	32,38	22,02	21,52	25,31	6,13	24,24	KCl-ex

**Tabelle A 6: <sup>15</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Atomhäufigkeiten der drei Parallelen des Versuchs V1 in At-%.**

Dauer in Tagen	<sup>15</sup> NH <sub>4</sub> -Atomhäufigkeiten in At-%			Bemerkung
	Z1	Z2	Z3	
0	0,769	55,110	0,511	KCl-ex
2	2,187	26,452	0,572	
5	2,702	14,878	0,600	
8	4,434	17,578	0,604	
12	11,387	52,144	0,646	
14	14,441	50,619	0,926	
14	14,439	55,193	0,693	KCl-et

**Tabelle A 7: Nitratkonzentration der drei Parallelen des Versuchs V1 in mgN/kgTM.**

Dauer in Tagen	NO <sub>3</sub> -Konzentrationen in mgN/kgTM			MW	SD	RSD	Bemerkung
	Z1	Z2	Z3				
0	24,98	24,76	26,17	25,31	0,76	2,98	KCl-ex.
0	14,25	14,13	14,93	14,44	0,43	2,98	KCl-ex.*F <sub>korrr.</sub>
2	21,19	18,00	21,11	20,10	1,82	9,06	
5	16,56	20,84	20,69	19,36	2,43	12,53	
8	19,27	14,37	18,99	17,54	2,75	15,67	
12	20,48	22,22	19,40	20,70	1,42	6,87	
14	34,75	34,58	27,92	32,42	3,89	12,01	
14	21,63	21,13	20,78	21,18	0,42	2,00	KCl-ex.

**Tabelle A 8:**  $^{15}\text{NO}_3$ -Atomhäufigkeiten der drei Parallelen des Versuchs V1 in At-%.

Dauer in Tagen	$^{15}\text{NO}_3$ -Atomhäufigkeiten in At-%			Bemerkung
	Z1	Z2	Z3	
0	0,368	0,570	80,353	KCl-ex.
2	0,408	0,956	80,428	
5	0,518	1,313	79,779	
8	0,482	1,594	79,474	
12	0,521	2,027	79,194	
14	0,796	2,421	78,712	
14	0,679	2,483	76,975	KCl-ex.

**Tabelle A 9:**  $^{15}\text{N}$ -WFR des Ammoniums in Versuch V1 in %.

Dauer in Tagen	gemessen		gemessen		theoretisch		WFR %
	á $\text{NH}_4^+$	$[\text{NH}_4^+]$	á $\text{NO}_3^-$	$[\text{NO}_3^-]$	á $\text{NH}_4^+$	$[\text{NH}_4^+]$	
0	54,744	2,809	0,204	14,128	95	25	6,6
2	26,086	16,902	0,590	17,998	95	25	19,0
5	14,512	24,390	0,947	20,836	95	25	15,7
8	17,212	23,256	1,228	14,371	95	25	17,6
12	51,778	8,592	1,661	22,223	95	25	20,3
14	50,253	7,976	2,055	34,583	95	25	19,9
						MW	16,5

**Tabelle A 10:**  $^{15}\text{N}$ -WFR des Nitrats in Versuch V1 in %.

Dauer in Tagen	gemessen		theoretisch		WFR %	
	á $\text{NO}_3^-$	$[\text{NO}_3^-]$	a $\text{NO}_3^-$	$[\text{NO}_3^-]$		
0	79,987	14,928	98	25	48,7	
2	80,062	21,106	98	25	69,0	
5	79,413	20,685	98	25	67,0	
8	79,108	18,987	98	25	61,3	
12	78,828	19,404	98	25	62,4	
14	78,346	27,922	98	25	89,3	
					MW	66,3

**Tabelle A 11: Prozentuale Anteile der NIT und DEN an der N<sub>2</sub>O-Emission in Versuch V1 in %.**

Dauer in Tagen	Anteil an N <sub>2</sub> O-Emission		Summe
	NIT	DEN	
0	1,22	86,71	87,93
2	0,13	99,65	99,78
5	9,70	16,26	25,96
8	1,93	95,69	97,62
12	-0,19	99,64	99,45
14	5,08	15,91	20,99
MW	2,98	68,98	71,95
SD	3,79	41,24	37,84
MW <sub>o.E.</sub>		95,42	96,20
SD <sub>o.E.</sub>		6,10	5,59

**Tabelle A 12: N<sub>2</sub>O-Emissionen der drei Parallelen des Versuchs V2 in µgN/(kg\*h).**

Dauer in Tagen	N <sub>2</sub> O-Emission			MW	SD	RSD %
	Z1	Z2	Z3			
0	0,073	0,074	0,074	0,073	0,000	0,35
1	0,258	0,150	0,127	0,179	0,070	38,95
2	0,253	0,128	0,119	0,167	0,075	44,86
3	0,270	0,112	0,094	0,159	0,097	61,18
4	0,172	0,085	0,065	0,107	0,057	53,22
5	0,154	0,075	0,058	0,095	0,051	53,63
6	0,148	0,053	0,051	0,084	0,055	65,58
7	0,133	0,058	0,057	0,083	0,044	52,61
8	0,083	0,054	0,052	0,063	0,018	27,86
9	0,064	0,058	0,053	0,058	0,006	9,45
10	0,074	0,063	0,057	0,065	0,008	13,11
11	0,053	0,062	0,062	0,059	0,005	8,57
12	0,057	0,059	0,054	0,056	0,002	3,96
13	0,058	0,056	0,058	0,057	0,002	2,83
14	0,057	0,056	0,051	0,055	0,003	6,02

**Tabelle A 13:  $^{15}\text{N}_2\text{O}$ -Atomhäufigkeiten der drei Parallelen in V2 in At-%.**

Dauer in Tagen	$^{15}\text{N}_2\text{O}$ -Atomhäufigkeiten		
	Z1	Z2	Z3
0	1,204	6,393	11,416
1	1,610	4,407	49,480
2	2,473	5,715	47,828
3	2,861	6,468	41,209
4	3,570	7,868	18,763
5	3,281	8,710	14,502
6	2,762	9,399	14,057
7	3,442	9,196	12,154
8	3,670	7,531	11,879
9	3,966	8,195	15,755
10	4,090	6,261	16,607
11	4,651	6,200	14,764
12	4,868	7,959	13,418
13	4,835	7,495	13,186
14	4,218	7,466	14,501

**Tabelle A 14: NO-Emission der drei Parallelen des Versuchs V2 in  $\mu\text{gN}/(\text{kg}\cdot\text{h})$ .**

Dauer in Tagen	NO-Emission			MW	SD	RSD %
	Z1	Z2	Z3			
0	0,321	0,303	0,286	0,303	0,018	5,80
1	0,243	0,304	0,239	0,262	0,036	13,92
2	0,263	0,229	0,230	0,241	0,019	8,10
3	0,203	0,212	0,211	0,209	0,005	2,35
4	0,221	0,161	0,221	0,201	0,034	17,03
5	0,227	0,259	0,258	0,248	0,018	7,41
6	0,229	0,252	0,265	0,249	0,018	7,23
7	0,218	0,250	0,235	0,234	0,016	6,76
8	0,226	0,242	0,253	0,240	0,014	5,62
9	0,259	0,244	0,252	0,252	0,007	2,97
10	0,204	0,201	0,247	0,217	0,026	11,84
11	0,200	0,258	0,271	0,243	0,038	15,64
12	0,283	0,276	0,265	0,275	0,009	3,24
13	0,256	0,283	0,249	0,263	0,018	6,92
14	0,252	0,269	0,264	0,262	0,009	3,29

**Tabelle A 15:** <sup>15</sup>NO-Atomhäufigkeiten der drei Parallelen in V2 in At-%.

Dauer in Tagen	<sup>15</sup> NO-Atomhäufigkeiten		
	Z1	Z2	Z3
0	11,235	15,383	29,850
1	14,137	19,977	30,030
2	16,935	18,199	26,917
3	15,526	20,010	24,397
4	16,758	18,597	24,051
5	17,268	17,838	22,123
6	13,985	17,349	23,694
7	16,448	16,565	22,939
8	14,774	18,873	24,500
9	16,682	17,146	23,453
10	11,661	15,103	20,599
11	11,012	18,902	23,002
12	17,224	19,483	24,401
13	15,839	18,338	24,362
14	14,137	17,985	22,749

**Tabelle A 16:** Ammoniumkonzentrationen der drei Parallelen in Versuch V2 in µgN/kgTM.

Dauer in Tagen	NH <sub>4</sub> -Konzentrationen mgN/kgTM			MW	SD	RSD	Bemerkung
	Z1	Z2	Z3				
0	5,90	8,29	4,35	6,18	1,98	32,05	KCl-ex.
0	0,54	0,67	0,60	0,60	0,06	10,70	
2	0,84	0,73	3,80	1,79	1,74	97,49	
5	5,72	3,77	4,83	4,77	0,97	20,40	
8	0,89	2,48	0,51	1,29	1,05	80,84	
11	2,87	6,12	2,79	3,93	1,90	48,35	
14	10,37	10,74	6,58	9,23	2,30	24,96	KCl.ex*F <sub>Korr</sub>
14	39,24	40,62	24,88	34,92	8,72	24,96	KCl-ex

**Tabelle A 17:  $^{15}\text{NH}_4$ -Atomhäufigkeiten der drei Parallelen in Versuch V2 in At-%.**

Dauer in Tagen	$^{15}\text{NH}_4$ -Atomhäufigkeiten			Bemerkung
	Z1	Z2	Z3	
0	1,733	33,853	0,503	
2	n.b.	n.b.	0,636	
5	15,940	36,556	0,749	
8	n.b.	n.b.	n.b.	
11	15,952	32,209	0,873	
14	19,174	37,071	0,800	KCl-ex.

**Tabelle A 17: Nitratkonzentration der drei Parallelen in Versuch V2 in mgN/kgTM.**

Dauer in Tagen	NO <sub>3</sub> -Konzentrationen mgN/kgTM			MW	SD	RSD	Bemerkung
	Z1	Z2	Z3				
0	33,04	32,64	32,39	32,78	0,20	0,62	KCl-ex.
0	22,16	21,37	27,16	23,56	3,14	13,32	
2	34,85	29,11	21,72	28,56	6,58	23,05	
5	30,06	28,38	25,20	27,88	2,47	8,86	
8	28,85	29,69	28,47	29,00	0,62	2,14	
11	35,75	37,99	32,15	35,30	2,95	8,35	
14	43,46	42,72	41,56	42,58	0,96	2,25	KCl*F <sub>Korr</sub>
14	29,36	28,86	28,08	28,77	0,65	2,25	KCl-ex.

**Tabelle A 18:  $^{15}\text{N}$ -Nitrathäufigkeiten in Versuch V2 in At-%.**

Dauer in Tagen	$^{15}\text{NO}_3$ -Atomhäufigkeiten			Bemerkungen
	Z1	Z2	Z3	
0	0,37	0,39	74,75	KCl-ex
0	0,40	0,58	72,79	
2	0,63	2,17	71,83	
5	1,07	3,41	70,30	
8	1,35	4,30	68,83	
11	1,69	5,08	67,42	
14	2,11	5,45	65,66	KCl-ex.

**Tabelle A 19:**  $^{15}\text{NH}_4\text{-WFR}$  in Versuch V2 in %, graue Werte wurden interpoliert.

Dauer in Tagen	gemessen		gemessen		theoretisch		WFR %
	á NH4+	[NH4+]	á NO3-	[NO3-]	á NH4+	[NH4+]	
0	33,487	0,665	0,217	21,367	95	25	1,13
2	34,839	0,729	1,807	29,108	95	25	3,28
5	36,190	3,771	3,044	28,383	95	25	9,38
8	34,016	2,480	3,933	29,686	95	25	8,47
11	31,843	6,122	4,716	37,990	95	25	15,75
14	36,705	10,736	5,085	42,724	95	25	25,74
						MW	10,63

**Tabelle A 20:**  $^{15}\text{N-NO}_3\text{-WFR}$  des Versuchs V2 in %.

Dauer in Tagen	gemessen		theoretisch		WFR %	
	á NO3-	[NO3-]	á NO3-	[NO3-]		
0	72,422	27,16	98	25	80,27	
2	71,460	21,72	98	25	63,35	
5	69,933	25,20	98	25	71,92	
8	68,468	28,47	98	25	79,57	
11	67,051	32,15	98	25	87,99	
14	65,296	41,56	98	25	110,77	
					MW	82,31

**Tabelle A 21:** Prozentuale Anteile der HET, AUT und DEN an der  $\text{N}_2\text{O}$ -Emission in Versuch V2 in %.

Dauer in Tagen	Anteil an $\text{N}_2\text{O}$ -Emission			Summe
	HET	AUT	DEN	
0	1,5	22,7	15,5	39,7
2	1,8	13,3	66,5	81,5
5	-0,9	21,9	20,4	41,5
8	0,6	19,8	17,0	37,4
11	3,5	15,8	21,7	41,0
14	1,0	16,9	21,9	39,8
MW	1,3	18,4	27,2	46,8
SD	1,45	3,69	19,43	17,1
MW <sub>o.E.</sub>			19,3	39,9
SD <sub>o.E.</sub>			2,87	1,59

**Tabelle A 22: Prozentuale Anteile der HET, AUT und DEN an der NO-Emission in Versuch V2 in %.**

Dauer in Tagen	Anteil an NO-Emission			Summe
	HET	AUT	DEN	
0	20,26	54,23	40,53	115,02
2	23,90	53,80	36,88	114,58
5	19,30	45,72	30,88	95,91
8	12,53	50,39	34,93	97,85
11	3,87	53,37	33,41	90,64
14	10,19	43,41	34,06	87,66
MW	15,01	50,15	35,11	100,28
SD	7,46	4,59	3,30	11,82

**Tabelle A 23: N<sub>2</sub>O-Emission der drei Parallelen in Versuch 3 in µgN/(kg\*h).**

Dauer in Tagen	N <sub>2</sub> O-Emission µgN/(kg*h)			MW	SD	RSD %
	Z1	Z2	Z3			
0	0,040	0,039	0,039	0,040	0,001	1,98
1	0,087	0,059	0,050	0,066	0,019	29,65
2	0,162	0,061	0,085	0,103	0,053	51,23
3	0,237	0,071	0,086	0,131	0,092	70,24
4	0,319	0,063	0,060	0,147	0,149	101,05
5	0,419	0,063	0,056	0,180	0,208	115,71
6	0,366	0,061	0,067	0,165	0,174	105,63
7	0,417	0,068	0,069	0,185	0,201	108,80
8	0,405	0,092	0,051	0,183	0,194	106,12
9	0,294	0,041	0,030	0,122	0,149	122,85
10	0,087	0,044	0,033	0,055	0,028	51,39
11	0,052	0,030	0,031	0,037	0,012	33,32
12	0,045	0,036	0,031	0,037	0,007	18,83
13	0,039	0,033	0,026	0,033	0,007	20,47
14	0,031	0,031	0,026	0,030	0,003	10,16
15	0,032	0,028	0,027	0,029	0,003	9,18
16	0,029	0,034	0,027	0,030	0,003	11,36

**Tabelle A 24:**  $^{15}\text{N}_2\text{O}$ -Atomhäufigkeiten der drei Parallelen in Versuch V3 in At-%.

Dauer in Tagen	$^{15}\text{N}_2\text{O}$ -Atomhäufigkeiten		
	Z1	Z2	Z3
0	n.b.	n.b.	0,840
1	0,984	1,500	17,381
2	0,718	0,820	49,457
3	0,878	0,837	49,813
4	1,147	1,694	34,377
5	0,917	2,000	37,322
6	0,920	1,552	35,290
7	1,117	1,652	31,790
8	1,048	1,430	21,295
9	0,984	1,549	13,850
10	1,186	1,326	15,659
11	1,666	1,587	9,429
12	1,530	1,189	5,763
13	0,967	1,156	2,171
14	0,857	1,457	1,701
15	0,769	1,506	1,720
16	1,018	1,191	1,261

**Tabelle A 25: NO-Emission der drei Parallelen in Versuch 3 in  $\mu\text{gN}/(\text{kg}\cdot\text{h})$ .**

Dauer in Tagen	NO-Emission			MW	SD	RSD %
	Z1	Z2	Z3			
0	0,108	0,109	0,115	0,111	0,004	3,63
1	0,111	0,113	0,113	0,112	0,001	0,88
2	0,110	0,111	0,112	0,111	0,001	1,11
3	0,110	0,111	0,110	0,110	0,001	0,49
4	0,108	0,108	0,109	0,108	0,001	0,66
5	0,107	0,108	0,108	0,107	0,000	0,40
6	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
7	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
8	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
9	0,055	0,055	0,055	0,055	0,000	0,47
10	0,055	0,053	0,054	0,054	0,001	1,54
11	0,054	0,053	0,054	0,054	0,001	1,08
12	0,053	0,054	0,052	0,053	0,001	1,99
13	0,054	0,054	0,053	0,054	0,001	0,97
14	0,052	0,053	0,054	0,053	0,001	1,89
15	0,052	0,053	0,054	0,053	0,001	1,39
16	0,052	0,054	0,053	0,053	0,001	1,44

**Tabelle A 26: <sup>15</sup>NO-Atomhäufigkeiten der drei Parallelen in Versuch V3 in At-%.**

Dauer in Tagen	<sup>15</sup> NO-Atomhäufigkeiten		
	Z1	Z2	Z3
0	12,444	22,675	20,168
1	10,071	18,929	10,393
2	16,396	18,881	11,166
3	14,254	19,650	14,730
4	14,112	21,896	8,788
5	14,135	18,864	17,732
6	n.b.	n.b.	n.b.
7	n.b.	n.b.	n.b.
8	n.b.	n.b.	n.b.
9	22,295	12,658	10,063
10	26,731	13,253	15,313
11	38,403	n.b.	n.b.
12	46,948	n.b.	n.b.
13	30,416	n.b.	n.b.
14	n.b.	n.b.	17,666
15	n.b.	n.b.	n.b.
16	n.b.	27,000	n.b.

**Tabelle A 27 Ammoniumkonzentrationen der drei Parallelen des Versuchs V3 in mgN/kgTM.**

Dauer in Tagen	NH <sub>4</sub> -Konzentrationen mgN/kg			MW	SD	RSD	Bemerkung
	Z1	Z2	Z3				
0	27,22	22,81	32,13	27,39	4,66	17,03	KCl-ex
0	2,59	2,54	3,77	2,97	0,70	23,49	
2	2,85	2,34	2,68	2,62	0,26	10,02	
5	3,17	3,82	4,32	3,77	0,58	15,29	
9	3,51	2,45	4,27	3,41	0,92	26,82	
13	4,54	5,60	2,34	4,16	1,66	40,01	
16	6,42	6,69	5,32	6,14	0,73	11,88	
16	28,39	37,40	50,71	38,83	11,23	28,91	KCl-ex

**Tabelle A 28:**  $^{15}\text{NH}_4$ -Häufigkeiten der drei Parallelen in Versuch V3 in At-%.

Dauer in Tagen	$^{15}\text{NH}_4$ -Atomhäufigkeiten		
	Z1	Z2	Z3
0	2,210	26,452	0,633
2	9,348	n.b.	0,528
5	10,062	21,784	0,701
9	11,325	15,359	0,804
13	13,402	22,558	0,895
16	14,665	25,555	0,562

**Tabelle A 29** Nitratkonzentration der drei Parallelen in Versuch V3 in mgN/kgTM.

Dauer in Tagen	NO <sub>3</sub> -Konzentrationen mgN/kgTM			MW	SD	RSD	
	Z1	Z2	Z3				
	72,48	80,63	66,85	73,32	6,93	9,45	KCl-ex
0	30,52	28,79	33,07	30,79	2,15	6,99	
2	33,66	34,20	32,74	33,53	0,74	2,21	
5	35,25	33,16	31,88	33,43	1,70	5,08	
9	34,88	32,74	37,77	35,13	2,53	7,19	
13	37,39	38,88	35,73	37,33	1,58	4,22	
16	62,41	63,64	67,54	64,53	2,68	4,16	
16	44,69	45,28	45,24	45,07	0,33	0,73	KCl-ex

**Tabelle A 30:**  $^{15}\text{NO}_3$ -Häufigkeiten der drei Parallelen in V3 in At-%.

Dauer in Tagen	$^{15}\text{NO}_3$ -Atomhäufigkeiten			Bemerkungen
	Z1	Z2	Z3	
	0,41	0,52	69,98	KCl-Ex
0	0,372	0,418	70,633	
2	0,469	0,864	70,398	
5	0,541	1,019	70,032	
9	0,642	1,238	69,566	
13	0,719	1,437	69,230	
16	0,867	1,731	68,357	
16	0,76	1,40	68,27	KCl-Ex

**Tabelle A 31:**  $^{15}\text{N}$ -Ammonium-WFR des Versuchs V3 in %.

Dauer in Tagen	gemessen		gemessen		theoretisch		WFR %
	á NH4+	[NH4+]	á NO3-	[NO3-]	á NH4+	[NH4+]	
0	26,086	2,54	0,052	28,79	95	25	2,85
2	23,752	2,34	0,498	34,20	95	25	3,05
5	21,418	3,82	0,653	33,16	95	25	4,35
9	14,993	2,45	0,872	32,74	95	25	2,75
13	22,192	5,60	1,071	38,88	95	25	6,98
16	25,189	6,69	1,365	63,64	95	25	10,76
						MW	5,12

**Tabelle A 32:**  $^{15}\text{NO}_3$ -WFR des Versuchs V3 in %.

Dauer in Tagen	gemessen		theoretisch		WFR %
	á NO3-	[NO3-]	á NO3-	[NO3-]	
0	70,267	33,07	98	25	94,84
2	70,032	32,74	98	25	93,57
5	69,666	31,88	98	25	90,65
9	69,200	37,77	98	25	106,69
13	68,864	35,73	98	25	100,42
16	67,991	67,54	98	25	187,45
				MW <sub>o.E.</sub>	93,02
				MW	112,27

**Tabelle A 33: Anteile der HET, AUT und DEN an der N<sub>2</sub>O-Emission in Versuch V3 in %.**

Dauer in Tagen	N <sub>2</sub> O-Emission			Summe
	HET	AUT	DEN	
0	0,663	1,356	1,174	3,193
2	0,614	0,872	70,243	71,729
5	-0,107	6,785	53,225	59,903
9	-0,210	8,493	19,812	28,095
13	0,571	4,919	3,069	8,559
16	0,865	4,518	1,803	7,186
			MW	29,78
			SD	29,45

**Tabelle A 34: Anteile an der NO-Emission.**

Dauer in Tagen	NO-Emission			Summe
	HET	AUT	DEN	
0	20,93	84,99	27,68	133,60
2	18,21	77,24	15,19	110,64
5	10,61	86,45	24,40	121,46
9	27,45	80,68	13,39	121,52
13	34,41	97,34	23,23	154,98
16	-	-	-	-
			MW	128,44