

## 14 Deposition von N-haltigen Verbindungen in naturnahe Ökosysteme landwirtschaftlich dominierter Räume

H. Schulz

UFZ Leipzig-Halle GmbH, Sektion Bodenforschung, Halle/Saale

### Abstract

*Deposition of nitrogous compounds in natural ecosystems in farming areas*

*The natural isotope ratios of ammonia, ammonium, nitrogen dioxide and nitrate were analysed by means of passive samplers and Scots pine tree barks. Both methods can also be used as a tool to quantify dry and wet depositions of nitrogen ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ) or their transformation products  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{NO}_3^-$ . Furthermore, the bark method offers a simple way to study spatial and temporal patterns of airborne N-containing compounds on a regional scale. The data of dry deposition measurement of ammonia and nitrogen dioxide represent the first deposition rates which also enable the emission of NO from the nitrification process in the humus layer of Scots pine forest ecosystems to be estimated. Knowledge of the natural isotope ratios of  $\text{NH}_3$  and  $\text{NO}_2$  allows qualitative distinction between N emissions from different sources and the study of the N uptake by plants.*

### Zusammenfassung

Mit Hilfe von Passivsammlern und Kiefernborke konnten die natürlichen Isotopensignaturen von Ammoniak, Ammonium, Stickstoffdioxid und Nitrat analysiert werden. Die Verfahren eignen sich auch für die quantitative Bewertung von trockenen gasförmigen N-Depositionen ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ) oder der mit dem Niederschlag eingetragenen N-Formen  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{NO}_3^-$ . Damit war es z.B. möglich, die Stoffeinträge von Ammonium und Nitrat in Kiefernforstökosysteme im Verlauf der letzten 10 Jahren kontinuierlich zu erfassen. Mit den vorliegenden Messwerten können erstmalig Depositionsraten für  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}_2$  in Kiefernforsten angegeben werden, die auch eine Abschätzung der Emission von NO aus Nitrifikationsprozessen im Boden erlauben. Durch Kenntnis der natürlichen Isotopenverhältnisse von  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}_2$  sowie ihrer Umwandlungsprodukte sind Aussagen sowohl zu ihrer Herkunft als auch zur Aufnahme durch die Vegetation möglich.

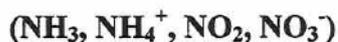
## 14.1 Einleitung

Im Jahre 1993 wurde in ca. 95 % aller Wald- und Forstökosysteme von Deutschland die kritische Eintragsmenge (Critical Load) von 10 kg Stickstoff pro Hektar und Jahr (kg N/ha\*a) überschritten (ISERMANN & ISERMANN 1995). Derzeit muss mit durchschnittlichen N-Einträgen von 15 bis 30 kg N/ha\*a gerechnet werden. Damit liegen die regional und global auftretenden N-Depositionen in Waldökosysteme um etwa das 2,5-fache über dem o.g. Critical Load. An dieser Belastungssituation für bewaldete Ökosysteme, wird sich auch in den nächsten fünf Jahren nicht viel verändern, da bis zum Jahr 2005 die NH<sub>3</sub>-Emissionen von bisher 608.000 auf ca. 650.000 t N pro Jahr wieder ansteigen werden (ISERMANN & ISERMANN 1998). Die mit annähernd zu 90 % allein von der Landwirtschaft verursachten NH<sub>3</sub>-Emissionen werden dann erstmalig um ca. 18 % höher sein als die NO<sub>x</sub>-Emissionen aus dem Energiebereich (550.000 t). In Waldökosystemen führen atmogene N-Einträge zur Überernährung bei Nadelgehölzen mit erheblichen Vitalitätsstörungen. Gleichzeitig werden Biodiversitätsveränderungen in der Bodenvegetation und N-Verluste in Form von Nitratauswaschung in das Grundwasser und/oder die Freisetzung von klimarelevanten Spurengasen (NO, N<sub>2</sub>O) nachgewiesen. Diesen aus ökologischer Sicht überaus kritisch zu bewertenden Auswirkungen von N-Depositionen auf naturnahe Ökosysteme wird durch die nachfolgenden Untersuchungen zur Identifizierung und Quantifizierung von atmogenen N-Verbindungen in Kiefernforstökosystemen Rechnung getragen.

## 14.2 Material und Methoden

### *Identifizierung und Quantifizierung von atmogenen N-Verbindungen*

#### 14.2.1 Natürliche Isotopensignaturen von atmogenen Depositionsformen



Die Ablagerung (Deposition) von Ammoniak (NH<sub>3</sub>) und Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) und ihren Folgeprodukten Ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) sowie Nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) auf die Vegetation erfolgt sowohl trocken (NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> bzw. NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) als auch nass (hauptsächlich NH<sub>4</sub><sup>+</sup> bzw. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Dabei bleibt die Herkunft der Gase und Aerosole unbekannt, d.h. es können keine Aussagen zum Emittenten dieser N-Verbindungen gemacht werden, wenn lediglich die Depositionsrate in kg N/ ha\*a der jeweiligen N-Form quantitativ erfasst wird. Damit bleibt der Verursacher der N-Emissionen im Verborgenen. Ein eindeutige Zuordnung der N-Einträge zu einem Emittenten ist nicht möglich. Durch Bestimmung der natürlichen Isotopenverhältnisse (δ-Werte) von NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>2</sub>, und NO<sub>3</sub><sup>-</sup> kann die N-Quelle identifiziert werden. Zu diesem Zweck der Quellenidentifizierung und für

Fragestellungen zur N-Aufnahme in Pflanzen wurden daher die  $\delta$ -Werte der o.g. N-Formen in den Matrices Umgebungsluft, Unterkrone Niederschlag und Baumborken von Kiefernforstökosystemen bestimmt. Für die Gewinnung von gasförmigen Proben ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ) wurden speziell präparierte Celluloseacetat-Filter (MOORE 1977) verwendet, die in Probekaliber nach DÄMMGEN et al. (1985) eingesetzt und in 3 m Höhe an Bäumen installiert wurden. Der Unterkrone Niederschlag wurde mit Hilfe von Bulk-Sammlern im Kiefernbestand gesammelt. Borken wurden nach der von SCHULZ et al. (1999) beschriebenen Methode von 80-jährigen Kiefern entnommen. Die Probenaufarbeitung und -vorbereitung zur Isotopenanalyse erfolgte nach SCHULZ et al. (2000). Unabhängig von der untersuchten Probenmatrix wurden  $\text{NH}_3$  bzw.  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{NO}_2$  bzw.  $\text{NO}_3^-$  getrennt von einander zur Messprobe entweder direkt oder nach Reduktion von  $\text{NO}_3^-$  zum  $\text{NH}_4^+$  mit der Kjeldahl-Methode nach Zugabe von Magnesiumoxid destilliert. Die nach Titration mit Schwefelsäure resultierende Ammoniumsulfat-Lösung wurde zur Trocknung eingedampft und 200–300  $\mu\text{g}$  des Salzes wurden der massenspektrometrischen Isotopenanalyse zugeführt. Zur Messung der natürlichen Isotopenverhältnisse des Stickstoffs (GEHRE et al. 1994) wurde das Online-System (ConFlo-IRMS), bestehend aus dem Elementaranalysator (Carlo Erba 1108) und einem Gasmassenspektrometer (Finnigan-Delta C) eingesetzt.

#### **14.2.2 Ermittlung von trockenen gasförmigen Depositionen**

Die Gesamtmenge der trockenen Depositionen von  $\text{NH}_3$  bzw.  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{NO}_2$  bzw.  $\text{NO}_3^-$  wird durch die Immissionskonzentration und die Depositionsgeschwindigkeit festgelegt. Da die Depositionsgeschwindigkeit durch äußere Faktoren (Windgeschwindigkeit, atmosphärische Stabilität, Rauigkeit und pH-Wert von Pflanzenoberflächen, z.B. Kiefernadeln, Senkenstärke der Vegetation) stark beeinflusst wird, ist eine Abschätzung der trockenen Deposition äußerst schwierig (DUYZER et al. 1992).

### **14.3 Ergebnisse und Diskussion**

#### **14.3.1 Natürliche Isotopensignaturen von atmogenen Depositionsformen**

( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ )

In Abb. 141 sind die in den verschiedenen Matrices bestimmten mittleren  $\delta$ -Werte von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2$ , und  $\text{NO}_3^-$  mit ihren Standardabweichungen zusammenfassend dargestellt.

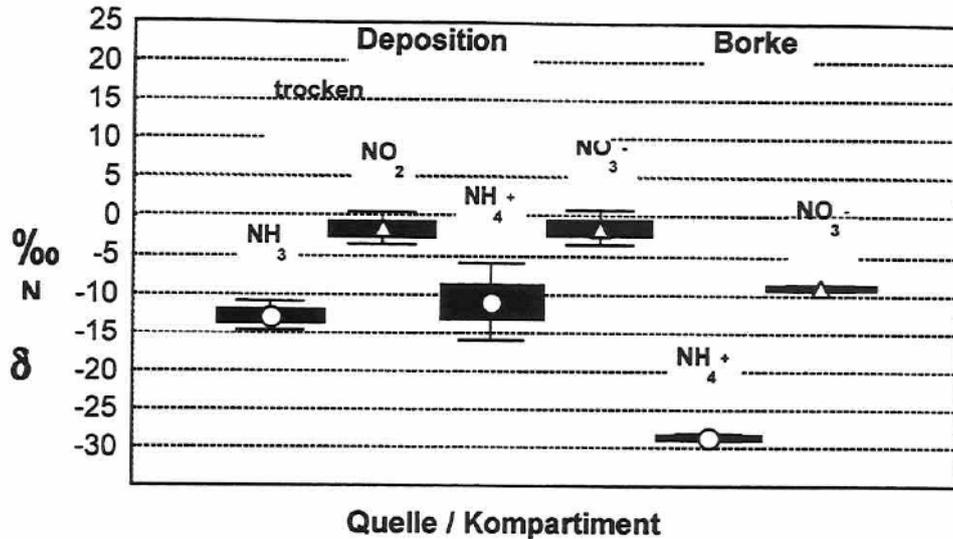


Abb. 14.1)  
 Natürliche Isotopenverhältnisse von nassen und trockenen N-Depositionen in  
 Kiefernaltbeständen am Standort Rösa (Dübener Heide)

Man erkennt deutlich, dass die in 14-Tage-Sammelproben analysierten  $\delta$ -Werte für die trockene und nasse N-Deposition (Umgebungsluft und Unterkronenniederschlag) im Vergleich zur Borkenmatrix (trockene und nasse Deposition) einer relativ hohen Streuung unterliegen. Signifikant hohe Abweichungen vom Mittelwert waren für  $\text{NH}_3$  bzw.  $\text{NH}_4^+$  immer im Frühjahr sowie im Spätsommer und für  $\text{NO}_2$  bzw.  $\text{NO}_3^-$  in den Sommermonaten zu beobachten, wenn landwirtschaftliche Aktivitäten ( $\text{NH}_3$ -Freisetzung aus Gülle) oder starkes Verkehrsaufkommen (hohe  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen in der Umgebungsluft) zu verzeichnen waren. Der mittlere  $\delta$ -Wert der Borkenprobe wurde aus 5 Einzelproben bestimmt, die in verschiedenen Kiefernbeständen (Testflächen) des Untersuchungsgebietes zu einem Probenahmeterrin im Jahr (Oktober) gesammelt wurden, d.h. die mittlere Isotopensignatur von Ammonium und Nitrat entspricht der Summe von trockenen und nassen N-Depositionen, die über einen Zeitraum von ca. 2 Jahren auf der Borkenoberfläche adsorbiert wurden. Saisonal bedingte Unterschiede, wie sie in 14-Tage-Sammelproben aus den Bulk-Sammlern beobachtet wurden, werden dadurch nicht sichtbar, woraus letztlich die geringen Standardabweichungen der  $\delta$ -Werte zu erklären sind. Vergleicht man die mittleren  $\delta$ -Werte für  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}_2$  in der Umgebungsluft sowie für  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{NO}_3^-$  im Unterkronenniederschlag, so findet man eine recht gute Übereinstimmung für  $\text{NH}_3$  bzw.  $\text{NH}_4^+$  sowie für  $\text{NO}_2$  bzw.  $\text{NO}_3^-$ . Sie liegen im Bereich von  $-10.0\text{‰}$  bis  $-1.0\text{‰}$  im Unterkronenniederschlag und von  $+1\text{‰}$  bis  $+6\text{‰}$  in der Umgebungsluft. Im Gegensatz dazu sind die  $\delta$ -Werte für  $\text{NH}_4^+$  ( $-23\text{‰}$  bis  $-25\text{‰}$ ) und für  $\text{NO}_3^-$  ( $-2\text{‰}$  bis  $-3.5\text{‰}$ ) in den Borken signifikant negativer. Die Verschiebung der  $\delta$ -Werte bei Ammonium ist auf den hohen Anteil von trockenen gasförmigen  $\text{NH}_3$ -Ablagerungen auf der Borkenoberfläche zurückzuführen. Aus Gülle

freigesetzter Ammoniak ist stark mit  $^{14}\text{N}$  angereichert ( $\delta$ -Werte um ca.  $-40\text{‰}$ ), wie von SCHULZ et al. (2000) durch experimentelle Untersuchungen nachgewiesen wurde. Es ist daher mit hoher Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass die  $\text{NH}_3$ -Ablagerungen auf den Borkenoberflächen auf die Emission von Ammoniak aus Tierhaltungsanlagen zurückzuführen sind.

### 14.3.2 Quantifizierung von trockenen gasförmigen Depositionen

GRÜNHAGE et al. (1988) berechneten anhand der Immissionskonzentrationen unter der Annahme von zwei verschiedenen Depositionsgeschwindigkeiten eine trockene  $\text{NH}_3$ -Deposition von 15 bzw. 39 kg N/ha\*a für gedüngtes Grünland. In späteren Untersuchungen wurde im gleichen Grünlandökosystem anhand mikrometeorologischer Flussmessungen festgestellt, dass in der Jahressumme keine Deposition von  $\text{NH}_3$ , sondern im Gegenteil eine Emission aus dem System erfolgte (GRÜNHAGE et al. 1992). Daraus kann man folgern, dass "hochgedüngte" Agrarökosysteme eher Quellen als Senken für  $\text{NH}_3$  aber auch für  $\text{NO}_2$  darstellen. In Forstökosystemen beträgt nach Angaben von ANDERSON & HOVMAND (1999) der Anteil der trockenen Deposition für  $\text{NH}_3$  13 kg N/ha\*a und für  $\text{NO}_2$  6.5 kg N/ha\*a. Da man davon ausgehen muss, dass die Deposition von  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}_2$  aus den oben angeführten Gründen nicht über allen naturnahen Ökosystemen gleich verläuft (besonders in Kiefernforsten, die durch hohen N-Eintrag stark belastet sind können wahrscheinlich neben Depositionen auch Emissionen erwartet werden) wurden vergleichende Messungen zur Abschätzung der trockenen Deposition in zwei Kiefernbeständen der Dübener Heide (Rösa 2 und Rösa 3) durchgeführt. Zur Bewertung der trockenen Depositionsanteile für  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4^+$  bzw.  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}_3^-$  wurde ein von RUSOW et al. (1995) entwickelter Passivsammler verwendet. Für die quantitative Bestimmung der eingetragenen N-Verbindungen kam die Isotopenverdünnungsmethode (MEHLERT 1996) zur Anwendung. In zwei Messkampagnen wurde die Gesamtdosition von  $\text{NH}_3$  (1999) und  $\text{NO}_2$  (2000) in den Kiefernaltbeständen in 3 m Höhe unter Krone erfasst. Die saisonale Dynamik der trockenen Deposition wird in Abb. 14.2 für  $\text{NH}_3$  und für  $\text{NO}_2$  in Abb. 14.3 wieder gegeben. Man erkennt sowohl für  $\text{NH}_3$  als auch für  $\text{NO}_2$  Depositionsspitzen, die wie schon weiter oben beschrieben, mit landwirtschaftlichen Aktivitäten (Gülleausbringung im Frühjahr und im Spätsommer) oder dem  $\text{NO}_2$ -Anstieg als Folge eines erhöhten Verkehrsaufkommens in den Sommermonaten in Verbindung zu bringen sind. Das besonders ausgeprägte Maximum für die  $\text{NO}_2$ -Deposition von Juni bis August lässt allerdings vermuten, dass die N-Deposition von  $\text{NO}$ -Emissionen aus dem Waldboden, die von Umgebungsozon zu  $\text{NO}_2$  oxidiert werden, überlagert werden und damit die für die untersuchte Messperiode (31.1. bis 11.9.2000) bestimmten mittleren Depositionsraten von  $0.95\pm 0.42$  kg N/ha\*a (Rösa 2) und  $0.98\pm 0.48$  kg N/ha\*a (Rösa 3) wahrscheinlich etwas erhöht

ausfallen. Dennoch bleiben die mit den Passivsammlern ermittelten Depositionsraten sowohl für  $\text{NH}_3$  ( $0.97 \pm 0.45 \text{ kg N/ ha*a}$ ) als auch für  $\text{NO}_2$  ( $1.18 \pm 0.56 \text{ kg N/ ha*a}$ ) am Standort Rösa der Dübener Heide weit unter den von ANDERSON & HOVMAND (1999) angegebenen Werten, so dass bei Vernachlässigung der von den Kiefern über die Stomata aufgenommenen N-Menge als Summe mit der über die nasse Deposition ermittelten  $\text{NH}_4^+$ -N und  $\text{NO}_3^-$ -N Menge eine Gesamtmenge von  $13.6 \text{ kg N/ ha*a}$  für Ammonium-N und von  $8.0 \text{ kg N/ ha*a}$  für Nitrat-N verbleibt.

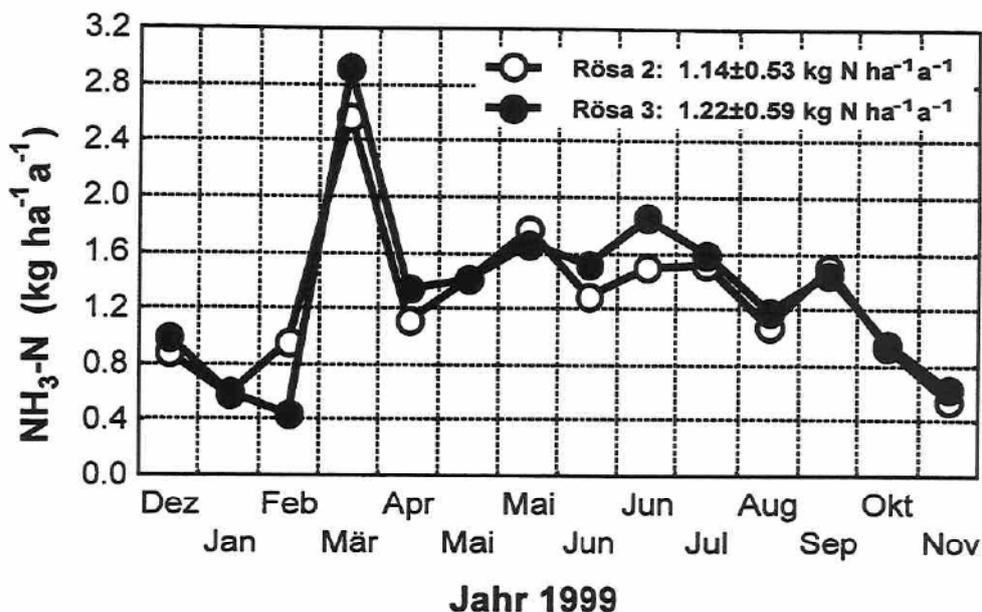


Abb. 14.2) Saisonale Dynamik der trockenen Deposition von  $\text{NH}_3$  am Standort Rösa (Testfläche 2 und Testfläche 3) in der Dübener Heide

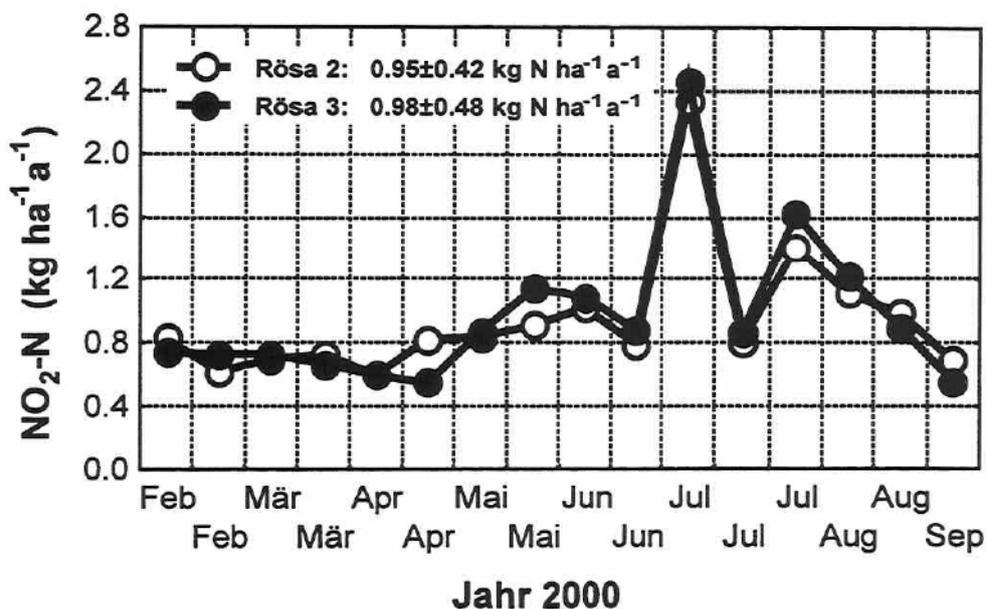


Abb. 14.3) Saisonale Dynamik der trockenen Deposition von  $\text{NO}_2$  am Standort Rösa (Testfläche 2 und Testfläche 3) in der Dübener Heide

### 14.3.3 Räumliche Muster atmogener N-Einträge

Bereits Mitte der 90-er Jahre konnte von SCHULZ et al. (1999) mit Hilfe der Borkenanalyse gezeigt werden, dass der Eintrag von atmogenen N-Formen ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) in Kiefernforste der Dübener Heide signifikanten räumlichen Differenzierungen unterliegt. Während Ammonium-N hauptsächlich an den Randlagen im Norden und Süden der Dübener Heide deponiert wird, wird Nitrat-N vorwiegend im Westen, in Nähe der Ballungszentren um Bitterfeld sowie Gräfenhainichen eingetragen. Als potenzielle Emittenten wurden landwirtschaftliche Betriebe mit intensiver Viehhaltung und der kommunale Bereich mit Hausbrand sowie der Stadtverkehr angenommen. Durch Analyse der natürlichen Isotopenverhältnisse in den Borkenproben von 1994 lassen sich die bisher nur durch Hinzuziehung von Vergleichsproben aus Backgroundgebieten getroffenen Aussagen zur Quellenanalyse nun mit Hilfe der natürlichen Isotopensignaturen von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}_3^-$  bestätigen. Die Kiefernforste der Dübener Heide werden hauptsächlich durch  $\text{NH}_3$ -Emissionen aus Viehställen angrenzender Landwirtschaftsbetriebe belastet. Als Beweis dienen die signifikant hohen  $\delta$ -Werte von Gesamt-N, die ausschließlich in Borkenproben von Kiefernbeständen in Nähe dieser Emittenten gemessen werden (Abb. 14.4).

### 14.3.4 Zeitliche Veränderungen atmogener N-Einträge

In Abb. 14.5 werden die zeitlichen Veränderungen zum mittleren Stoffeintrag von Ammonium-N und Nitrat-N in Kiefernforste am Standort Rösa in der Dübener Heide für den Zeitraum von 1991-1999 graphisch dargestellt. Die Depositionsraten beider atmogenen N-Formen reflektieren die infrastrukturellen Veränderungen im Ballungsraum von Halle-Leipzig-Bitterfeld seit 1990. Während von 1991 bis 1995 die N-Depositionen aufgrund von Stilllegungen im Energie- und Landwirtschaftsbereich in der Region deutlich zurückgegangen sind, wird nun wieder eine Zunahme im N-Eintrag nachgewiesen. Im Jahr 1999 liegt die Depositionsrate von  $\text{NH}_4^+$ -N bereits über dem Niveau im Jahr von 1989. Das Ergebnis der Depositionsmessungen bestätigt die Vorraussagen von ISERMANN & ISERMANN (1998), wobei allerdings noch zu untersuchen bleibt, ob die wieder zunehmende Ammonium-Belastung ausschließlich auf N-Emissionen von Gülle aus lokalen Viehanlagen zurückzuführen ist.

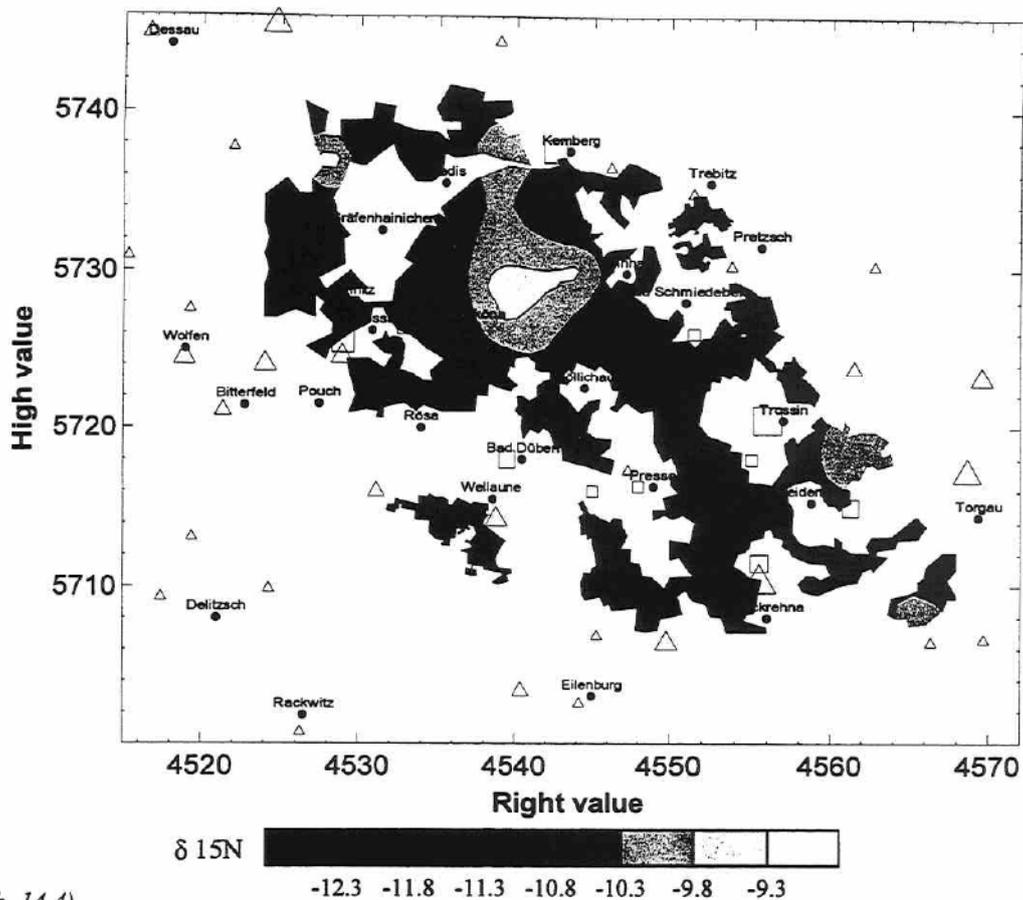


Abb. 14.4)

Räumliche Muster der Isotopensignatur von N-Depositionen in Kiefernaltbeständen der Dübener Heide mit Lage von Hauptemittenten. Die offenen Quadrate stehen für N-Emissionen aus Viehställen ( $16\text{--}120 \text{ t a}^{-1}$ ), die offenen Dreiecke für N-Emissionen aus Industrie, Kommunen und Verkehr ( $10\text{--}1000 \text{ t N a}^{-1}$ )

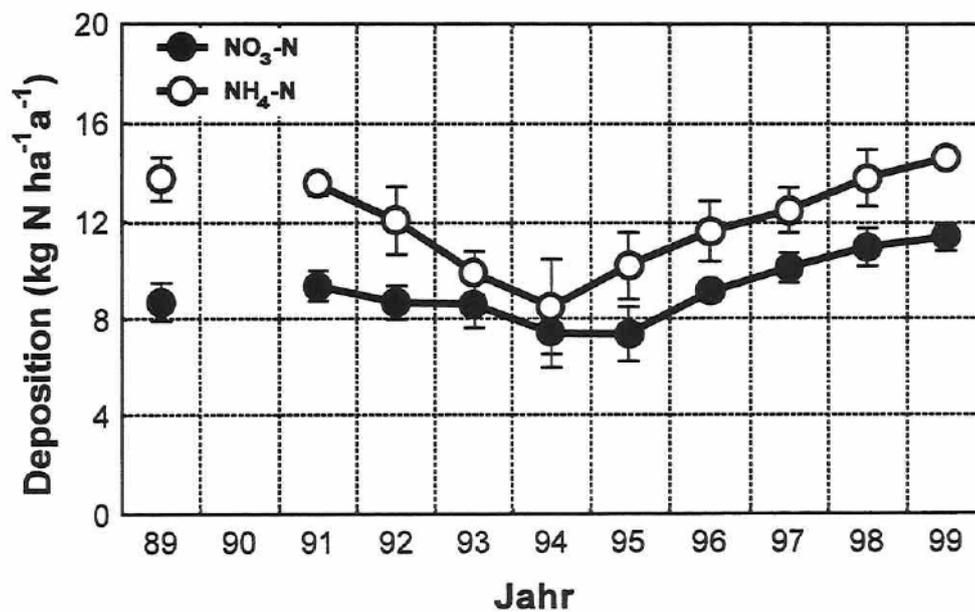


Abb. 14.5)

Veränderungen der nassen Deposition (Borkenanalysen) von Ammonium-N und Nitrat-N am Standort Rösa (Dübener Heide) im Zeitraum von 1989 bis 1999

#### 14.4 Zusammenfassung und Ausblick

Mit Hilfe von Passivsammlern und Kiefernborke konnten die natürlichen Isotopensignaturen von Ammoniak, Ammonium, Stickstoffdioxid und Nitrat analysiert werden. Die Verfahren eignen sich auch für die quantitative Bewertung von trockenen gasförmigen N-Depositionen ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ) oder der mit dem Niederschlag eingetragenen N-Formen  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{NO}_3^-$ . Damit war es z.B. möglich, die Stoffeinträge von Ammonium und Nitrat in Kiefernforstökosysteme im Verlauf der letzten 10 Jahren kontinuierlich zu erfassen. Mit den vorliegenden Messwerten können erstmalig Depositionsraten für  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}_2$  in Kiefernforsten angegeben werden, die auch eine Abschätzung der Emission von  $\text{NO}$  aus Nitrifikationsprozessen im Boden erlauben. Durch Kenntnis der natürlichen Isotopenverhältnisse von  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}_2$  sowie ihrer Umwandlungsprodukte sind Aussagen sowohl zu ihrer Herkunft als auch zur Aufnahme durch die Vegetation möglich. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die speziellen Untersuchungen zur N-Deposition in Kiefernforsten der Dübener Heide die Grundlage für weitergehende Forschungsarbeiten in neuen Verbundprojekten darstellen, wo Fragestellungen zur differenzierten N-Aufnahme als Ursache von Biodiversitätsveränderungen sowie der Einfluss der Vegetation auf den N-Austrag aus dem Boden in das Grundwasser und/oder die Atmosphäre bearbeitet werden sollen.

UFZ-Bericht

**Einfluß der Landnutzung auf Landschaftshaushalt  
und Biodiversität in agrarisch dominierten Räumen**

Heidrun Mühle (Hrsg.)

UFZ - Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH