

Prozesse und Regulation der N₂O- und N₂-Freisetzung aus Waldböden

Eine ¹⁵N-Tracer-Studie unter Anwendung
der ¹⁵N-Online-Equilibrierung

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Anne-Sophie Koch
aus Oslo/Norwegen

Göttingen 2000

D 7

Referent: Prof. Dr. M. Runge

Korreferent: Prof. Dr. H. Dierschke

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Oktober 2000

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Problemstellung.....	1
1.1. Problemstellung.....	1
1.2. Stand der Wissenschaft.....	2
1.3. Zielsetzung.....	7
2. Methode der ¹⁵ N-Online-Equilibrierung.....	9
2.1. Methodenüberblick.....	9
2.1.1. Bestimmung der N-Emission unter Anwendung der ¹⁵ N-Tracertechnik.....	10
2.1.1.1. ¹⁵ N-Bilanzierungsmethode.....	11
2.1.1.2. Direkte Messung der gasförmigen N-Freisetzungen.....	12
2.1.1.2.1. ³⁰ N ₂ -Methode.....	13
2.1.1.2.2. Equilibrierungsmethoden.....	14
2.2. Aufbau der Meßapparatur zur ¹⁵ N-Online-Equilibrierung.....	16
2.3. Kalkulationsgrundlagen zur Berechnung der N ₂ -Freisetzung.....	19
2.3.1. Grundlagen der statistischen und nicht-statistischen Verteilung.....	19
2.3.2. Berechnung der N ₂ -Emission nach Equilibrierung.....	21
2.3.3. Berechnung der N ₂ -Emission nach Erfassung der Massen 28, 29 und 30.....	22
2.4. Prüfung der Meßapparatur auf Eignung.....	24
2.4.1. Herstellung ¹⁵ N-angereicherter Standardgase.....	24
2.4.2. Reproduzierbarkeit der ¹⁵ N-Anreicherung nach Equilibrierung.....	25
2.4.3. Trennung der N-Komponenten.....	27
2.5. Methodische Vergleichsmessungen.....	30
2.5.1. Vergleich zur ³⁰ N ₂ -Methode.....	30
2.5.2. Vergleich zur gaschromatographischen N ₂ -Messung.....	35
2.6. Meßempfindlichkeit.....	39

3. Prozesstudien - Anwendung der ^{15}N -Online Equilibrierung	41
3.1. Versuchsmaterial und Analysemethoden	41
3.1.1. Beschreibung der untersuchten Böden	41
3.1.2. Exsikkatorversuche - Untersuchung gestörter Bodenproben	44
3.1.2.1. Inkubationssystem	44
3.1.2.2. Probenvorbereitung	45
3.1.2.3. Einstellung der Inkubationsatmosphäre	46
3.1.2.4. Untersuchung der Inkubationsatmosphäre	46
3.1.2.5. Inkubationsvarianten	46
3.1.3. Mikrokosmenversuche - Untersuchung ungestörter Bodensäulen	49
3.1.3.1. Probenahme und Probenvorbereitung	49
3.1.3.2. Aufbau der Mikrokosmenanlage	49
3.1.3.3. Versuchskonzept	50
3.1.3.4. Zusammensetzung der Beregnungslösung	53
3.1.3.5. Beprobung der Gas-, Lösungs- und Bodenfestphase	55
3.1.4. Analyseverfahren	57
3.1.4.1. Analytik der Gasphase	57
3.1.4.2. Analytik der Bodenlösungsphase	59
3.1.4.3. Analytik der Bodenfestphase	60
3.1.4.4. ^{15}N -Analytik	61
3.1.5. Kalkulation bodeninterner N-Transformationen	63
3.1.6. Statistische Verfahren	65
3.2. Regulation der N-Emission gestörter Bodenproben	66
3.2.1. Abhängigkeit der N-Emission vom Sauerstoffgehalt	66
3.2.1.1. N-Freisetzung bei respiratorisch reduzierten O_2 -Gehalten	66
3.2.1.2. N-Freisetzung unter anaeroben Bedingungen	70
3.2.1.3. Temperaturabhängige N-Freisetzung	75
3.2.2. Abhängigkeit der N-Emission vom Nitratgehalt	77
3.3. Prozesse der N-Transformation ungestörter Bodensäulen	84
3.3.1. Ursachen und Raten der gasförmigen N-Emission	84
3.3.1.1. Voraussetzungen zur Vergleichbarkeit der ^{15}N -Tracervarianten	84
3.3.1.2. ^{15}N - N_2O -Emissionsraten	88
3.3.1.3. ^{15}N - N_2 -Emissionsraten	91
3.3.1.4. ^{15}N -Anreicherung emittierender N-Quellen	94
3.3.1.5. Bedeutung steuernder Parameter der Stickstoffemission	97
3.3.1.6. Bewertung der Versuchsergebnisse	100
3.3.1.7. 'hot-spots'	102

3.3.2.	N-Transformation.....	105
3.3.2.1.	Gesamt-N-Leaching.....	105
3.3.2.2.	Austrag applizierten ¹⁵ N-Stickstoffs.....	107
3.3.2.3.	¹⁵ N-Bilanz.....	110
4.	Zusammenfassung.....	116
5.	Literaturverzeichnis.....	120

Verzeichnis häufig verwendeter Abkürzungen

n	molarer ^{15}N -Gehalt
d	molarer Mischungsquotient des ^{15}N -angereicherten zum atmosphärischen N_2
x_D	^{15}N -Anreicherung des 'Denitrifikationsstickstoffs'
x_a	^{15}N -Anreicherung der Atmosphäre
x_{eq}	^{15}N -Anreicherung equilibrierter Gasproben
x_{neq}	^{15}N -Anreicherung nicht-equilibrierter Gasproben
R_{29}	Molmassenverhältnis $^{29}\text{N}_2/^{28}\text{N}_2$
R_{30}	Molmassenverhältnis $^{30}\text{N}_2/^{28}\text{N}_2$
TS	Trockensubstanz
$WFPS$	wassergefülltes Porenvolumen
$At.\%$	Atomprozent
R^2	Regressionskoeffizient
Δd	Differenz theoretischer und gemessener d-Werte
Sd	Varianz der gemessenen d-Werte nach Fehlerfortpflanzung
M	N-Menge
MNO_3	Menge des im Perkolat nachgewiesenen $\text{NO}_3\text{-N}$
MNO_3F	Menge des applizierten $\text{NO}_3\text{-N}$
$MNitS$	Menge des aus der Nitrifikation bodenbürtigen NH_4 freigesetzten $\text{NO}_3\text{-N}$
$MNitF$	Menge des aus der Nitrifikation düngerbürtigen NH_4 freigesetzten $\text{NO}_3\text{-N}$
MNH_4	Menge des im Perkolat nachgewiesenen $\text{NH}_4\text{-N}$
$MAmS$	Menge des aus der Ammonifikation bodenbürtigen N freigesetzten $\text{NH}_4\text{-N}$
$MRem$	Menge des aus der Remineralisation freigesetzten $\text{NH}_4\text{-N}$
RNN	Rate der Netto-Nitrifikation
$RNRe$	Rate der Netto-Remineralisation
$RNAm$	Rate der Netto-Ammonifikation
RNM	Rate der Netto-Mineralisation

Tabellenverzeichnis -Kurztitel-

Tab. 1: Ausbeute der ^{15}N - N_2O -Standardgase als Funktion der pH-Werte im Reaktionsmedium.....	25
Tab. 2: Reproduzierbarkeit der N_2 -Emission nach ^{15}N -Online-Equilibrierung der N_2 -Standardgase.....	26
Tab. 3: Vergleichsmessungen zur Vollständigkeit der N_2O -Abtrennung.....	29
Tab. 4: Meßgenauigkeit des molaren N_2 -Mischungsquotienten d beim Vergleich der ^{15}N -Online-Equilibrierungsmethode zur $^{30}\text{N}_2$ -Methode.....	32
Tab. 5: N_2 -Freisetzung gestörter Bodenproben im Methodenvergleich der massenspektrometrischen und gaschromatographischen N_2 -Erfassung.....	37
Tab. 6: Zeitabhängige Variabilität der ^{15}N -Häufigkeiten im denitrifizierenden N-Pool.....	38
Tab. 7: Einganguntersuchungen ausgewählter Bodenparameter.....	42
Tab. 8: Eingestellte maximale 'Wasserhaltekapazität' der untersuchten Böden.....	45
Tab. 9: Inkubationsbedingungen der Versuchsvarianten A-E.....	47
Tab. 10: Eingestellte Bodenstickstoffgehalte während der Untersuchung zum Einfluß des Nitrat als regulierenden Parameter der N-Emission.....	48
Tab. 11: Charakteristik der ^{15}N -Tracervarianten.....	51
Tab. 12: Vergleich der Elementeträge über die Freilandkronentraufe und die künstliche Beregnungslösung.....	54
Tab. 13: Wassergefülltes Porenvolumen der untersuchten Mineralbodenhorizonte.....	69
Tab. 14: N_2O -, N_2 - und CO_2 -Freisetzung bei Sauerstoffgehalten ≤ 5 Vol%.....	71
Tab. 15: Vergleich der bei 14 und 24°C vom Auflagehorizont des Solling (B2) emittierten Stickstoffgase sowie der $(\text{N}_2/\text{N}_2+\text{N}_2\text{O})$ -Verhältnisse.....	75
Tab. 16: N-Freisetzungsraten und $\text{N}_2/(\text{N}_2+\text{N}_2\text{O})$ -Verhältnisse der ^{15}N -Tracervarianten.....	92
Tab. 17: ^{15}N -Anreicherungen des emittierenden N-Pools der ^{15}N -Tracervarianten.....	95
Tab. 18: Regulierende Parameter der N-Emission der ^{15}N -Tracervarianten.....	98
Tab. 19: ^{15}N -Bilanz ausgewählter Mikrokosmen der ^{15}N -Tracervarianten.....	111

Abbildungsverzeichnis -Kurztitel-

Abb. 1:	Verhältnis der N ₂ -Molekülmassen eines im statistischen Gleichgewicht vorliegenden Gases in Abhängigkeit der gegebenen ¹⁵ N-Anreicherung.....	14
Abb. 2:	Aufbau der Meßapparatur zur ¹⁵ N-Online-Equilibrierung.....	17
Abb. 3:	Schematische Darstellung der Probenapplikation für die differenzierte Analyse der Stickstofffraktionen einer Gasprobe.....	18
Abb. 4:	Einfaches Gasmischungsmodell.....	19
Abb. 5:	Effektivität verschiedener Kühlfallen zur spezifischen Abtrennung einzelner Stickstoffkomponenten (N ₂ O, NO, N ₂) aus dem Gasgemisch.....	28
Abb. 6:	Logarithmische Beziehung der unter Anwendung der ³⁰ N ₂ -Methode und ¹⁵ N-Online-Equilibrierungsmethode ermittelten N ₂ -Mischungsquotienten.....	33
Abb. 7:	Aufbau eines Mikrokosmos.....	50
Abb. 8:	Darstellung der nach ¹⁵ N-Tracerbehandlung markierten und unmarkierten N-Verbindungen im Reaktionsschema.....	52
Abb. 9a:	Abhängigkeit der N ₂ O-Freisetzung vom respiratorisch reduzierten Sauerstoffgehalt (Göttinger Wald, 0-5cm; Solling B2, 0-5cm).....	67
Abb. 9b:	Abhängigkeit der N ₂ O-Freisetzung vom respiratorisch reduzierten Sauerstoffgehalt (Zierenberg, 0-5cm; Solling B2, OH).....	68
Abb. 10:	Sauerstoffabhängige Denitrifikationspotentiale.....	72
Abb. 11a:	Nitratabhängige N ₂ O-, N ₂ - und CO ₂ -Emission (Solling B2, OH).....	78
Abb. 11b:	Nitratabhängige N ₂ O-, N ₂ - und CO ₂ -Emission (Solling B2, 0-5cm).....	79
Abb. 11c:	Nitratabhängige N ₂ O-, N ₂ - und CO ₂ -Emission (Göttinger Wald, 0-5cm).....	80
Abb. 12:	Vergleich relativer N ₂ /(N ₂ +N ₂ O)-Verhältnisse in Abhängigkeit der NO ₃ -Verfügbarkeit.....	81
Abb. 13:	¹⁵ N-N ₂ -, ¹⁵ N-N ₂ O- und N ₂ O-Nges-Emissionsraten der untersuchten Mikrokosmen in Abhängigkeit der applizierten ¹⁵ N-Tracerform.....	85
Abb. 14:	N ₂ O-N- und CO ₂ -C-Freisetzung der ¹⁵ N-Tracervarianten.....	87
Abb. 15:	Relative Anteile des ¹⁵ N-N ₂ O an der N ₂ O-Nges-Emission der ¹⁵ N-Tracervarianten.....	90

Abb. 16: Lokalisation N ₂ O- und CO ₂ -freisetzender Bodenschichten nach mehrfacher Segmentierung der Bodensäulen.....	103
Abb. 17: Konzentration der mit dem Sickerwasser ausgetragenen N-Verbindungen als Funktion der ausgetauschten Porenvolumina	106
Abb. 18: ¹⁵ N-Durchbruchkurven der im Perkolat gemessenen N-Fractionen als Funktion der ausgetauschten Porenvolumina	108
Abb. 19: Tracerabhängige vertikale Verteilung der ¹⁵ N-Gehalte des Gesamtstickstoffs und des Anteils des austauschbaren ¹⁵ N-NH ₄ in der Bodenfestphase.....	113
Abb. 20: Relative ¹⁵ N-Wiederfindung der ¹⁵ N-Tracervarianten unter Berücksichtigung des N-Leaching, gasförmiger N-Verluste und der N-Festlegung im Boden.....	115

1. Einleitung

1.1. Problemstellung

Die Konzentration der Treibhausgase in der Atmosphäre ist seit dem Beginn der Industrialisierung erheblich angestiegen und hat zu einer Klimaänderung während der letzten hundert Jahre geführt. Dieser Zusammenhang wurde im letzten Sachstandsbericht des Zwischenstaatlichen Ausschusses für Klimaänderungen (Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC 1996) bekräftigt. Durch die Zunahme der Treibhausgaskonzentrationen kommt es zu einer Verstärkung des natürlichen Treibhauseffektes. Die am stärksten zum anthropogenen Treibhauseffekt beitragenden Gase sind Kohlendioxid, Methan, Fluorchlorkohlenwasserstoffe und Distickstoffoxid. Neben der Treibhausrelevanz ist N_2O massiv am Ozonabbau in der Stratosphäre beteiligt (CRUTZEN 1981, CICERONE 1987).

Die Bedeutung einer zivilisatorisch bedingten Klimaänderung wird insbesondere während der letzten Jahre stark kontrovers diskutiert. Variierende Klimaprognosen spiegeln die problematische mathematische Darstellung des hochkomplexen Klimasystems wieder. Eine Verbesserung globaler Klimamodelle setzt die Erweiterung des Kenntnisstandes der atmosphärischen Stoffkreisläufe voraus. Erhebliche Wissensdefizite bestehen jedoch noch immer hinsichtlich der Identifizierung und Quantifizierung der wesentlichen Quellen und Senken der bedeutenden klimawirksamen Spurengase. Damit einher gehend gewinnt die Untersuchung jener Effekte, welche aus der Störung natürlicher Waldökosysteme, insbesondere durch hohe Stickstoff- und Säuredepositionen oder Nutzungsänderung resultieren, zunehmend an Interesse. Einen erheblichen Einfluß auf die Höhe der gasförmigen N-Austräge kann neben der Deposition und dem Klima, das forstliche Management haben, wobei die Baumartenwahl, Kahlschlag, Kalkungs- und Düngemaßnahmen von Bedeutung sein können (BRUMME et al. 1999).

Die vollständige Bilanzierung des Stickstoffkreislaufs setzt neben der Untersuchung der N_2O - und NO -Freisetzung die quantitative Erfassung molekularen Stickstoffs voraus. Erkenntnisse veränderter N_2O/N_2 -Verhältnisse dienen der Verbesserung des Prozeßverständnisses hinsichtlich der Bildungsbedingungen der Spurengase. Prozessstudien liefern somit einen Beitrag, die zukünftige Entwicklung des Quellen- und Senkenpotentials

terrestrischer Ökosysteme in Abhängigkeit anthropogener Einflüsse oder natürlicher Prozesse prognostizieren zu können.

1.2. Stand der Wissenschaft

Die mittlere N_2O -Konzentration in der Atmosphäre ist von 280 ppb_v in vorindustrieller Zeit auf gegenwärtig ca. 310 ppb_v angestiegen (HOUGHTON et al. 1992). Als Treibhausgas besitzt N_2O ein relatives Treibhauspotential mit einem Erwärmungsfaktor von 270 für 20 Jahre. Dies bedeutet, daß N_2O auf molarer Basis 270 mal wirksamer ist als CO_2 . Ursache hierfür ist die vergleichsweise hohe atmosphärische Verweilzeit des N_2O von ca. 150 Jahren (IPCC 1992). Bei einer derzeitigen Gesamtmenge von 1500 Tg Distickstoffoxid in der Atmosphäre wird die mittlere jährliche Zunahme mit ca. 4,5 Tg angegeben (KHALIL & RASMUSSEN 1992). Somit übersteigen die Quellen die Senken um z.Zt. ca. 3,7 Tg Stickstoff jährlich (BEESE 1993). Als wesentliche Senke wird die photochemische Zersetzung des N_2O in der Stratosphäre beschrieben (CRUTZEN 1981). Auch für Böden, Ozeane und pflanzliches Material wurde eine N_2O -Aufnahme nachgewiesen, wobei diese jedoch als gering eingestuft wird (BLACKMER & BREMNER 1978, LENSJ & CHALAMAT 1981).

Hinsichtlich der Entstehung werden die natürlichen Distickstoffoxidquellen der anthropogen bedingten Emission gegenübergestellt. Nach Angaben des IPCC (1992) stellen die intensive Landnutzung, die Biomasseverbrennung im Zuge der Landbewirtschaftung, die Energieerzeugung, der Verkehr sowie die Düngemittel- und Nylonherstellung der chemischen Industrie die wesentlichen Quellen der durch den Menschen verursachten zunehmenden N_2O -Konzentrationen der Atmosphäre dar. Die Bedeutung industrieller Verbrennungsprozesse wurde jedoch viele Jahre überschätzt. Die Aufdeckung von Meßartefakten durch MUZIO et al. (1989) hatte eine um das 40fache verringerte Quellstärkenabschätzung für industrielle Prozesse zur Folge (DAVIDSON 1992). Damit kam der Aufklärung des Beitrags biologischer, N_2O -freisetzender Prozesse erhöhte Bedeutung zu.

Im Zuge der biotischen N_2O -Bildung liefern die terrestrischen Ökosysteme der Tropen neben den aquatischen Systemen den dominierenden Anteil des atmosphärischen Distickstoffoxid (IPCC 1992). Die Diversität der Standortbedingungen führt im Zusammenhang mit der jahreszeitlichen Dynamik der N_2O -Freisetzung zu einer ausgeprägten Variabilität der Emissionsraten. Dies gilt auch für die Böden der temperaten Klimate. Hieraus

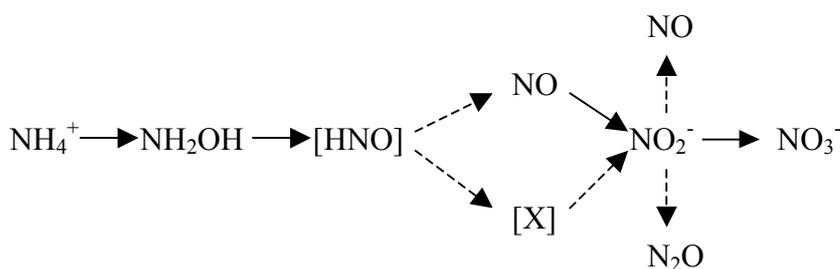
resultiert die problematische globale Abschätzung der Distickstoffoxidfreisetzung aus terrestrischen Ökosystemen. Die häufig an sehr kleinen Flächen und über kurze Zeitabschnitte gemessenen Emissionsraten, welche als repräsentative Daten in die globale Bilanzierung einbezogen wurden, mußten z.T mehrfach revidiert werden (BEESE 1993). Unvollständige oder fehlerhafte Datengrundlagen erschweren die modellhafte Beschreibung globaler N₂O-Emissionsraten (BOUWMAN 1990).

Der dominierende Anteil des an die Atmosphäre abgegebenen Distickstoffoxid wird in Böden durch die mikrobiellen Umsetzungen der Denitrifikation und Nitrifikation gebildet.

Die Denitrifikation ist für den globalen Stickstoffhaushalt von grundlegender Bedeutung, da molekularer Stickstoff ausschließlich durch diesen Prozeß in relevanten Mengen freigesetzt wird. Denitrifizierende Mikroorganismen, welche zumeist als heterotrophe, fakultative Anaerobier beschrieben werden, nutzen NO₃⁻ als terminalen Elektronenakzeptor. Die mikrobielle Reduktion verläuft in vier Schritten, wobei neben dem terminalen Produkt N₂, N₂O und NO als obligate Zwischenprodukte gebildet und freigesetzt werden können (SCHUSTER & CONRAD 1992, WILLIAMS et al. 1992, SKIBA et al. 1993).



Auch im Zuge der unter aeroben Bedingungen erfolgenden Nitrifikation, welche die mikrobielle Oxidation des NH₄⁺ zum NO₃⁻ beschreibt, können N₂O wie auch NO freigesetzt werden (BREMNER & BLACKMER, 1978). Der Prozeß, welcher zur Bildung dieser Zwischen- oder auch Nebenprodukte der Nitrifikation führt, ist jedoch nicht vollständig geklärt. Die mikrobielle Oxidation des Hydroxylamin (NH₂OH) wurde ebenso wie die chemische Umwandlung von Nitroxyl (HNO) als mögliche Ursache der N₂O-Freisetzung diskutiert (FIRESTONE & DAVIDSON 1989, PAPAN & RENNENBERG 1990). Neben den autotrophen Nitrifikanten sind eine Vielzahl heterotropher Bakterien und Pilze in der Lage auch organische N-haltige Substanz zu NO₂ oder NO₃ zu oxidieren (KILLHAM 1990). Diese sind insbesondere in stark versauerten Waldböden von Bedeutung, da das Stoffwechselloptimum der autotrophen Bakterien im schwach alkalischen Bereich liegt (SCHIMEL et al. 1994).



Eine biotisch bedingte N_2O - und NO -Freisetzung kann zudem im Rahmen der assimilatorischen wie auch dissimilatorischen Nitratreduktion sowie der Stickstofffixierung durch Rhizobien erfolgen. Des Weiteren stellen chemische Reaktionen des Nitrits eine mögliche Quelle emittierten NO , N_2O und N_2 dar. Der als Chemodenitrifikation bekannte Prozeß kann insbesondere in terrestrischen Ökosystemen mit geringen pH-Werten ($\text{pH} < 5$) und gefrorenen Böden von erheblicher Bedeutung sein (MOSIER et al. 1992).

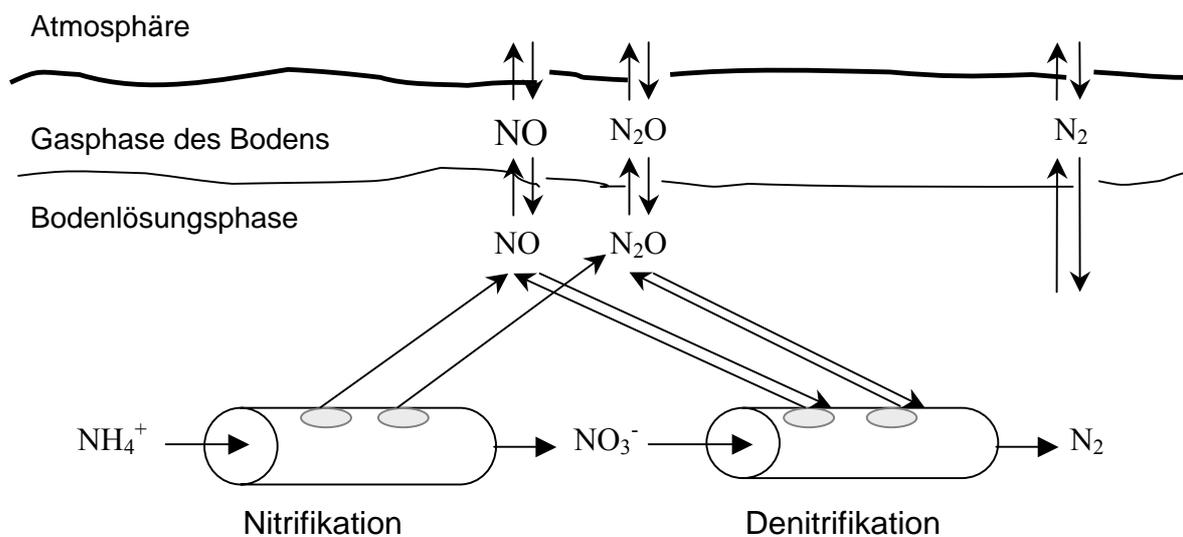
Die Regulation der Emissionsraten gasförmiger Stickstoffverbindungen unterliegt sehr komplexen Faktoren. ROBERTSON (1989) beschrieb die Steuerungsparameter der Denitrifikation wie auch der Nitrifikation anhand von Hierarchiemodellen. Während der Sauerstoffgehalt, die Kohlenstoff- und Nitratverfügbarkeit die dominierenden Regelgrößen denitrifikativer Umsetzungen darstellen, wird die Nitrifikationsrate in erster Linie durch die Ammonium- und Sauerstoffgehalte sowie die pH-Werte des Bodenmilieus gesteuert. Die genannten Regelgrößen werden ihrerseits wiederum auf höher aggregierter Ebene beispielsweise durch die Bodenwassergehalte, Temperatur und Bodentextur beeinflusst.

Nach Angaben von FIRESTONE & DAVIDSON (1989) wird das Verhältnis der im Zuge der Denitrifikation emittierten Intermediate im wesentlichen durch die Bodenwassergehalte und die resultierenden Diffusionsbedingungen bestimmt. WEIER et al. (1993) verwiesen in diesem Zusammenhang auf den Einfluß der Bodentextur. MUNCH (1990) konnte zeigen, daß die Nitratkonzentration zwar die Denitrifikationsrate, nicht aber das $\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$ -Verhältnis beeinflusste. Ferner stellte er die wesentliche Bedeutung der Mikroorganismenpopulation hinsichtlich der denitrifikativen N_2O -Freisetzung heraus. Zu vergleichbaren Ergebnissen kamen auch ABOU-SEDA & OTTOW (1988). Die weite Verbreitungspotentialität denitrifizierender Mikroorganismen - eine Zusammenstellung liefern BEAUCHAMP et al. (1989) - bedingt die problematische Quantifizierung der N_2O - wie auch NO -Freisetzung aus Böden (BEESE 1993). FIRESTONE & DAVIDSON (1989) beschrieben als wesentliche zu einer Erhöhung des $\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$ -Verhältnisses führende Faktoren, die steigenden Konzentrationen eines Elektronenakzeptors, den Anstieg des Sauerstoffpartialdrucks, abnehmende C-Verfügbarkeit, sinkende pH-Werte oder sinkende Temperaturen sowie die verringerte N_2O -Reduktase-Aktivität.

Der Anteil des im Zuge der Nitrifikation freigesetzten NO und N_2O wird als gering eingeschätzt. Unter sauerstofflimitierenden Bedingungen kann die Rate des emittierten N_2O bis zu 2,5% der Nitrifikation ausmachen (FIRESTONE & DAVIDSON 1989). Die erhöhte

Verfügbarkeit nitrifizierbaren Stickstoffs in Form von Harnstoff oder NH_4 führt nach Angaben von BREMNER & BLACKMER (1981) zu einer verstärkten N_2O -Bildung.

Aufgrund heterogener Bodenbedingungen können nitrifikative und denitrifikative Umsetzungen in Böden simultan erfolgen (KUENEN & ROBERTSON 1994, WEBSTER & HOPKINS 1996). Somit können die emittierten gasförmigen Stickstoffverbindungen Mischprodukte der zugrundeliegenden Bildungsprozesse darstellen. FIRESTONE & DAVIDSON (1989) leiteten aus diesem Zusammenhang das sog. 'hole-in-the-pipe'-Modell ab, welches drei regulierende Ebenen der NO - und N_2O -Freisetzung beschreibt. Hierbei werden die Regelgrößen, welche die Nitrifikations- und Denitrifikationsraten bestimmen (Größe der Rohrsysteme) und die Steuerungsparameter der relativen Anteile der Endprodukte (Größe der Lecks in den Rohrsystemen) differenziert. Zudem finden N-transformierende Prozesse während der Diffusion der gasförmigen Produkte in die Atmosphäre Berücksichtigung.



'hole-in-the-pipe' – Modell (nach DAVIDSON et al. 2000)

Soll die Freisetzung der Spurengase prognostiziert werden, so ist es unerlässlich den Beitrag nitrifikativer und denitrifikativer Prozesse an der Emission gasförmiger Stickstoffverbindungen aus Böden zu kennen (FIRESTONE & DAVIDSON 1989, KLEMEDTSSON & HANSSON 1990, CONRAD 1990). Während für landwirtschaftlich genutzte Böden eine umfangreiche Datenbasis vorliegt, ist diese Situation für Waldökosysteme, die 30 % der

Landoberfläche ausmachen, nicht gegeben. Neuere Untersuchungen deuten darauf hin, daß in N-eutrophierten Waldökosystemen mit sauren Böden vergleichsweise hohe N_2O -Emissionen auftreten (TIETEMA et al. 1991, BRUMME & BEESE 1992, PAPEN et al. 1993). Infolge hoher Stickstoffdepositionen ist in Waldböden mit einer phasenweisen Stickstoffsättigung zu rechnen. Dies würde bedeuten, daß sich die N-Austräge, gelöst als Nitrat oder gasförmig in Form von N_2 , N_2O und NO , den Einträgen angleichen werden (BEESE & MATZNER 1986, ABER et al. 1998).

In einem stark versauerten Buchenbestand des Solling konnte gezeigt werden, daß 16% der N-Einträge mit dem Bestandesniederschlag in Form von N_2O freigesetzt wurden. In einem benachbarten Fichtenbestand waren die N_2O -Emissionen um den Faktor 10 geringer (BRUMME et al. 1999). Zudem gibt es Hinweise, daß neben der Vegetationsform auch Durchforstungen, Düngung und Kalkung einen erheblichen Einfluß auf die N_2O -Freisetzung haben können (STRUWE & KJØLLER 1991, BRUMME & BEESE 1992). Zum Beitrag biologischer und chemischer Prozesse an der Freisetzung gasförmiger Stickstoffverbindungen aus Böden ist wenig bekannt. Während im allgemeinen die Denitrifikation als dominierende Quelle der Stickstoffemission beschrieben wird (MOSIER et al. 1983, BAKWIN et al. 1990), schlossen ROBERTSON & TIEDJE (1987) aus Untersuchungen an Waldböden der gemäßigten Breiten (USA), daß bis zu 100% des freigesetzten N_2O weder durch die Denitrifikation noch autotrophe Nitrifikation zu erklären waren. Die Bedeutung der heterotrophen Nitrifikation in sauren Böden stellten UMANOV (1990) und PAPEN et al. (1991) heraus.

Insbesondere hinsichtlich der N_2 -Freisetzungen, sowie der N_2/N_2O -Verhältnisse liegen für Waldökosysteme nur sehr vereinzelte Angaben vor (MELIN & NÖMMIK 1983). Allgemein anerkannt ist, daß der Anteil des N_2O an der Summe des (N_2+N_2O) mit zunehmender Bodenversauerung steigt (KOSKINEN & KEENEY 1982, OTTOW et al. 1985).

Wissensdefizite hinsichtlich der N_2 -Freisetzung sind durch meßmethodische Probleme bedingt, welche sich aus dem hohem Anteil atmosphärischen Stickstoffs ergeben (78,09%) und den direkten Nachweis geringer N_2 -Emissionen erschweren.

Die ^{15}N -Tracertechnik stellt eine Methode dar, welche grundsätzlich geeignet ist, auch geringe Stickstofffreisetzungen durch massenspektrometrische Messungen zu ermitteln. Hierbei wird es durch den Einsatz des ^{15}N -Isotops als Tracer möglich, das Schicksal düngerbürtigen Stickstoffs im Boden zu verfolgen um somit die Prozesse des N-Umsatzes zu erfassen. Obwohl die Methode bereits in den 50er Jahren von HAUCK et al. (1958) vorgestellt

wurde, findet sie bis heute selten Anwendung (SIEGEL et al. 1982, BOAST et al. 1988, ARAH 1992). Ein wesentlicher Grund hierfür besteht darin, daß zusätzlich zu den üblicherweise für die ^{15}N -Bestimmung registrierten Massen 28 und 29 auch die problematisch zu erfassende Masse 30 gemessen werden muß, da molekularer Stickstoff in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Isotope ^{14}N und ^{15}N verschiedene Molekülmassen aufweisen kann ($^{28}\text{N}_2$, $^{29}\text{N}_2$, $^{30}\text{N}_2$).

Die direkte Messung der Masse 30 hat sich infolge apparativ bedingter Schwierigkeiten als sehr problematisch erwiesen. Durch das Vorhandensein von Restsauerstoff im Proben- und Referenzgas des Massenspektrometers kommt es in der Ionenquelle zur ^{30}NO -Bildung. Somit wird während der Messung das Untergrundsignal auf der Masse 30 erhöht.

Die Entwicklung neuer Methoden zur Equilibrierung von Gasproben (CRASHWELL et al. 1985, STRONG et al. 1987) ermöglicht die Bestimmung der N_2 -Freisetzung anhand einer Erfassung der Massen 28 und 29. In Göttingen konnte diese Methode unter Anwendung der Mikrowellen-Equilibrierung durch WELL et al. (1993) etabliert werden.

Des weiteren bieten massenspektrometrische Untersuchungen ^{15}N -markierten Distickstoffoxids nach einer Behandlung des Bodens mit ^{15}N -markiertem Nitrat, Ammonium oder Harnstoff die Möglichkeit einer differenzierten Untersuchung der zugrundeliegenden N_2O -Bildungsprozesse (BREITENBECK et al. 1980, MCKEENEY et al. 1980, SEILER & CONRAD 1981, ARAH 1997).

1.3. Zielsetzung

Vor dem Hintergrund der hohen räumlichen Variabilität der N_2O -Freisetzungsraten in Waldökosystemen ergibt sich die Fragestellung, inwieweit die unterschiedliche standortspezifische Beteiligung N_2O -freisetzender Prozesse zur Klärung des Phänomens herangezogen werden. In diesem Zusammenhang kommt der Untersuchung der Steuerungsparameter, welche die Höhe wie auch den Anteil der emittierten Stickstoffgase N_2 und N_2O regulieren, besondere Bedeutung zu.

Für die Durchführung der Untersuchungen war es notwendig ein Meßinstrumentarium zu wählen, welches die zuverlässige Quantifizierung der N_2 - wie auch N_2O -Emission, nach Möglichkeit auch unter Freilandbedingungen, gewährleisten sollte. Die Weiterentwicklung

der von WELL et al. (1993) etablierten Methode der ^{15}N -Equilibrierung zum Online-Verfahren mit der Option einer separaten Erfassung der Denitrifikationsgase, bildete daher einen ersten Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit.

Die Empfindlichkeit der Methode wurde unter der Voraussetzung einer Untersuchung zunehmend komplexer Systeme geprüft. Eingangs an Standardgasen durchgeführte Messungen sollten, durch den Vergleich der Methode zur ^{15}N -Online-Equilibrierung mit weiteren Verfahren zur Untersuchung gasförmiger N-Emissionen, die Meßgenauigkeit beschreiben. Inkubationsversuche, welche zunächst an gestörten Bodenproben, dann im Rahmen eines Mikrokosmenversuchs an ungestörten Bodensäulen vorgenommen wurden, lieferten die Möglichkeit die Anwendbarkeit der Methode durch die schrittweise Annäherung an die Bedingungen des Freilandes zu untersuchen.

Zur Klärung der regulatorischen Funktion ausgewählter Steuerungsparameter der Denitrifikation dienten Inkubationsversuche, welche die standortspezifischen Reaktionen experimentell modifizierter Regelgrößen aufdecken sollten. Im Vordergrund des Interesses stand die Bedeutung des pH-Wertes, des Sauerstoffpartialdrucks sowie der Bodennitratgehalte. Dem Einfluß der Azidität wurde durch die Untersuchung drei in unterschiedlichem Maß versauerter Böden Rechnung getragen. Durch die Verwendung gestörten Bodenmaterials konnten primär bodenchemische Aspekte Berücksichtigung finden, während bodenphysikalische Zusammenhänge auszuschließen waren.

Ein weiteres Ziel bildete die Identifikation der zugrundeliegenden Prozesse der gasförmigen N-Emission. Vor diesem Hintergrund wurden ungestörte Bodensäulen einer stark versauerten Braunerde untersucht. Die Verwendung einer Mikrokosmenanlage ermöglichte die kontinuierliche Applikation der ^{15}N -Tracer mit der Beregnungslösung. Um eine Differenzierung der an der N-Emission beteiligten Prozesse vornehmen zu können, kamen drei verschiedene Tracersubstanzen zum Einsatz ($^{15}\text{N}\text{-NO}_3$, $^{15}\text{N}\text{-NH}_4$, $^{15}\text{N}\text{-Norg}$).

Die Quantifizierung der N_2 -Emissionsraten sollte dazu herangezogen werden, lückenhafte N-Bilanzen zu vervollständigen. Zudem stellte die eingehende Erfassung der N-Transformation im Boden ein Ziel der ^{15}N -Tracer-Studie dar. Die Untersuchung kleinräumig variierender Emissionsraten wurde vor dem Hintergrund der Fragestellung geplant, ob sog. 'hot-spots' existieren um gegebenenfalls deren Qualität zu analysieren.

2. Methode der ¹⁵N-Online-Equilibrierung

2.1. Methodenüberblick

Die Erfassung der N₂-Emission erweist sich vor dem Hintergrund der hohen atmosphärischen Konzentration dieses Gases als besonders problematisch. Neben der direkten Messung der N₂-Freisetzung werden verschiedene indirekte Methoden zur Bestimmung der Emissionsraten herangezogen.

Die direkte Messung erfolgt nach Anreicherung der Denitrifikationsgase in N₂-freien Atmosphären. Als Inkubationsmedium dienen hierbei üblicherweise He/O₂- oder Ar/O₂-Gemische. Unter Anwendung gaschromatographischer Verfahren kann eine simultane Bestimmung des N₂ und N₂O erfolgen, welche hinsichtlich der Beurteilung der der Emission zugrundeliegenden Prozesse, von großem Vorteil ist. Die Anwendung der Methode wird in erster Linie durch die Kontamination des Inkubationsraumes mit Luftstickstoff limitiert (BUTTERBACH-BAHL et al. 1997, SCHOLEFIELD et al. 1997). Da es sich demzufolge um eine apparativ sehr aufwendige Analytik handelt, kann diese lediglich unter Laborbedingungen eingesetzt werden.

Eine weitere, auch unter Freilandbedingungen angewandte Methode, stellt die sogenannte Acetyleninhibierungstechnik (AIT) dar. Hierbei werden die N₂-Emissionen indirekt durch den Vergleich der N₂O-Emissionen vor und nach Inhibierung der N₂O-Reduktase ermittelt, da nach Begasung des Bodens mit Acetylen die gesamte denitrifizierte N-Menge in Form von N₂O freigesetzt wird. Neben der bekannten Problematik der eingeschränkten Diffusion des Hemmstoffes in den Boden, stellt die Inhibierung der Nitrifikation, welche eine NO₃-Limitierung zur Folge hat, einen wesentlichen Nachteil der Methode dar (BECKER et al. 1992). Wie Untersuchungen von BOLLMANN & CONRAD (1997) zeigten, können hohe Acetylenkonzentrationen in Gegenwart von Sauerstoff die Oxidation des NO zum NO₂ begünstigen und dadurch zu einer erheblichen Minderbestimmung der Denitrifikationsrate führen.

2.1.1. Bestimmung der N-Emission unter Anwendung der ¹⁵N-Tracertechnik

Das Prinzip der ¹⁵N-Tracertechnik besteht darin, daß dem im Boden vorhandenen ¹⁴N-Stickstoff ¹⁵N-markierte Substanz zugesetzt wird. Um eine möglichst homogene Verteilung des ¹⁵N-Tracers in ungestörten Substraten zu erzielen, bieten sich verschiedene Möglichkeiten der Applikation an. Eine Applikation in gelöster Form kann durch die kontinuierliche Beregnung des Bodenmaterials (BRUMME & BEESE 1991), über die Injektion mit Hilfe feiner Nadeln (JANSSEN 1989) oder den Austausch der Bodenlösung durch ¹⁵N-markierte Lösung (NÖMMIK & LARSSON 1989) erfolgen. Sollen gestörte Bodenproben untersucht werden, ist eine direkte Applikation des ¹⁵N-markierten Salzes über eine Trägermatrix wie beispielsweise Quarzsand oder Talkum möglich (LANG 1986). Auch die Markierung des NO₃-Pools unter Verwendung von ¹⁵N-NO-Gas konnte erfolgreich eingesetzt werden (STARK & FIRESTONE 1995).

Grundsätzlich basieren ¹⁵N-Tracer-Studien zur Untersuchung der Transformationsprozesse des Stickstoffs auf verschiedenen Annahmen: Die sogenannten Isotopieeffekte werden als vernachlässigbar betrachtet. Diese können durch eine veränderte Verteilung der Isotope infolge eines Isotopenaustausches im Gleichgewichtszustand und die somit veränderte Diffusionsrate in Erscheinung treten. Dieser Effekt wird jedoch nur unter ambienten Versuchsbedingungen als bedeutend bewertet (MOSIER & SCHIMEL 1992). Ebenso wird die Isotopendiskriminierung seitens der an den Transformationsprozessen beteiligten Organismen als irrelevant beschrieben (HAUCK & BREMNER 1976). Die von BLACKMER & BREMNER (1978) sowie MARIOTTI et al. (1982) beobachtete favorisierte mikrobielle Reduktion des ¹⁴N-NO₃ gegenüber ¹⁵N-NO₃ soll nach Angaben von PAYNE (1981) unbedeutend sein, sofern hochangereicherte ¹⁵N-Tracer eingesetzt werden. Die Methode der ¹⁵N-Tracertechnik geht des weiteren von der Idealbedingung eines einzigen, isotopisch homogenen NO₃-Pools im Boden aus. Diese Voraussetzung ist aufgrund der räumlichen Variabilität bodenchemischer und bodenphysikalischer Parameter sowie der heterogenen N-Mineralisierung in der Regel nicht gegeben. Das Vorhandensein multipler NO₃-Pools mit diskreten Denitrifikationsraten und ¹⁵N-Anreicherungen kann, wie durch BOAST et al. (1988) und ARAH (1992) hergeleitet, zu einer Unterschätzung der Denitrifikationsrate führen.

Ein wesentlicher Vorteil der ¹⁵N-Tracer-Methode gegenüber anderen Methoden der Denitrifikationsmessung basiert auf der Stabilität des ¹⁵N-Isotops. Die experimentelle

Anwendung ist dadurch zeitlich nicht limitiert, sofern Verdünnungseffekte, welche aus den Transformationen des Stickstoffs resultieren, entsprechend berücksichtigt werden oder aber durch die kontinuierliche Applikation von ¹⁵N-markierter Substanz eine konstante ¹⁵N-Anreicherung des Stickstoffs erzielt werden kann. Des weiteren entfällt die Notwendigkeit der Untersuchung von Kontrollproben, welche keine Behandlung erfahren haben. Die Datenerhebung kann i.d.R. unmittelbar nach der Applikation des Tracers beginnen. Selbst hohe ¹⁵N-Anreicherungen haben keine Beeinflussung der mikrobiellen Prozesse zur Folge (SIEGEL et al. 1982).

Als deutlicher Nachteil der ¹⁵N-Tracer-Methode sind die hohen Kosten der ¹⁵N-markierten Substanzen zu bewerten. Insbesondere im Rahmen von Freilanduntersuchungen sind, vor dem Hintergrund der Notwendigkeit hoher ¹⁵N-Anreicherungen zur Verbesserung der Meßgenauigkeit, größere Mengen der ¹⁵N-Tracer auszubringen. Ebenso stellt die massenspektrometrische Analysetechnik einen nicht zu vernachlässigenden Kostenfaktor dar.

2.1.1.1. ¹⁵N-Bilanzierungsmethode

Unter der Voraussetzung einer homogenen ¹⁵N-Markierung des Nitrats im Boden können gasförmige N-Freisetzungen anhand des ¹⁵N-Bilanzverlustes (¹⁵M_{BV}), welcher sich aus der Differenz der ¹⁵N-Zugabe (¹⁵M_Z) und ¹⁵N-Wiederfindung (¹⁵M_W) ergibt, berechnet werden.

$${}^{15}M_{BV} = {}^{15}M_Z - {}^{15}M_W \quad [1]$$

Sofern die ¹⁵N-Anreicherung des NO₃-Pools (x_D) bekannt ist, da dieser gemessen bzw. geschätzt werden konnte, kann die Denitrifikationsrate (RD), d.h. die Rate der gesamten gasförmigen Stickstoffverluste (¹⁵N+¹⁴N) anhand der Gl. 2 ermittelt werden.

$$RD = \frac{{}^{15}M_{BV}}{x_D} \quad [2]$$

Grundsätzlich setzt die Methode der ¹⁵N-Bilanzierung voraus, daß keine weiteren unbekanntes Stickstoffsenken wie z.B die pflanzliche N-Aufnahme, NH₃-Entbindung, NO₃-Auswaschung und N-Immobilisierung innerhalb des zu untersuchenden Systems existieren, da der ¹⁵N-Bilanzverlust als Summenwert der denitrifikativen N-Verluste während eines definierten Untersuchungsintervalls interpretiert wird. Die Sensibilität der Bilanzmethode

wird somit durch die Vollständigkeit der ^{15}N -Wiederfindung limitiert. Diese kann auch durch die natürliche Streuung der Stickstoffgehalte des Bodens, insbesondere unter den heterogenen Bedingungen der Waldböden, zu schwer reproduzierbaren Ergebnissen führen. Neben der natürlichen Variabilität der N-Konzentrationen wirkt sich die methodisch bedingte Streuung der Meßergebnisse bei dem Nachweis geringer Stickstoffgehalte erschwerend auf die Interpretation der erhobenen Daten aus. Durch die Höhe der analytisch bedingten Streuung der ^{15}N -Wiederfindung ist die ^{15}N -Bilanzmethode zur Messung geringer Denitrifikationsraten nicht geeignet (WELL 1993).

Als zuverlässig wird die Methode zur Ermittlung längerfristiger N-Verluste beschrieben (HAUCK 1986). Dabei ist zu berücksichtigen, daß ein steigender Anteil der Isotope im Lauf der Zeit nicht mehr für die Denitrifikation zur Verfügung steht und die zu ermittelnden Raten des ^{15}N -Bilanzverlustes somit im Verhältnis zu den tatsächlichen Raten relativ abnehmen (JANSSEN 1989).

2.1.1.2. Direkte Messung gasförmiger ^{15}N -Freisetzungen

Im Vergleich zur ^{15}N -Bilanzierungsmethode, basiert die direkte Bestimmung der gasförmigen N-Emissionen auf der Messung der ^{15}N -Häufigkeiten der vom Boden freigesetzten Denitrifikationsprodukte. Die in diesem Zusammenhang angewendete Form der ^{15}N -Tracertechnik beruht, nach ^{15}N -Markierung des zu untersuchenden Bodenmaterials, auf der Entnahme von Gasproben aus dem 'Headspace' geschlossener Inkubationssysteme. Auch die Beprobung der Bodenatmosphäre mit Hilfe von Gassonden findet Anwendung. Die Bestimmung der Denitrifikationsraten erfolgt anhand des linearen Anstiegs der ^{15}N -Konzentrationen im Inkubationsvolumen.

Durch die Kombination massenspektrometrischer Messungen und gaschromatographischer Verfahren ist, in Abhängigkeit der Form des applizierten ^{15}N -Tracers, eine Differenzierung der mikrobiologischen Prozesse, welche an der gasförmigen N-Freisetzung beteiligt sind, möglich (Kap. 3.3.1.).

Molekularer Stickstoff kann in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Isotope ^{14}N und ^{15}N verschiedene Molekülmassen aufweisen ($^{28}\text{N}_2$, $^{29}\text{N}_2$, $^{30}\text{N}_2$). Hinsichtlich der ^{15}N -Häufigkeiten weist atmosphärischer Stickstoff eine binominale Verteilung nach Gl. 3 auf, wobei der natürliche ^{15}N -Gehalt bei 0,3663 Atom %, der ^{14}N -Gehalt entsprechend bei

99,6337 Atom % ^{15}N liegt (MARIOTTI 1984). Auch das nach ^{15}N -Markierung des Bodens aus einem hochangereicherten ^{15}N - NO_3 -Pool freigesetzte N_2 ist durch binominale Verteilung gekennzeichnet. Für das aus dem atmosphärischen und emittierten N_2 entstehende Mischgas hingegen, welches demnach aus zwei N_2 -Quellen unterschiedlicher ^{15}N -Häufigkeit gebildet wird, ist die binominale Verteilung der Molekülmassen nicht gegeben (HAUCK et al. 1958). Infolgedessen erfordert die Bestimmung der N_2 -Emissionen unter Anwendung der ^{15}N -Tracertechnik die Erfassung der Massen 28, 29 und 30. Die Vernachlässigung der Masse 30, hat somit eine methodisch bedingte Unterschätzung der Denitrifikationsrate zur Folge.

2.1.1.2.1. $^{30}\text{N}_2$ -Methode

Durch Bestimmung der Massen 28, 29 und 30 kann die Rate der Denitrifikation direkt errechnet werden. Die von SIEGEL et al. (1982) und MULVANEY (1984) beschriebenen Berechnungsverfahren stellen eine Weiterentwicklung der von HAUCK & BOULDIN (1961) hergeleiteten mathematischen Zusammenhänge dar.

Von grundsätzlicher Bedeutung ist die relative Häufigkeit der Molekülmassen des im statistischen Gleichgewicht vorliegenden N_2 (Abb. 1). Im atmosphärischen N_2 ist das Verhältnis der Molmassen $^{30}\text{N}_2/^{28}\text{N}_2$ (R30) sehr gering ($\approx 1,3 \cdot 10^{-5}$). Die Anzahl der N_2 -Moleküle der Masse 29 steigt mit zunehmender ^{15}N -Anreicherung des N_2 -Gasgemisches auf einen maximalen Wert von 50% an, bei weiterer Erhöhung der ^{15}N -Häufigkeit fällt diese jedoch wieder ab. Die molare Fraktion des $^{30}\text{N}_2$ hingegen ist bei zunehmender ^{15}N -Häufigkeit durch einen exponentiellen Anstieg bis auf einen Wert von 100 mol% bei einer ^{15}N -Häufigkeit von 100 Atom % gekennzeichnet (SIEGEL et al. 1982, MOSIER & KLEMEDTSSON 1994).

Somit kann die N_2 -Freisetzung bei einer gegebenen ^{15}N -Häufigkeit im Bereich von ca. 50 Atom % durch die Bestimmung des Molmassenverhältnisses $^{29}\text{N}_2/^{28}\text{N}_2$ (R29) mit hoher Genauigkeit ermittelt werden. Im Bereich höherer ^{15}N -Anreicherungen sollte eine Berücksichtigung der Masse 30 erfolgen, da diese wesentlich empfindlicher reagiert und somit geeignet ist, auch geringe N_2 -Emissionen zu erfassen (SIEGEL et al. 1982).

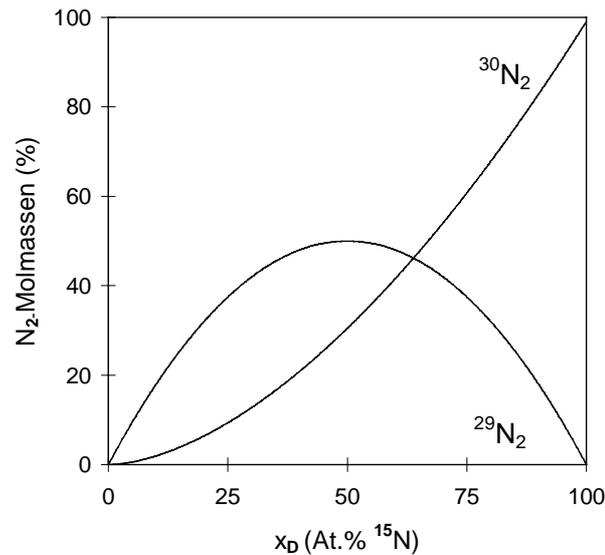


Abb. 1: Verhältnis der N_2 -Molekülmassen eines im statistischen Gleichgewicht vorliegenden Gases in Abhängigkeit der gegebenen ^{15}N -Anreicherung x_D (nach SIEGEL et al. 1982)

Die Ermittlung der nur mit geringer Häufigkeit vorkommenden Masse 30 ist aus meßmethodischen Gründen jedoch äußerst problematisch. Durch das Vorhandensein von Restsauerstoff oder Kohlendioxid im Proben- und Referenzgas des Massenspektrometers kann es in der Ionenquelle zur Bildung verschiedener Moleküle der Masse 30 kommen. Neben der Entstehung von $^{30}\text{NO}^+$, ist hierbei die Formierung von $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ oder $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ möglich. Somit wird während der Messung das Untergrundsignal auf der Masse 30 erhöht (RUSSOW et al. 1996). Eine O_2 -Reduktion über Zirkonium vermag das Störsignal zwar deutlich zu verringern, die Meßzeit wird jedoch aufgrund der verzögerten Einstellung eines stabilen Meßsignals erheblich verlängert. Dieses Phänomen erfordert eine Korrektur der gemessenen Werte (SCHMIDT et al. 1997).

2.1.1.2.2. Equilibrierungsmethoden

Aufgrund der Schwierigkeiten, die sich im Zuge der Messung der Masse 30 ergeben, wurden Methoden entwickelt, welche auf einer Erfassung der Massen 28 und 29 beruhen. Die Verfahren basieren auf einer statistischen Neuverteilung der Massen 28, 29 und 30 nach temporärer Dissoziation der N_2 -Moleküle. Die Rekombination der N-Atome hat eine binominale Verteilung der Molekülmassen zur Folge, daher kann auf die Bestimmung der Masse 30 verzichtet werden. Es lassen sich zwei Verfahren unterscheiden:

Im Rahmen des Lichtbogenverfahrens wird die Equilibrierung der ¹⁵N-Gase durch die in einem Lichtbogen erzeugte Hochspannung erreicht. Die von CRASWELL et al. (1985) entwickelte 'Arc'-Methode führt zu einer Aufspaltung der N₂-Moleküle, welche mit dem vorhandenen Sauerstoff zu NO_x reagieren. Die massenspektrometrische Untersuchung des Isotopenverhältnisses R₂₉, kann entweder am monoatomaren Ammoniumsalz, welches aus der NO_x-Fraktion gewonnen wird, oder an den equilibrierten N₂-Proben direkt vorgenommen werden (STRONG et al. 1987).

Das Gasentladungsverfahren basiert auf der Verwendung von Mikrowellen, wobei das N₂-Gas in elektrodenfreien Entladungsrohren bei einem Druck von $4\text{-}5 \cdot 10^2$ Pa zur Gasentladung angeregt wird. Wie FIEDLER & PROKSCH (1975) zeigten, kann die ¹⁵N-Anreicherung aus den Wellenlängen-Spektren des beim Entladungsprozeß emittierten Lichtes photometrisch bestimmt werden. KJELDBY et al. (1987) verwendeten erstmals die Emissionsspektrometrie zur Ermittlung der ¹⁵N-Häufigkeiten nach Equilibrierung durch Gasentladung. Bezüglich einer ¹⁵N-Offline-Equilibrierung existierten in Göttingen bereits weitreichende Erfahrungen (WELL 1993, BORMANN 1993). Im Rahmen der Untersuchungen wurden N₂-Gasproben separat aufgearbeitet, in Glasröhrchen eingeschmolzen und anschließend einer Equilibrierung unterzogen. Die Isotopenmessung erfolgte nachdem die auf diese Weise vorbereiteten Proben in das Gaseinlaßsystem des Massenspektrometers eingespannt und die Gasproben nach Aufbrechen der Glasröhrchen in das Meßsystem eingeleitet wurden. Eine Modifikation des Massenspektrometers ermöglichte die ¹⁵N-Online-Equilibrierung und eine somit ca. 100fach empfindlichere Messung (LANGEL et. al. 1995). Die elektrodenlose Gasentladung der N₂-Proben erfolgte hierbei unter Verwendung eines in das Meßsystem integrierten Mikrowellengenerators (WELL 1998).

Neben der Berechnung der Masse 30 nach Equilibrierung kann der Fehler, welcher aus der Vernachlässigung der Masse 30 resultiert, anhand des sogenannten 'Korrektur-Verfahrens' nach BECKER et al. (1992) kalkuliert werden. Hierbei wird die Messung der ¹⁵N-Häufigkeit im Bodennitrat zur Korrektur der ¹⁵N-Anreicherung im Probengas herangezogen. Unter der Voraussetzung einer homogenen ¹⁵N-Anreicherung des Bodennitrates üben weder die Höhe der Denitrifikationsrate noch der N₂-Partialdruck des Inkubationsraumes einen Einfluß auf den zu berechnenden Fehler aus. Bei konstantem ¹⁵N-Gehalt der Luft verhält sich der Korrekturfaktor somit allein proportional zur prozentualen ¹⁵N-Anreicherung des

Bodennitrats. Die Genauigkeit der Methode wird im wesentlichen durch die Dauer der Untersuchungsphase bzw. die Mineralisationsrate des Bodens limitiert.

2.2. Aufbau der Meßapparatur zur ¹⁵N-Online-Equilibrierung

Die Durchführung der massenspektrometrischen Untersuchungen erfolgte im 'Zentralen Isotopenlabor für Biologische und Medizinische Forschung' der Universität Göttingen.

Im Rahmen der ¹⁵N-Online-Equilibrierungsmethode kann die Injektion der aus dem Inkubationsraum entnommenen Gasproben ohne weitere Aufbereitung über eine Probenschleife (200 µl) direkt in den Trägergasstrom der Meßanlage erfolgen. Die Eliminierung des Sauerstoffs, sowie die Reduktion der Stickoxide zu N₂ findet durch den in den Elementaranalysator (Carlo Erba NA 1500) integrierten Reduktionsofen statt. Hierbei handelt es sich um eine Cu-Säule, welche bei einer Temperatur von 650°C betrieben wird. Über eine gaschromatographische Säule, welche unmittelbar vor den Wärmeleitfähigkeitdetektor installiert ist, wird CO₂ abgetrennt. Wesentliche Elemente der Meßapparatur sind Abb. 2 zu entnehmen.

Im Unterschied zu dem von WELL et al. (1998) verwendeten Versuchsaufbau, erfolgte die Equilibrierung der Gasprobe durch einen in das System der Trapping-Box (Finnigan, Typ CN) integrierten Hochfrequenzgenerator der Firma AHF (Fischer Analysentechnik, Tübingen). Zur Leistungsübertragung kam eine Mikrowelle vom Typ GMW 24-201 zur Anwendung (Betriebsfrequenz: 2450 MHz ± 20 MHz, Ausgangsleistung: 30-300 Watt). Über ein Koaxialkabel wurde das Gerät mit einem Mikrowellen-Hohlraumresonator (Modell HMW 25-471 NW, Typ TM 010), in den das Entladungsröhrchen eingespannt werden konnte, verbunden. Bei einer Gesamtlänge von 20 cm wies das Quarz-Entladungsröhrchen einen Außendurchmesser von 6 mm, einen Innendurchmesser von 1 mm auf. Der manuell mit Hilfe eines Hochfrequenz-Vakuumprüfers gezündete Generator wurde mit einer Leistung von 50 Watt betrieben. Annähernd 1% der Gasprobe wurde anschließend in den Gasstrom des Massenspektrometers (Finnigan, MAT 251) geleitet, welches mit einem Mehrfach-Kollektor-System zur simultanen Erfassung der Massen 28, 29 und 30 ausgestattet ist.

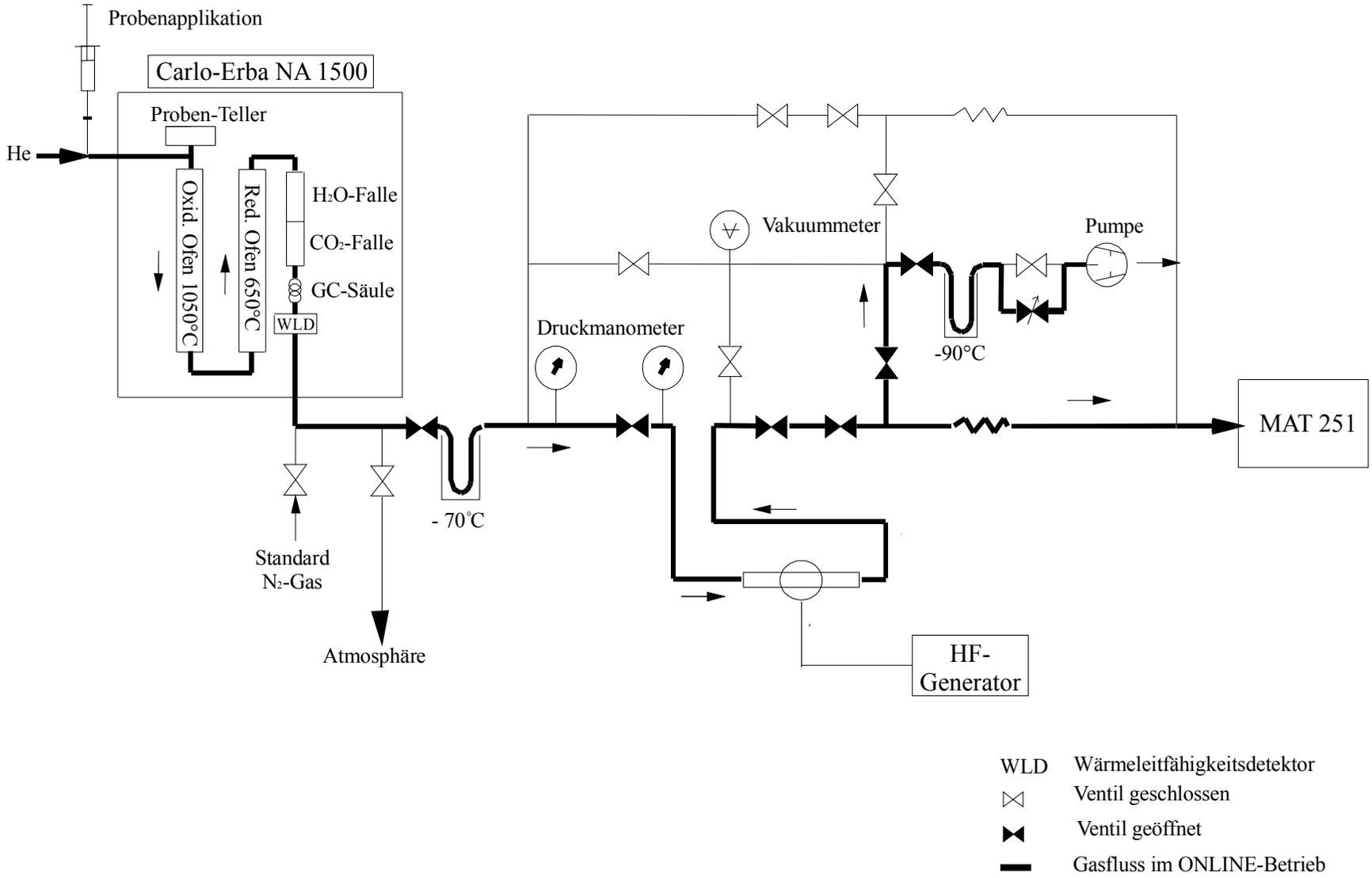


Abb. 2: Aufbau der Meßapparatur zur ¹⁵N-Online-Equilibration (nach WELL et al. 1998)

Die Änderung des Gasdrucks im Massenspektrometer ermöglicht die Ermittlung des Gesamtstickstoffgehaltes. Für die Isotopenmessung ist eine N-Menge von $\geq 50 \mu\text{g N}$ notwendig. Die Reproduzierbarkeit der Messung liegt bei $3,65 \cdot 10^{-5}$ Atom % ^{15}N .

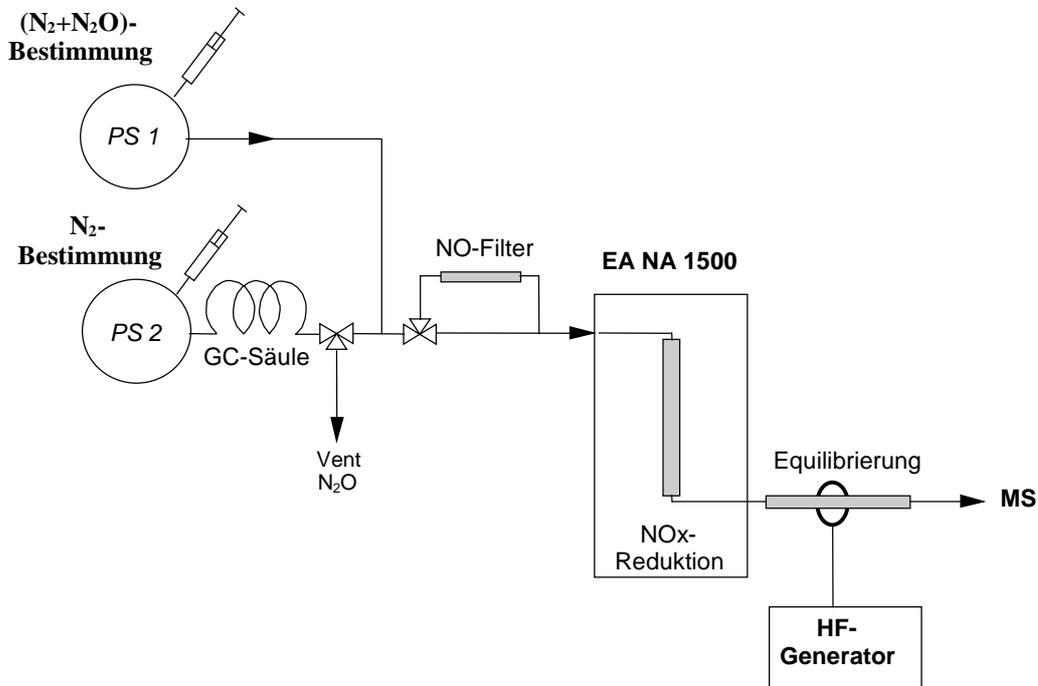


Abb. 3: Schematische Darstellung der Probenapplikation für die differenzierte Analyse der Stickstofffraktionen einer Gasprobe (PS Probenschleife, EA Elementar-Analysator, MS Massenspektrometer)

Die von WELL et al. (1998) verwendete Methode konnte zudem dahingehend erweitert werden, daß eine differenzierte Untersuchung der Denitrifikationsgase (N_2 , N_2O , (NO)) möglich wurde (Kap. 2.4.3.). Da die direkte Messung der ^{15}N -Häufigkeit im N_2O aufgrund der zumeist sehr geringen Konzentrationen nicht möglich ist, sind zwei Untersuchungen notwendig: Die Bestimmung der ^{15}N -Häufigkeit im N_2 erfolgt nach Abtrennung der N_2O -Fraktion durch den Einsatz einer mit Porapak QS gefüllten gaschromatographischen Säule (Länge 2m). Die Untersuchung der ^{15}N -Häufigkeit in der Summe des $(\text{N}_2 + \text{N}_2\text{O})$ -Gases hingegen wurde nach Reduktion des N_2O zum N_2 vorgenommen. Optional kann auch die NO -Fraktion erfaßt werden ($\text{N}_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{NO}$). Sofern die Abtrennung des NO vorgesehen ist, kann diese durch einen Aktivkohlefilter vorgenommen werden, welcher unmittelbar vor dem Einlaßsystem des Elementaranalysators installiert wurde (Abb. 3). Sämtliche im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführte Messungen erfolgten unter Einsatz des Aktivkohlefilters.

Grundsätzlich ist für jedes zu analysierende Gas die Untersuchung der equilibrierten und nicht-equilibrierten Probe notwendig.

2.3. Kalkulationsgrundlagen zur Berechnung der N₂-Freisetzung

2.3.1. Grundlagen der statistische und nicht-statistischen Verteilung

Nach einer Markierung des NO₃⁻, NH₄⁻ oder Norg- Pools des Bodens mit hochangereichertem, ¹⁵N-markiertem Stickstoff, kann die Höhe der N₂- und N₂O-Freisetzungsrates anhand der ¹⁵N-Anreicherung im N₂ bzw. N₂O berechnet werden. Ebenso ist es möglich auf die Anteile der N₂O-Emission aus der Nitrifikation und Denitrifikation zurückzuschließen.

Generell wird vorausgesetzt, daß die gasförmigen N-Produkte hierbei aus einem isotopisch homogenen N-Pool freigesetzt werden. Das gebildete N₂ weist, ebenso wie das atmosphärische N₂, eine binominale Verteilung der Isotopenstruktur auf. Die statistische Verteilung wird durch die folgende Gleichung beschrieben, wobei x der atomaren Fraktion des ¹⁵N-Stickstoffs und b der des ¹⁴N-Stickstoffs entspricht.

$$(x + b)^2 = x^2 + 2xb + b^2 \quad [3]$$

Bei statistischer Verteilung der Molekülmassen besteht keine Notwendigkeit die Masse 30 zu ermitteln, da diese nach Gl. 3 berechnet werden kann.

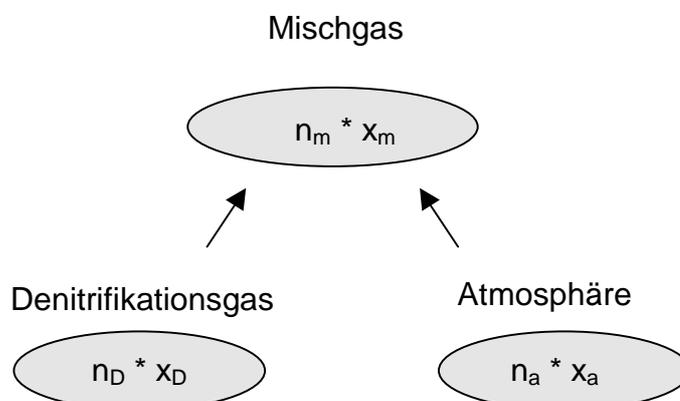


Abb. 4: Einfaches Gasmischungsmodell (nach RUSSOW et al. 1996)

Da jedoch nach ¹⁵N-Markierung des Bodens im Inkubationsvolumen des Versuchsansatzes ein Mischgas aus zwei verschiedenen N₂-Quellen mit unterschiedlicher Isotopenstruktur entsteht, liegt keine binominale Verteilung der Molekülmassen vor (Abb. 4). Somit wird es erforderlich, auch die Masse 30 zu erfassen.

Anhand des Mischungsverhältnisses der beiden N₂-Fraktionen sowie der jeweiligen ¹⁵N-Häufigkeiten, kann die ¹⁵N-Anreicherung (x) des Mischgases (m) berechnet werden. Der Mischungsprozess läßt sich durch folgende Gleichung beschreiben, wobei n den molaren ¹⁵N-Gehalt, D das Denitrifikationsgas und a die Atmosphäre kennzeichnet.

$$x_m = \frac{x_D * n_D + x_a * n_a}{n_m} \quad [4]$$

Da der N-Gehalt des Denitrifikationsgases gegenüber dem atmosphärischen N₂-Gehalt von 79,08 Vol% sehr gering ist, kann der Stickstoffgehalt des Mischgases im Nenner hinreichend durch den N₂-Gehalt der Luft beschrieben werden ($n_a \approx n_m$). Somit läßt sich der N₂-Gehalt des Denitrifikationsgases folgendermaßen berechnen:

$$n_D = \frac{(x_m - x_a) * n_a}{x_D} \quad [5]$$

Durch Einführung des Index b , welcher die Differenz der ¹⁵N-Häufigkeit im Mischgas zur ¹⁵N-Häufigkeit der Atmosphäre bezeichnet, kann n_D wie folgt beschrieben werden:

$$n_D = \frac{x_b * n_a}{x_D} \quad [6]$$

Das Mischungsverhältnis der N-Gehalte sowie der ¹⁵N-Häufigkeiten aus den beiden N₂-Quellen wird durch die Größe d beschrieben. Dieses berechnet sich somit, durch Kombination der Gl. 3 und 4, nach der folgenden Formel:

$$d = \frac{n_D}{n_a} \text{ bzw. } \frac{x_b}{x_D} \quad [7]$$

Der Stickstoffgehalt der Atmosphäre kann unter Einbeziehung des Inkubationsvolumens sowie des aktuellen Luftdrucks ermittelt werden. Massenspektrometrische Untersuchungen von Luftproben (R29) liefern den ¹⁵N-Gehalt des atmosphärischen N₂.

Die Bestimmung der ¹⁵N-Gehalte des entstehenden Mischgases bzw. des denitrifizierenden NO₃-Pools erfordert jedoch die Berücksichtigung der nicht-statistischen Verteilung und somit die direkte oder indirekte Erfassung der Masse 30.

2.3.2. Berechnung der N₂-Emission nach Equilibrierung

Der relative, prozentuale Fehler F , welcher aus der Vernachlässigung der Masse 30 bei nicht-statistischer Verteilung der N₂-Molekülmassen resultiert, kann durch die Untersuchung equilibrierter und nicht equilibrierter Proben berechnet werden (WELL et al, 1998).

$$F = 100 - \frac{x_{neq} - x_a}{x_{eq} - x_a} * 100 \quad [8]$$

Der auf der Grundlage der gemessenen ¹⁵N-Häufigkeiten equilibrierter (x_{eq}) und nicht-equilibrierter (x_{neq}) Proben sowie der Luftproben (x_a) in Prozent berechnete relative Fehler, entspricht in ausreichender Näherung der ¹⁵N-Anreicherung des vom Boden freigesetzten N₂ (x_D) bzw. der des zugrundeliegenden emittierenden Stickstoffpools. Daher bedarf es im Rahmen der Kalkulation keiner gesonderten Berücksichtigung des ¹⁵N-NO₃-Pools im Boden. Eine detaillierte Herleitung der Formel $x_D = F$ findet sich bei BORMANN (1993).

Die ¹⁵N-Anreicherung der equilibrierten Probe setzt sich aus dem Anteil d mit der ¹⁵N-Häufigkeit x_D sowie dem Anteil $1-d \approx 1$ mit der ¹⁵N-Häufigkeit x_a zusammen.

$$x_{eq} = d * x_D + x_a \quad [9]$$

Das Verhältnis des freigesetzten zum atmosphärischen N₂ (d) kann demnach, in Anlehnung an Gl. 7, folgendermaßen berechnet werden:

$$d = \frac{x_b}{x_D} \text{ bzw. } \frac{x_{eq} - x_a}{x_D} \quad [10]$$

Die freigesetzte N₂-Menge läßt sich somit unter Anwendung des Gesetzes für ideale Gase entsprechend der folgenden Formel ermitteln (N₂-Gehalt der Atmosphäre 78,09 Vol%).

$$N_2 = d * \frac{pV}{RT} * 0,7809 * M \quad [11]$$

Bei geringer ¹⁵N-Anreicherung des denitrifizierenden N-Pools ist, wie in Kap. 2.1.1.2.1. beschrieben, die Häufigkeit der molaren ³⁰N₂-Fraktion im Vergleich zur ²⁸N₂- und ²⁹N₂-Fraktion sehr niedrig. Infolgedessen ist die Bestimmung des Molekülmassenverhältnisses R30 in einem Bereich von <5 Atom % ¹⁵N vernachlässigbar (HAUCK et al. 1958). Sofern die ¹⁵N-Anreicherung des denitrifizierten Nitratpools (x_D) bekannt ist, kann das Verhältnis des freigesetzten zum atmosphärischen N₂ (d) somit allein anhand des Molmassenverhältnisses R29 nach MULVANY (1984) berechnet werden.

$$d = \frac{R29_{neq} - R29_a}{2x_D(1 - x_D)} \quad [12]$$

Diese vereinfachte Berechnung des Verhältnisses d hat eine Reduzierung des Probenumfangs um 50% zur Folge, da auf die Untersuchung der equilibrierten Gasproben verzichtet werden kann. Voraussetzung für die Anwendung dieses Berechnungsverfahrens ist jedoch ein x_D -Wert, welcher innerhalb eines definierten Bereiches liegen muß. Sofern die ¹⁵N-Anreicherung des denitrifizierten N-Pools zwischen 0,35 und 0,65 variiert, hat diese Größe nur einen unwesentlichen Einfluß auf den Beitrag des Nenners der Gleichung, der maximale Fehler bei der Berechnung von d beträgt < 10% (WELL & MYROLD 1999).

Nach Bestimmung der ¹⁵N-Anreicherung im N₂ und in der Summe (N₂+N₂O) kann unter Einbeziehung der errechneten ¹⁵N-Gehalte die ¹⁵N-Häufigkeit des N₂O ermittelt werden:

$$x_{N_2O} = \frac{{}^{15}M_{(N_2+N_2O)} * x_{(N_2+N_2O)} - {}^{15}M_{N_2} * x_{N_2}}{{}^{15}M_{(N_2+N_2O)} - {}^{15}M_{N_2}} \quad [13]$$

2.3.3. Berechnung der N₂-Emission nach Erfassung der Massen 28, 29 und 30

Durch die massenspektrometrische Erfassung der Molekülmassen 28, 29 und 30 können anhand der registrierten Massenflächen des molekularen N₂ die Verhältnisse R29 (²⁹N₂/²⁸N₂) und R30 (³⁰N₂/²⁸N₂) gebildet werden. Zur Berechnung der N₂-Freisetzung muß neben der atomaren ¹⁵N-Verteilung (a), die molekulare ¹⁵N-Verteilung für die Masse 30 (α) berücksichtigt werden. Im Fall der statistischen Verteilung gilt $a^2 = \alpha$.

$$a = \frac{R29}{2 + R29} \quad [14]$$

$$\alpha = \frac{R30}{1 + R29 + R30} \quad [15]$$

Eine vereinfachte Beschreibung der Gl. 4, welche die atomare ¹⁵N-Häufigkeit des N₂-Mischgases beschreibt, wird durch die Einführung des Mischungskoeffizienten d möglich:

$$d = \frac{n_D}{n_D + n_a} = \frac{n_D}{n_m} \quad [16]$$

Das Einsetzen der Gl. 16 in Gl. 4 und anschließendes Auflösungen nach d liefert:

$$d = \frac{x_m - x_a}{x_D - x_a} \quad [17]$$

Da die Gleichung die beiden Unbekannten x_D und d enthält, wird in Anlehnung an HAUCK et al. (1958) eine zweite Gleichung für das Verhältnis d mittels der molekularen ¹⁵N-Verteilung eingeführt.

$$d = \frac{\alpha_m - \alpha_a}{\alpha_D - \alpha_a} \quad [18]$$

Liegt eine statistische Verteilung vor, kann α_a durch x_a^2 und α_D durch x_D^2 ersetzt werden.

$$d = \frac{\alpha_m - x_a^2}{x_D^2 - x_a^2} \quad [19]$$

Durch Gleichsetzen der Gl. 17 und Gl. 19 und anschließender Auflösung nach x_D ergibt sich:

$$x_D = \frac{\alpha_m - x_a^2}{x_m - x_a} \quad [20]$$

In Gl. 17 eingesetzt, kann d nach der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$d = \frac{(x_M - x_A)^2}{\alpha_M - x_A^2} \quad [21]$$

Der beschriebene Kalkulationsansatz nach Russow et al. (1996), basiert auf der Existenz eines einzelnen denitrifizierenden N-Pools. Berechnungsgrundlagen zur Beschreibung der N₂- wie auch N₂O-Freisetzung, welche aus multiplen N-Quellen gebildet werden, finden sich bei NIELSEN (1994).

2.4. Prüfung der Meßapparatur auf Eignung

2.4.1. Herstellung ¹⁵N-angereicherter Standardgase

Die Meßgenauigkeit nach ¹⁵N-Online-Equilibrierung konnte durch die Analyse ¹⁵N-angereicherter Standardgase geprüft werden. In diesem Zusammenhang wurden sowohl N₂- als auch N₂O-Standardgase mit bekannter ¹⁵N-Anreicherung und definierter Verteilung der Molekülmassen untersucht.

¹⁵N-N₂

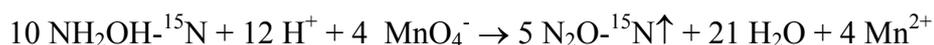
Verschiedene Mengen ¹⁵N-markierten, gelösten Ammoniumsulfats wurden in einem verschlossenen, luftgefüllten Rundkolben mit 10%iger alkalischer Lithiumhypobromid-Lösung im Überschuß versetzt (ROSS & MARTIN 1970). Durch die Oxidation des NH₄ entsteht hierbei N₂. Um die Gleichgewichtseinstellung der Isotopengehalte in der gelösten N₂-Fraktion der Reagenzien und der gasförmigen N₂-Fraktion der Rundkolbenatmosphäre zu beschleunigen, wurde das Reaktionsgemisch gerührt. Nach Angaben von CLUSIUS & RECHNITZ (1953) werden ca. 1,5 - 3% des gebildeten Gases in Form von N₂O freigesetzt.



Zur Validierung der ¹⁵N-Online-Equilibrierung wurden im wesentlichen N₂-Standardgase der folgenden Zusammensetzung herangezogen: Die ¹⁵N-Anreicherung des Ammoniumsulfat wurde für alle Standardgasmessungen mit 49,03 Atom % ¹⁵N (*x_D*) vorgegeben. Das Mischungsverhältnis des aus der Reaktion freigesetzten zum atmosphärischen N₂ (*d*) variierte in einem Bereich von 5*10⁻⁴ bis 5*10⁻⁶.

¹⁵N-N₂O

N₂O-Standardgase konnten durch die Oxidation von ¹⁵N-markiertem Hydroxylamin (Chemotrade, Leipzig) unter Zusatz saurer Kaliumpermanganat-Lösung, in Anlehnung an das von MULVANEY (1988) beschriebene Verfahren, hergestellt werden. Die Ansätze erfolgten in einem verschlossenen, luftgefüllten Exsikkator, wobei die im Überschuß zugesetzte KMnO₄-Lösung über ein Septum in die NH₂OH·HCl-Lösung pipettiert wurde.



Um die Synthesebedingungen hinsichtlich einer maximalen N₂O-Ausbeute zu optimieren, wurden zunächst nicht-markierte Ansätze unterschiedlichen pH-Wertes untersucht. Die Ansätze erfolgten in mehrfach evakuierten und He-gespülten Exsikkatoren, wobei der pH-Wert der NH₂OH-Lösung durch die Zugabe unterschiedlicher Mengen 0,1m HCl variiert wurde. Die Höhe der N₂O-Freisetzung konnte gaschromatographisch bestimmt werden (Carlo-Erba ECD 400).

Maximale Ausbeuten wurden bei pH-Werten von 4 erzielt, daher erfolgte die Herstellung der ¹⁵N-markierten N₂O-Standardgase in diesem Optimumbereich (Tab. 1). Das Maximum der ¹⁵N-Anreicherung wurde nach einer Inkubationsdauer von ca. 1h erreicht.

Tab. 1: Ausbeute der ¹⁵N-N₂O-Standardgase als Funktion der pH-Werte im Reaktionsmedium

pH-Wert der NH ₂ OH-Lsg		4,5	4	3,5	3	2,5
N ₂ O (ppb)	gemessen	471,9	536,1	516,9	338,8	335,9
	theoretisch	585,1	585,1	585,1	585,1	585,1
Ausbeute (%)		80,7	91,6	88,3	57,9	57,4

2.4.2. Reproduzierbarkeit der ¹⁵N-Anreicherung nach Equilibrierung

Erste Testmessungen unter Verwendung des in das Meßsystem integrierten Hochfrequenzgenerators der Firma AHF wurden durchgeführt, um den optimalen Leistungsbereich der Mikrowelle hinsichtlich der vollständigen Equilibrierung der N₂-Gase zu ermitteln. Nach schrittweiser Erhöhung der Generatorleistung von 50 auf 85 Watt konnten keine Effekte auf die massenspektrometrisch ermittelte ¹⁵N-Häufigkeit des N₂-Standardgases

registriert werden, d.h. es wurden konstante Anreicherungen gemessen. Daher erfolgten alle weiteren Untersuchungen bei einer Ausgangsleistung von 60 Watt. Auf dieser Grundlage wurde die Reproduzierbarkeit der N₂-Standardgase mit konstanter ¹⁵N-Anreicherung (x_D=49,03 Atom %) unter Variation der Mischungsverhältnisse d untersucht (Tab. 2, Ansatz A-C).

Tab. 2: Reproduzierbarkeit der N₂-Emission nach ¹⁵N-Online-Equilibrierung der N₂-Standardgase (n=12)

N ₂ - Ansatz	theoretische Werte	gemessene Werte					relativer Fehler
	N ₂	x _{neq}	x _{eq}	x _D	d *10 ⁻⁴	N ₂	
	— mg —	— At.% —				— mg —	— % —
A	2,9972	0,37892 (0,00012)	0,39078 (0,00017)	48,83	4,973	2,7662	-7,7
B	0,2997	0,36778 (0,00003)	0,36898 (0,00005)	47,68	0,513	0,2853	-4,8
C	0,0299	0,36667 (0,00002)	0,36679 (0,00001)	43,78	0,067	0,0374	24,9

x_{eq}, x_{neq} ¹⁵N-Anreicherung der equilibrierten (eq) und nicht-equilibrierten (neq) Gasproben

x_D ¹⁵N-Anreicherung des denitrifizierenden N-Pools

d molarer Mischungsquotient des ¹⁵N-angereicherten zum atmosphärischen N₂

Ein theoretisches Mischungsverhältnis des emittierten zum atmosphärischen N₂ von $d \geq 5,5 \cdot 10^{-5}$, welches einer N₂-Freisetzung von ca. 0,3 mg N entsprach, konnte mit einem Fehler von -4,8 % ermittelt werden. Sehr geringe N₂-Emissionen bei Mischungsquotienten von $d = 5,5 \cdot 10^{-6}$ wurden mit einem relativen Fehler von 25% bestimmt. Die Zunahme des relativen Fehlers ist darauf zurückzuführen, daß der Meßfehler im Verhältnis zum ¹⁵N-Gehalt des Standards erhöht wird. Eine N₂-Absorption auf den Wandungen des heißen Quarzröhrchens, wie sie bei Gasdurchsätzen von 0,3 ml min⁻¹ von SCHMIDT et al. (1997) beobachtet wurde, konnte nicht nachgewiesen werden. Weitere eingehende Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der N₂-Emission nach ¹⁵N-Online-Equilibrierung wurden im Rahmen der Vergleichsmessungen mit dem Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle durchführt (Kap. 2.5.1.). Angaben zur Nachweisempfindlichkeit der Methode finden sich in Kap. 2.6..

2.4.3. Trennung der N-Komponenten

Da das verwendete Massenspektrometer mit nur einem Mehrfachkollektor-System zur simultanen Erfassung der Massen 28, 29 und 30 ausgestattet war, mußte denitrifikativ freigesetztes N₂O ebenfalls in Form molekularen Stickstoffs erfaßt werden. Die Reduktion des N₂O zum N₂ erfolgte bei 650 °C über eine in den Elementaranalysator integrierte Kupfer-Säule (N₂O + 2Cu → N₂ + Cu₂O). Die separate Bestimmung der ¹⁵N-Häufigkeit des N₂ erforderte eine Abtrennung des N₂O und NO, daher wurden zwei Ansätze verfolgt:

Durch die gaschromatographische Untersuchung reiner Gase (N₂, N₂O, NO) konnte zunächst die Effektivität verschiedener Kühlfallensysteme getestet werden. Die Möglichkeit der Abtrennung des N₂O, dessen Schmelzpunkt bei -90 °C liegt, wurde unter Verwendung eines N₂/Hexan-Gemisches bei -120°C geprüft. Wie Abb. 5 zu entnehmen ist, lieferte der Ansatz wenig zufriedenstellende Ergebnisse, da Distickstoffoxid mit leichter Verzögerung, jedoch in unveränderter Konzentration am Wärmeleitfähigkeitsdetektoren des Gaschromatographen registriert wurde.

Die Füllung der Kühlfalle mit Porapak QS hatte eine deutlich effektivere Abtrennung zur Folge. N₂O wurde unter diesen Bedingungen nahezu vollständig zurückgehalten. Da im Rahmen weiterer Versuche bei einer Temperatur von -120°C jedoch eine geringfügige N₂-Absorption festgestellt werden konnte, und auch Stickstoffmonoxid (Schmelzpunkt -163°C) mit zeitlicher Verzögerung am WLD erschien, war es notwendig die Vollständigkeit der N₂O-Abtrennung mit Hilfe empfindlicherer Messungen zu prüfen. Ergänzend erfolgten daher massenspektrometrische Untersuchungen.

In diesem Zusammenhang wurde ein mit 25 Atom % ¹⁵N-angereichertes Stickstoffgas geprüft, welches sich zu jeweils gleichen Anteilen aus den Komponenten N₂ und N₂O zusammensetzte. Neben der Wirksamkeit einer wiederum auf -120°C temperierten, Porapak QS-gefüllten Kühlfalle, wurde die N₂O-Absorption unter Verwendung einer gaschromatographischen Säule (Porapak Q) gemessen. Wie die massenspektrometrische Untersuchung des Gasgemisches nach Reduktion des N₂O über Kupfer ergab, war die Gasprobe durch einen Gesamtstickstoffgehalt ((N₂+N₂O)-N) von 0,4285 mg gekennzeichnet (Tab. 3). Ein Vergleich der N₂-Gehalte, welche nach Abtrennung der N₂O-Fraktion nachgewiesen werden konnten, verdeutlichte die höhere Effektivität der GC-Säule.

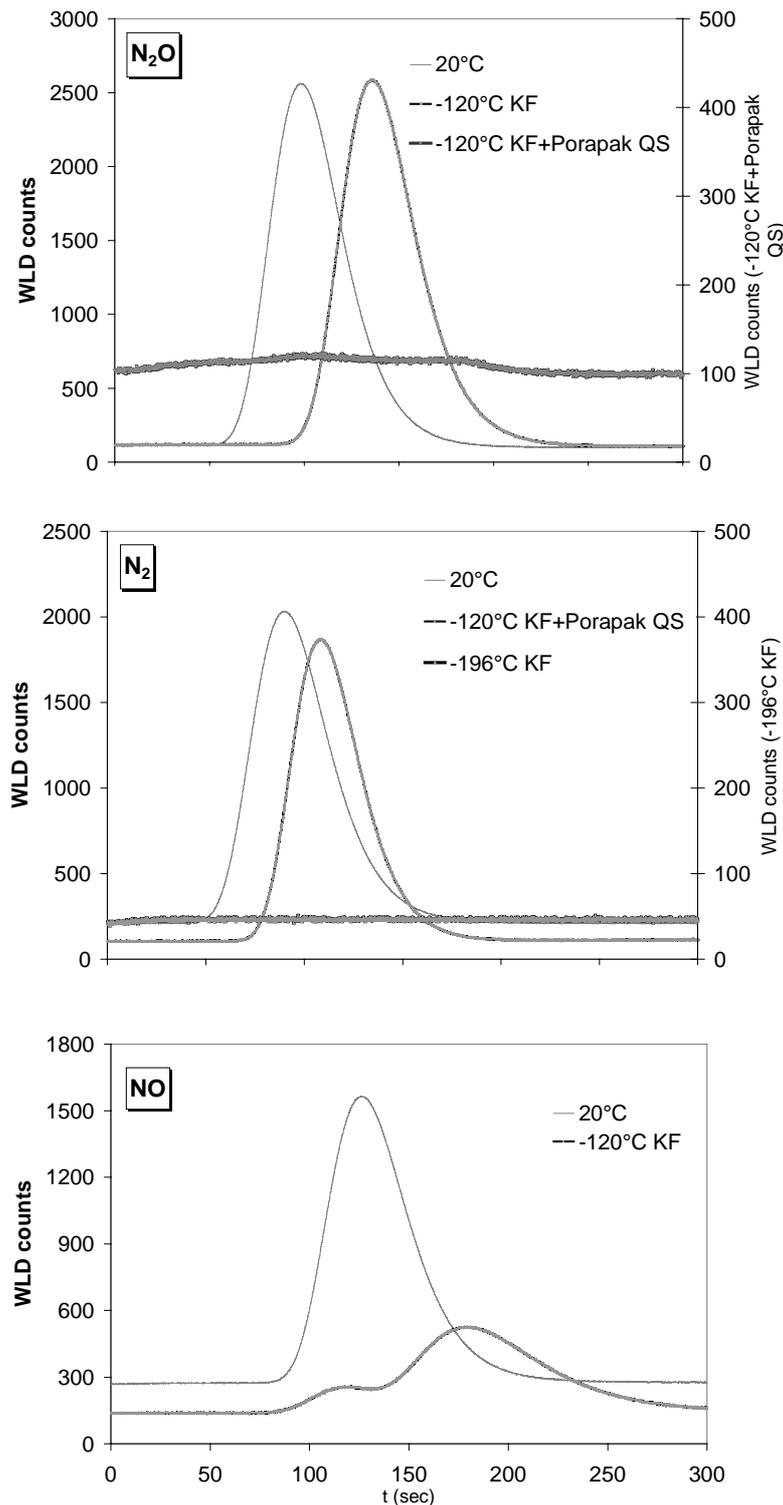


Abb. 5: Effektivität verschiedener Kühlfallen (KF) zur spezifischen Abtrennung einzelner Stickstoffkomponenten (N_2O , NO , N_2) aus dem Gasgemisch

Während nach einer Passage der Kühlfalle 54% (0,2312 mg N) des Gesamtstickstoffs als N_2 erfaßt wurden, lieferte die Abtrennung des N_2O über die gaschromatographische Säule einen Nachweis von 0,2176 mg $\text{N}_2\text{-N}$. Dieser Wert entsprach dem erwarteten Anteil des N_2O in Höhe von 50% des Gesamtstickstoffs.

Tab. 3: Vergleichsmessungen zur Vollständigkeit der N₂O-Abtrennung bei Verwendung verschiedener Kühlfallensysteme

		x _{neq}		x _{eq}		x _D	d *10 ⁻⁵	N ₂ -N
		At. %						— mg —
			n		n			
N ₂ +N ₂ O		0,36793 (0,00016)	5	0,36843 (0,00001)	5	25,8	7,43	0,4285*
N ₂	KF+Pp QS (-120°C)	0,36735 (0,00038)	9	0,36772 (0,000036)	5	30,5	4,01	0,2312
N ₂	GC-Säule	0,36727 (0,00038)	9	0,36757 (0,000026)	5	28,4	3,78	0,2176

x_{eq}, x_{neq} ¹⁵N-Anreicherung der equilibrierten (eq) und nicht-equilibrierten Gasproben (neq)

x_D ¹⁵N-Anreicherung des denitrifizierenden N-Pools

d molarer Mischungsquotient des ¹⁵N-angereicherten zum atmosphärischen N₂

* (N₂+N₂O)-N

Da die Verwendung der Kühlfalle zu Minderbefunden der N₂O-Freisetzungen führte, wurde Abstand davon genommen, N₂O separat nach Reduktion zum N₂ zu messen. Statt dessen erfolgte, wie in Kap. 2.2. beschrieben, die Installation eines zweiten Valco-Ventils sowie einer GC-Säule. Auf diese Weise konnte alternativ eine N₂- oder (N₂+N₂O)-Messung erfolgen. Die ¹⁵N-Anreicherung des N₂O war somit, unter der Voraussetzung, daß auch die N₂-Anreicherung der Gasprobe gemessen wurde, anhand der in Kap. 2.3.2. beschriebenen Gl. 13 zu berechnen. Ein Isotopenaustausch zwischen N₂ und N₂O ist nach Angaben von HAUCK & BREMNER (1976) unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht zu erwarten, kann jedoch grundsätzlich bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C erfolgen. Des weiteren kann davon ausgegangen werden, daß N₂, welches durch Reduktion des N₂O gebildet wurde, die gleiche Isotopenzusammensetzung wie letztgenanntes aufweist (FRIEDMAN & BIGEISEN 1953).

Die Abtrennung geringer NO-Spuren, deren Höhe aufgrund der Versuchsbedingungen nicht bestimmbar war, sollte durch Verwendung eines Aktivkohlefilters gewährleistet werden.

2.5. Methodische Vergleichsmessungen

2.5.1. Vergleich zur $^{30}\text{N}_2$ -Methode

Die bereits in den 60er Jahren durch HAUCK eingeführte Methode der ^{15}N -Tracer-Technik, erfordert die Ermittlung der Masse 30 der nicht-equilibrierten Gasprobe. Die Methode der direkten Erfassung ist aufgrund des geringen Meßsignals, sowie dem Vorhandensein bzw. der möglichen Bildung weiterer störender Verbindungen der Molekülmasse 30 ($^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$) nur schwer mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen. Der Versuch die Masse 30 im 'Zentralen Isotopenlabor für Biologische und Medizinische Forschung' der Universität Göttingen zu ermitteln, wurde nach umfangreichen Untersuchungen eingestellt.

Im Umweltforschungszentrum Leipzig (UFZ) konnten die in Kap. 2.1.1.2.1. im Detail beschriebenen Probleme durch intensive Studien minimiert werden (SCHMIDT et al. 1997).

Untersuchungsmaterial

Die Vergleichsmessungen erfolgten anhand der Untersuchung von N_2 -Standardgasen, welche nach dem in Kap. 2.4.1. beschriebenen Verfahren hergestellt wurden. Die ^{15}N -Gehalte des im Rahmen der Reaktion mit LiOBr umgesetzten $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ betragen 40,5 bzw. 48,7 Atom % ^{15}N (theor. x_D -Wert). Es wurden Gasgemische mit Mischungsquotienten im Bereich von $d=10^{-4}$ bis 10^{-6} untersucht. Die theoretischen ^{15}N -Anreicherungen der Mischgase lagen somit in einer Größenordnung von 0,3906 bis 0,3665 Atom % ^{15}N . Zur Berechnung der theoretischen Werte wurde die ^{15}N -Häufigkeit der Atmosphäre mit 0,36625 Atom % nach MARIOTTI (1984) zugrunde gelegt.

Um eine Vergleichbarkeit der zu analysierenden Proben zu gewährleisten, wurden die Meßreihe A und C in Göttingen, die Meßreihe B hingegen in Leipzig hergestellt. Die Lagerung sowie der Transport der Proben erfolgte in 12 ml Exetainern der Firma Firma Labco (High Wycombe, UK). Geringe Spuren von N_2O wurden vor der massenspektrometrischen Messung über eine gaschromatographische Säule abgetrennt.

Aufbau der Meßapparatur zur direkten Erfassung des Molmassenverhältnisses R30

Die Bestimmung der ^{15}N -Häufigkeit bei nicht-statistischer Verteilung der Molekülmassen wurde am UFZ Leipzig unter Verwendung der GC-R-IRMS-Kopplung (Gas Chromatography

- Reduktion - Isotope Ratio Mass Spectrometry) vorgenommen. Hierbei konnte die ¹⁵N-Anreicherung des nitrifikativ bzw. denitrifikativ gebildeten N₂ und N₂O in einem Probenlauf bestimmt werden (SCHMIDT et al. 1997).

Die Isotopenanalyse wurde an einem modifizierten Massenspektrometer (Delta S, Finnigan, MAT, Bremen) im Continuous-Flow-Betrieb vorgenommen. Das IRMS war über ein Combustion-Interface mit einem Gaschromatographen (HP 5890), einem Probeneinlaß und einem Gilson-Sampler gekoppelt. Die zu analysierende Probe wurde mittels Helium über eine Doppelnadel durch das Ventil transportiert. Unter Verwendung einer Ascarit-Falle konnte CO₂ aus der Probe entfernt werden. Die Aufkonzentrierung des in der Gasprobe enthaltenen N₂O erfolgte über eine Kühlfalle. Über eine PoraPlot Q-Säule konnten weitere störende Bestandteile der Gasprobe abgetrennt werden. Ein nach der Trennsäule installierter Reduktionsofen diente der quantitativen Umwandlung des N₂O zum N₂ bei 780°C. Ebenfalls konnte auf diese Weise der noch in der Probe vorhandene Sauerstoff gebunden werden. Als Standardgas zur Bestimmung der ¹⁵N-Häufigkeit diente ausschließlich Stickstoff. Da die Messung hoher ¹⁵N-Anreicherungen am Delta S nicht vorgesehen war, wurde durch Umschaltung des Meßwiderstandes am Vorverstärker von der Möglichkeit einer Meßbereichserweiterung Gebrauch gemacht.

Zur Erzeugung stabiler Ionenstromverhältnisse sind vor der Analyse der zu bestimmenden ¹⁵N-Gasproben Kalibrierungsmaßnahmen vorzunehmen. Durch die experimentelle Bestimmung des Störeinflusses auf der Masse 30 läßt sich das korrigierte Massenverhältnis R_{30c} berechnen. Die Kalkulationsgrundlagen bei direkter Erfassung der Masse 30 wurden in Kap. 2.3.3. beschrieben. Eine detaillierte Darstellung der erforderlichen Korrekturen, welche den Störeinfluß des NO auf der Masse 30 berücksichtigen, findet sich bei SCHMIDT et al. (1997).

Ergebnisse der Vergleichsmessungen

Die im Rahmen der ersten Meßreihen (A I-III) und B(I-II) ermittelten relativen Fehler Δd , welche sich aus der Abweichung der gemessen zu den theoretischen molaren Mischungsquotienten ergeben, stiegen mit Verringerung des molaren Mischungsverhältnisses des freigesetzten zum atmosphärischen N₂ von $5 \cdot 10^{-4}$ auf $5 \cdot 10^{-6}$ deutlich an (Tab. 4). Eine N₂-Freisetzung von $d = 5 \cdot 10^{-5}$ konnte mit einer Ungenauigkeit Δd von $-5,9$ bzw. $-15,6\%$ gemessen werden, während der Fehler bei einer Freisetzung von $5 \cdot 10^{-6}$ auf einen Wert von etwa 100% anstieg. Da beide Untersuchungsmethoden zu dieser erheblichen Überschätzung

der d-Werte führten, war ein unpräziser Ansatz des Standardgases anzunehmen. Im Rahmen der Versuchsreihe B konnten molare Mischungsquotienten von $7,5 \cdot 10^{-6}$ sowohl durch die ^{15}N -Online-Equilibrierungsmethode als auch die ^{15}N -Verdünnungsmethode wesentlich genauer mit einem Fehler von maximal 17 bzw. -16% ermittelt werden.

Tab. 4: Meßgenauigkeit des molaren N_2 -Mischungsquotienten d beim Vergleich der ^{15}N -Online-Equilibrierungsmethode zur $^{30}\text{N}_2$ -Methode unter Berücksichtigung der Varianz nach Fehlerfortpflanzung Sd sowie des relativen Fehlers Δd

Probe	Theoretische Werte	Gemessene Werte					
	$d \cdot 10^{-6}$	^{15}N -Online-Equilibrierung			$^{30}\text{N}_2$ -Methode		
		$d \cdot 10^{-6}$	Sd	Δd	$d \cdot 10^{-6}$	Sd	Δd
			———— % ————		———— % ————		
A I	503,7	539,0	1,0	7,0	548,3	*)	8,9
A II	50,8	47,8	2,3	-5,9	42,9	*)	-15,6
A III	5,0	9,9	21,2	98,0	10,6	*)	112,0
B I	99,6	90,0	1,8	-9,6	94,6	15,8	-5,0
B II	7,5	8,8	21,6	17,3	6,2	158,7	-16,0
C II	50,6	50,6	4,4	0,1	48,8	17,2	-3,6
C IIa	25,2	26,1	4,6	3,6	29,7	8,8	17,9
C IIb	15,2	12,8	13,3	-15,8	10,5	35,2	-30,9
C IIc	9,1	10,7	15,9	17,6	10,4	28,8	14,3

*) einzelner Meßwert

Um die Meßgenauigkeit konkreter beschreiben zu können, wurde eine weitere Meßreihe (C) mit molaren Mischungsquotienten im Bereich von $d = 5 \cdot 10^{-5}$ bis $9 \cdot 10^{-6}$ untersucht. Während die Methode der ^{15}N -Online-Equilibrierung mit Verringerung der d-Werte eine zunehmende Meßgenauigkeit Δd von maximal 17,6% bei einem molaren Mischungsquotienten von $9 \cdot 10^{-6}$ ergab, lieferte die $^{30}\text{N}_2$ -Methode keine ausgeprägte Zunahme des Fehlers. Dieser variierte vielmehr in einem Bereich von -3,6 bis 30,9%, wobei die geringsten N_2 -Freisetzungen mit einer Meßgenauigkeit von 14,3% erfaßt wurden. Insgesamt muß dieser Meßreihe zufolge mit einem Fehler von maximal 30% gerechnet werden.

Ein Vergleich der ermittelten molaren Mischungsquotienten verdeutlicht die Zuverlässigkeit beider Methoden über den untersuchten Meßbereich von $d = 5 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-6}$. Sofern die ^{15}N -Häufigkeit des Nitratpools konstant ist, verhält sich die Höhe der d-Werte direkt proportional zur freigesetzten N_2 -Menge. Wurde unter Anwendung der ^{15}N -Online-Equilibrierungsmethode eine Über- bzw. Unterschätzung der zu erwartenden d-Werte registriert, so war dieser Trend in der Regel auch für die Ergebnisse der $^{30}\text{N}_2$ -Methode zu beobachten. Dies legt den Schluß nahe, daß der Ansatz der Standardgase mit dem Ziel einen genau definierten molaren Mischungsquotienten vorzugeben, als problematisch bewertet werden kann.

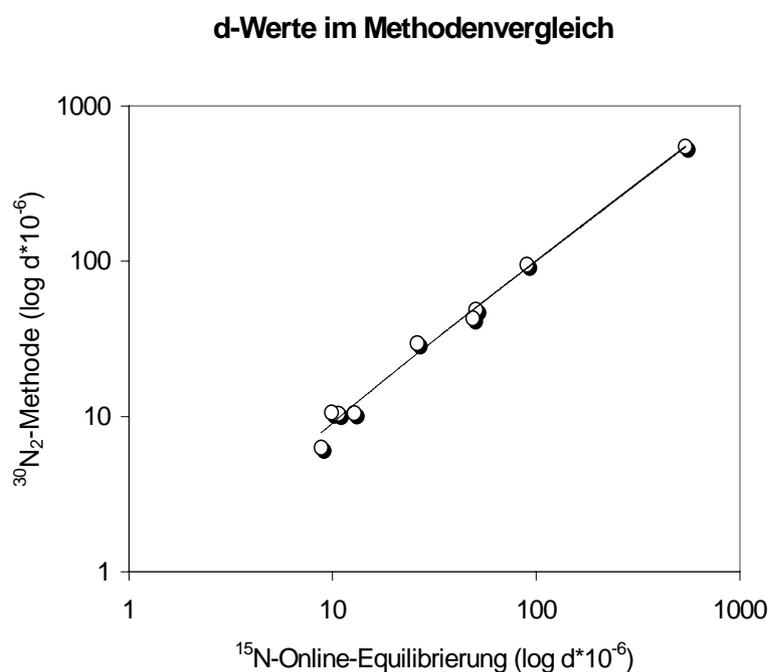


Abb. 6: Logarithmische Beziehung der unter Anwendung der $^{30}\text{N}_2$ -Methode und ^{15}N -Online-Equilibrierungsmethode ermittelten molaren N_2 -Mischungsquotienten d

Durch Gegenüberstellung der unter Anwendung beider Methoden ermittelten Werte wird der enge Zusammenhang der molaren Mischungsquotienten deutlich (Abb. 6, $R^2=0,9997$). Da für keine der verglichenen Methoden ein grundsätzlicher Trend der Mehr- oder Minderbestimmung beobachtet werden konnte, kann ein systematischer Fehler ausgeschlossen werden. Selbst geringe N_2 -Freisetzungen ($d = 9 \cdot 10^{-6}$) wurden mit einem Fehler von $<18\%$ ermittelt.

Die Auswirkung der Einzelfehler, welche sich unter Berücksichtigung der Varianzen $\pm\Delta R$ auf die kalkulierten Größen, in diesem Fall dem d-Wert ergeben kann nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz als S_d beschrieben werden. Im Gegensatz zu den sehr guten

óbereinstimmungen der relativen Fehler Δd , lieferte ein Vergleich der Varianz nach Fehlerfortpflanzung (Sd) erhebliche Unterschiede für die verglichenen Methoden.

Hierbei lieferte die $^{30}\text{N}_2$ -Methode im Vergleich zur Methode der ^{15}N -Online-Equilibrierung generell wesentlich höhere Sd-Werte. Dieses Phänomen kann auf die höheren Standardabweichungen der Einzelmessungen im Rahmen der ^{15}N -Verdünnungsmethode zurückzuführen sein. Zudem muß angenommen werden, daß die komplexen Kalkulationsgrundlagen eine erhöhte Abhängigkeit des zu berechnenden d-Wertes zur Folge haben. Infolgedessen kann der nach direkter Ermittlung der Masse 30 berechnete molare Mischungsquotient d durch eine höhere Varianz gekennzeichnet sein. Somit ist dieser Wert gegenüber dem nach ^{15}N -Online-Euilibrierung ermittelten Mischungsquotienten mit einer erhöhten Unsicherheit behaftet.

Bewertung der Methoden

Obwohl die $^{30}\text{N}_2$ -Methode, wie sie im UFZ Leipzig angewendet wird, vom methodischen Ansatz empfindlicher sein sollte als das Verfahren der ^{15}N -Online-Equilibrierung, lieferte die letztgenannte Methode vergleichbare Meßgenauigkeiten. Generell hätte die Untersuchung zur Vergleichbarkeit der beiden methodischen Ansätze durch Messungen an nur einem Massenspektrometer erfolgen müssen, um gerätespezifische Fehlerquellen auszuschließen. Aufgrund der besonderen Anforderungen an die technische Ausstattung der Meßapparaturen sowie der entsprechend notwendigen Handhabung war dieser Ansatz nicht praktikabel. Da die erhobenen Meßdaten unter Anwendung der verschiedenen Methoden jedoch, wie erwähnt, keinen Trend hinsichtlich einer stets auftretenden Über- bzw. Unterschätzung der N_2 -Gehalte erkennen ließen, ist davon auszugehen, daß diese potentielle Fehlergröße als nicht systematisch betrachtet werden kann. Die Meßgenauigkeiten der verglichenen Methoden können als gleichwertig beurteilt werden.

Ein Vorteil der $^{30}\text{N}_2$ -Methode ist durch den deutlich geringeren Probenumfang gegeben. Bei Anwendung der Online-Equilibrierung erhöht sich die Anzahl der zu messenden Gasproben infolge der Notwendigkeit zur Untersuchung equilibrierter, wie auch nicht-equilibrierter Proben auf das Doppelte. Die resultierende Zeitersparnis bei Anwendung der $^{30}\text{N}_2$ -Methode wird jedoch durch die erforderliche Einlaufzeit der Meßapparatur zur Schaffung stabiler Ionenstromverhältnisse relativiert. Aufwendige Kalibrierungen, welche der Berücksichtigung des Störeffektes auf der Masse 30 dienen, entfallen im Rahmen des Verfahrens der ^{15}N -Online-Equilibrierung. Infolgedessen bedarf es zur Auswertung der

erhobenen Meßdaten keiner Korrektur für den instrumentellen Ansatz, während dies für die ³⁰N₂-Methode notwendig ist.

Hinsichtlich der Handhabung der Methoden ist hervorzuheben, daß die ³⁰N₂-Methode vollständig automatisiert wurde. Die Dauer der Messung beträgt einschließlich der parallel durchgeführten N₂O-Bestimmung 15 Minuten. Bevor jedoch die Untersuchung der zu analysierenden Probe vorgenommen werden kann, ist die Bestimmung von 15 Luftstandards vorzunehmen. Somit ermöglicht ein 12stündiger Meßbetrieb die Untersuchung von 33 Analysen. Die ¹⁵N-Online-Equilibrierung hingegen erfolgt nach manueller Probenapplikation, wobei pro Analyse zwei Meßgänge zur Ermittlung der equilibrierten und nicht-equilibrierten ¹⁵N-Häufigkeiten notwendig sind. Die N₂O-Bestimmung muß separat vorgenommen werden. Da die Dauer einer massenspektrometrischen Messung ca. 5 Minuten (N₂+N₂O) bzw. 8 Minuten (N₂) beträgt, kann unter Berücksichtigung der notwendigen Ausheizphasen täglich eine vollständige Analyse von 25 Proben erfolgen.

Weiterhin zu berücksichtigen sind die Kosten, welche durch die jeweiligen apparativen Zusatzausstattungen, wie beispielsweise den Hochfrequenzgenerator, anfallen.

2.5.2. Vergleich zur gaschromatographischen N₂-Messung

In Zusammenarbeit mit dem 'Fraunhofer Institut für Atmosphärische Umweltforschung' in Garmisch Partenkirchen (IFU), konnte die in Göttingen verwendete Methode zur Ermittlung der N₂-Emissionsrate mit der direkten gaschromatographischen N₂-Messung unter Einsatz eines Helium-Ionisations-Detektoren (HID) verglichen werden. Die Inkubationsmethode, welche die direkte, simultane Bestimmung der N₂- und N₂O-Emissionsrate in einer N₂-freien Atmosphäre ermöglicht, wurde als Alternative zur häufig angewandten, jedoch in verschiedener Hinsicht problematischen, Acetyleninhibierungstechnik entwickelt (BUTTERBACH-BAHL et al. 1997).

Untersuchungsmaterial

Der Methodenvergleich erfolgte anhand der Untersuchung gestörter Bodenproben des Mineralbodenhorizontes (0-5 cm) einer unbehandelten Buchenfläche (B2) des Solling. Das feldfrische Probenmaterial wurde auf 4mm gesiebt. Um eine definierte, homogene ¹⁵N-Anreicherung des Bodens zu erzielen, wurde die Applikation des ¹⁵N-Tracers (NH₄¹⁵NO₃),

nach Bestimmung der Wasser- und NO_3 -Gehalte, unter Verwendung feiner Sprühnebel vorgenommen. Das Bodenmaterial, welches nach der Düngung eine ^{15}N -Anreicherung des denitrifizierenden NO_3 -Pools von ca. 50 Atom % ^{15}N bei einem Wassergehalt von ca. 50% der maximalen Wasserkapazität aufwies, konnte anschließend in die zur Meßapparatur gehörenden Edelstahlzylinder gefüllt werden (NO_3 -Gehalt ca. $120 \mu\text{g NO}_3\text{-N gTS}^{-1}$). Die Inkubation erfolgte bei atmosphärischen Sauerstoffpartialdruck.

Ein erster Methodenvergleich, welcher auf die Ermittlung der N_2 -Freisetzung ungestörter Bodensäulen ausgerichtet war, erwies sich infolge der zeitversetzten Beprobung der Gasphase durch den langen Transportweg der Mikrokosmen als problematisch. Der zweite Versuchsansatz wurde aufgrund dessen so konzipiert, daß eine simultane Probenahme für die gaschromatographische wie auch die massenspektrometrische Analyse am IFU realisiert werden konnte.

Die für die massenspektrometrischen Untersuchungen benötigten Gasproben wurden mit Hilfe einer Glasspritze aus dem 'Headspace' der inkubierten Bodensäulen entnommen. Für den Transport mußten diese anschließend in unmittelbar zuvor evakuierte, He-gespülte Exetainer (12ml) überführt werden. Da für die massenspektrometrische ^{15}N -Bestimmung eine Stickstoffmenge von mindestens $50 \mu\text{g N}$ vorgelegt werden muß, war es zudem notwendig pro Exetainer 2,4 ml N_2 zuzusetzen.

Aufbau der Meßapparatur zur direkten gaschromatographischen N_2 -Erfassung

Die im Labor installierte Inkubationseinheit ermöglicht die Untersuchung von jeweils zwei in Edelstahlzylinder eingelassenen Bodensäulen (\varnothing 12,2cm, Höhe 20cm, BUTTERBACH-BAHL et al. (1997)). Wesentlich ist hierbei, daß die Konstruktion der Versuchsanlage eine hermetische Abriegelung des Inkubationsraumes gegenüber der Umgebungsluft gestattet. Der gesamte Innenraum der Meßapparatur wird zu Beginn des Versuchs zunächst mit einem synthetischen Gasgemisch, welches aus den individuell zu dosierenden Komponenten O_2 , CO_2 , CH_4 und N_2O besteht, gespült. Der einzige Unterschied dieses Gemisches gegenüber der im Freiland zu findenden Atmosphäre ist durch den Austausch des N_2 gegen He 6.0 gegeben. Sobald die Bodenatmosphäre N_2 -frei ist, kann die Spülphase unterbrochen und somit der Anstieg der N_2 - bzw. N_2O -Konzentration im 'Headspace' der Bodensäulen gaschromatographisch verfolgt werden. Die Detektion des N_2O erfolgt hierbei unter Einsatz eines ECD (electron capture detector), während die Höhe der N_2 -Emission durch die Verwendung eines HID (helium ionisation detector) gemessen wird. Die

Inkubationstemperatur kann individuell geregelt und somit der Umgebungstemperatur im Freiland angepaßt werden.

Nach Angaben von BUTTERBACH-BAHL et al. (1997) ist auf diese Weise die Ermittlung einer N₂-Freisetzung von <10 µgN m⁻²h⁻¹ mit hoher Genauigkeit möglich. Die über die Zeit konstante Leckrate des Meßsystems (0,15 ppm/h) wird, im Vergleich zu der während der Inkubation gebildeten N₂-Menge, als sehr gering bewertet. Eine Beeinflussung der mikrobiellen Prozesse infolge der veränderten Bodenatmosphäre wird als vernachlässigbar angesehen.

Ergebnisse der Vergleichsmessungen

Während die mit Hilfe der ¹⁵N-Tracer-Technik und der GC-Methode ermittelte N₂-Freisetzung für die Bodensäule 2 sehr gute Übereinstimmungen lieferte, differierten die N₂-Emissionen der Bodensäule 1 um den Faktor von 2 (Tab. 5). Am Rande sei nochmals erwähnt, daß es sich bei dem Probenmaterial um Bodenproben des gleichen Standortes handelt, welche zudem die gleiche Behandlung erfahren haben. Die ausgeprägte räumliche Variabilität der N-Freisetzung wird somit deutlich.

Tab. 5: N₂-Freisetzung gestörter Bodenproben im Methodenvergleich der massenspektrometrischen und gaschromatographischen N₂-Erfassung (Mittelwerte und Standardabweichungen, n = 5)

Methode	Bodensäule 1	Bodensäule 2
	mgN m ⁻² h ⁻¹	
¹⁵ N-Online-Methode (IL Göttingen)	0,309 (0,048)	0,288 (0,026)
GC-Methode (IFU Garmisch-Partenkirchen)	0,619 (0,041)	0,267 (0,028)

Zur Klärung der Ursachen, welche die erhebliche Differenz der N₂-Freisetzung für Säule 1 bedingt haben könnten, soll die Problematik der multiplen denitrifizierenden N-Pools im Boden näher betrachtet werden:

Die auf eine definierte Fläche und einen bestimmten Zeitraum bezogene N₂-Freisetzung wird anhand der linearen Regression, welche sich aus der Steigung der N₂-Emission über den

Inkubationszeitraum ergibt, direkt ermittelt. Im Fall der Bodensäule 2 kann eine kontinuierliche Verringerung der ^{15}N -Anreicherung des denitrifizierenden NO_3 -Pools (x_D) infolge einer ^{14}N -Verdünnung durch Mineralisation über die Zeit beobachtet werden. Diese Tendenz sollte ebenso für Bodensäule 1 gegeben sein.

Tab. 6: Zeitabhängige Variabilität der ^{15}N -Häufigkeiten im denitrifizierenden N-Pool (x_D) der im Rahmen des Methodenvergleichs untersuchten Bodensäulen

Bodensäule	Inkubationsdauer	x_D	N_2 -Freisetzung
	— h —	— At.% —	— $\mu\text{g N}$ —
1	4,7	49,7	6,2
	9,4	21,1	12,9
	20,1	33,1	125,9
	22,1	43,8	79,4
2	4,9	51,1	3,9
	9,6	39,0	8,2
	20,2	24,9	75,9
	22,2	24,6	94,4

Zu beobachten sind jedoch sehr starke Schwankungen der x_D -Werte, welche, unter der Voraussetzung einer fehlerfreien methodischen Aufarbeitung der Gasproben, auf das Vorliegen multipler N-Pools zurückzuführen sein könnten (Tab. 6). Dieses Phänomen kann durch eine unvollständige Homogenisierung des Probenmaterials bedingt sein. Weiterhin denkbar ist die Kontamination der Gasproben mit Luftstickstoff während der massenspektrometrischen Analyse, wodurch infolge verschiedener ^{15}N -Gehalte der equilibrierten und nicht-equilibrierten Proben fehlerhafter x_D -Werte resultieren. Die Gefahr der N_2 -Kontamination war aufgrund der geringen N_2 -Gehalte der Proben sehr groß. Unter Annahme der erst genannten Hypothese und einer in diesem Fall berechtigten Vernachlässigung des letztes Meßwertes, läge die N_2 -Emissionsrate wesentlich höher.

Bewertung der Methoden

Aufgrund der Versuchskonzeption war es notwendig, die in Garmisch-Partenkirchen für die Messung unter Anwendung der ^{15}N -Online-Equilibrierung vorgenommene Beprobung der Gasphase den vor Ort gegebenen Bedingungen anzupassen. Die simultane Beprobung der Inkubationsvolumina war mit verschiedenen Problemen verbunden. Insbesondere beinhaltete

die Modifikation gegenüber der üblichen Probenahme eine erhöhte Kontaminationsgefahr der Gasproben mit Luftstickstoff.

Grundsätzlich lieferte die Vergleichsmessung jedoch sehr zufriedenstellende Ergebnisse. Bezüglich der Handhabung ist die Methode der gaschromatographischen N₂-Bestimmung jener der ¹⁵N-Online-Equilibrierung deutlich überlegen. Im Rahmen der routinemäßigen Anwendung verhindert die vollständig automatisierte Probenahme eine Verunreinigung der Gasproben mit atmosphärischen Stickstoff. Da die Notwendigkeit einer ¹⁵N-Markierung entfällt, kann die N₂-Freisetzung der im Freiland entnommenen Proben unmittelbar, ohne weitere Vorbereitung, im Anschluß an eine ca. 36stündige Spülung mit dem synthetischen Gasmisch ermittelt werden.

Limitierend auf den Probendurchsatz wirkt sich jedoch die extrem aufwendige gasdichte Konstruktion der Inkubationseinheit aus. Diese gestattet bislang die zeitgleiche Untersuchung von lediglich 2 Bodensäulen. Des weiteren ist die GC-Methode ausschließlich unter Laborbedingungen praktikabel. Eine Anwendung der Methode unter Freilandbedingungen ist im Gegensatz zur ¹⁵N-Methode nicht möglich. Die simultane Erfassung der N₂ - und N₂O-Emission, wie unter Anwendung der GC-Methode möglich, ist von großem Vorteil. Die massenspektrometrische Messung im Rahmen der ¹⁵N-Online-Equilibrierung hingegen macht die Untersuchung in zwei Probeläufen erforderlich. Bei entsprechender ¹⁵N-Markierung kann hierbei jedoch, durch die Kombination mit gaschromatographischen Messungen, eine Differenzierung der nitrifikativen und denitrifikativen Anteile der N₂O-Emission vorgenommen werden.

2.6. Meßempfindlichkeit

Auf der Grundlage einer Nachweisempfindlichkeit der ¹⁵N-Online-Methode von $d=6 \cdot 10^{-6}$, können bei einer ¹⁵N-Anreicherung des Standardgases von 40 bzw. 49 Atom % ¹⁵N, bei einem angenommenen Inkubationsvolumen von 0,4 l und einer Fläche von 66 cm² 2,2 mg N₂-N m⁻²d⁻¹ nachgewiesen werden. Das Detektionslimit ist somit deutlich höher als die bei SIEGEL et al. (1982; 0,5 mg N₂-N m⁻²d⁻¹), RUSSOW et al. (1996; 1,6 mg N₂-N m⁻²d⁻¹) und STEVENS et al. (1998; 0,35 mg N₂-N m⁻²d⁻¹) beschriebenen Nachweisgrenzen. Eine mögliche Ursache der Differenz stellt das Zugrundelegen der 3-fachen relativen Meßungenauigkeit Δd von 18% als Kalkulationsgrundlage dar. Zudem ist die angenommene ¹⁵N-Anreicherung des Standardgases

von großer Bedeutung. Grundsätzlich steigt die Empfindlichkeit der ¹⁵N-Online-Equilibrierungsmethode mit zunehmender ¹⁵N-Anreicherung des Pools auf ein Optimum im Bereich von 50 Atom % ¹⁵N an. Wie Modelluntersuchungen von WELL (1993) zeigten, liefert die im Offline-Verfahren angewendete Methode der ¹⁵N-Equilibrierung für x_D-Werte < 30 Atom % ¹⁵N zunehmende Fehlbestimmungen. Diese sind trotz der verringerten Streuung der Meßwerte ebenso für ¹⁵N-Online-Equilibrierung zu erwarten.

Unabhängig von der ¹⁵N-Anreicherung des N-Pools sowie dem molarem Mischungsquotienten d, ist der aus der Kalkulation resultierende Fehler unter Anwendung des Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetzes zu berechnen. Durch Berücksichtigung der Varianzen ±Δx, kann die Auswirkung der Einzelfehler auf den errechneten N₂-Gehalt als relative Größe beschrieben werden.

$$S^2_{N_2} = \left(\frac{\partial N_2}{\partial x_{eq}} \right)^2 * S^2_{x_{eq}} + \left(\frac{\partial N_2}{\partial x_{neq}} \right)^2 * S^2_{N_2} + \left(\frac{\partial N_2}{\partial x_{eq}} \right)^2 * S^2_{N_2} \quad [22]$$

Für die im Rahmen der Standardgasmessungen bei molaren Mischungsquotienten von 10⁻⁴ bis 10⁻⁶ ermittelten N₂-Gehalte lag die Varianz nach Fehlerfortpflanzung bei maximal 20%.

3. Prozesstudien - Anwendung der ^{15}N -Online Equilibrierung

Um die Regulationsmechanismen und Quellstärken der gasförmigen N-Austräge in Form von N_2O und N_2 unter Anwendung der ^{15}N -Tracer-Technik zu studieren, wurden Untersuchungen im Labor durchgeführt. Entsprechend der Fragestellung fanden zwei verschiedene Ansätze Anwendung.

Die Beurteilung des Einflusses bekannter, die N-Emission regulierender Faktoren, erforderte eine kontrollierte Modifikation der zu untersuchenden Parameter. Aufgrund der Komplexität und Variabilität N-transformierender Prozesse in Waldböden, wurden die Versuche daher an stark vereinfachten Systemen durchgeführt. Dies bedeutet, es wurde jeweils nur das Bodenmaterial eines definierten Horizontes, welches zudem homogenisiert war, untersucht. Die Verwendung von Exsikkatoren als Inkubationsgefäße ermöglichte eine verhältnismäßig kurze Anreicherungszeit, so daß eine nicht kontrollierbare Dynamik der Stickstoffumsätze weitgehend ausgeschlossen werden konnte.

Demgegenüber setzte eine Differenzierung der an der N-Freisetzung beteiligten Prozesse die Untersuchung ungestörten Bodenmaterials voraus. Hierbei ermöglichte die Verwendung einer Mikrokosmenanlage das Studium der gasförmigen N-Freisetzung unter freilandnahen Bedingungen. Dadurch konnte auch der Frage nachgegangen werden, ob die Methode der ^{15}N -Online-Equilibrierung geeignet ist, geringe N_2 -Freisetzungen unter Freilandbedingungen nachzuweisen.

3.1. Versuchsmaterial und Analysemethoden

3.1.1. Beschreibung der untersuchten Standorte

Untersucht wurde das Bodenmaterial von 3 ausgewählten Buchenwaldstandorten, welche durch unterschiedliche bodenchemische und bodenphysikalische Charakteristika gekennzeichnet waren. Die folgende Beschreibung liefert eine kurze Übersicht zur Geographie, Geologie, Bodenentwicklung und Vegetation der Flächen des Solling (B2), des Göttinger Waldes sowie der Zierenbergfläche. Eine vergleichende Gegenüberstellung der wesentlichen Bodenparameter der Versuchsflächen findet sich in Tab. 7.

Tab. 7: Eingangsuntersuchungen ausgewählter Bodenparameter (nach RAUBUCH, mündl. Mitteilung)

			Solling (B2)	Zierenberg	Göttinger Wald
Auflage	C(%)	OL	49,8	46,4	48,8
		OF	48,4	-	-
		OH	32,0	-	-
	N(%)	OL	1,8	2,1	1,2
		OF	2,3	-	-
		OH	1,7	-	-
	C/N	OL	27,7	27,7	41,1
		OF	20,8	-	-
		OH	18,9	-	-
Mineralboden	pH(H ₂ O)	0-20 cm	3,7-4,2	5,6	5,3-5,8
			2,9-3,4	4,4-4,5	3,9-4,8
			4,7-2,1	5,5-3,2	7,7-4,0
			0,3-0,1	0,4-0,3	0,5-0,3
			18,7-16,2	12,9-12,6	14,1-12,9
Pufferbereich			Aluminium-PB	Silikat-PB	Silikat-PB

Solling (So B2)

Ein Teil der untersuchten Bodenproben wurde im Solling, einem 60-80 km süd-südwestlich von Hannover gelegenen, südniedersächsischen Mittelgebirgszug, der mit seinen Hochflächen bis auf ca. 530 m ü.NN. ansteigt, entnommen. In dieser Region stellt der artenarme Hainsimsen-Buchenwald die natürliche Waldgesellschaft dar. Die ausgewählte Probefläche B2 befindet sich in unmittelbarer Nachbarschaft der langjährigen Buchen-Versuchsfläche B1, welche im Detail bereits von ELLENBERG et al. (1986) beschrieben wurde. In dem Bestand, der 1970 als Naturwaldreservat ausgewiesen wurde, sind seit 1967 keine Bewirtschaftungsmaßnahmen durchgeführt worden.

Das Klima des Solling wird als subozeanisch-montan eingestuft. Die Lufttemperatur liegt im Jahresmittel bei 7°C, die durchschnittliche Jahressumme der Niederschläge über dem Bestand beträgt 1032 mm (BREDEMEIER et al. 1990).

Der geologische Untergrund des Hochsolling besteht aus mittlerem Buntsandstein, dessen oberste Schicht die Solling-Folge ist. Das Sandsteinplateau wird durchweg von periglazial umgelagertem Löß überlagert. Auf der Versuchsfläche schwankt die Lößmächtigkeit zwischen 40 und 80 cm. Durch bodenbildende Prozesse ist im Untersuchungsgebiet eine podsolige,

schwach pseudovergleyte Braunerde entstanden, die Bodenart ist als schluffiger Lehm zu beschreiben (BAUHUS 1994). Ein typischer Moder bildet die Humusform.

Zierenberg (ZB)

Die Untersuchungsflächen des Zierenberg befinden sich südwestlich von Kassel am Kleinen Gudenberg, in einer Höhe von ca. 415-470 m ü. NN. Der Bestand wird durch 140-160 jährige Buchen (*Fagus sylvatica*) geprägt, wobei vereinzelt auch Esche (*Fraxinus excelsior*) und Bergahorn (*Acer pseudoplatanus*) auftreten. Pflanzensoziologisch ist der Standort einem artenreichen Perlgras-Buchenwald mit Hexenkraut zuzuordnen. Auffällig ist das seit mehr als 20 Jahren flächendeckende Vorkommen der Brennessel (*Urtica dioica*), welche in den Sommermonaten eine Höhe von bis zu 2,40 m erreichen kann.

Die Jahresdurchschnittstemperatur beträgt 7°C, der Freilandniederschlag wird mit 700 mm angegeben (EICHHORN 1995).

Geologisch ist die Untersuchungsfläche durch eine Basaltschuttdecke über Unterem Muschelkalk gekennzeichnet. Reste von sandigen bis tonigen Sedimenten des Untermiozäns sind ebenfalls an der Bodenbildung beteiligt. Das Auftreten der Fließerden führt zu einer ausgeprägten Heterogenität des Bodenzustandes. Bodentypologisch ist das untersuchte Bodensubstrat der basenreichen Braunerde zuzuordnen, F-Mull bildet die Humusform.

Göttinger Wald (GW)

Die Versuchsfläche des Göttinger Waldes befindet sich auf einem ca. 400 m ü.NN. liegenden Muschelkalkplateau ca. 7 km östlich der Stadt Göttingen. Der Bestand der Flächen wird nach DIERSCHKE & SONG (1982) als subozeanisch-submontaner, frischer Kalkbuchenwald (Melico-Fagetum) beschrieben. Die Baumschicht bilden hierbei ca. 120 jährige Buchen (*Fagus sylvatica*), vereinzelt treten Esche (*Fraxinus excelsior*), Spitzahorn (*Acer platanoides*), Bergahorn (*Acer pseudoplatanus*), Traubeneiche (*Quercus petraea*), Stieleiche (*Quercus robur*) und Ulme (*Ulmus glabra*) auf. Der Bestand stand lange in waldwirtschaftlicher Nutzung, wobei bis Mitte des 19. Jahrhunderts Busch- und Mittelwaldnutzung erfolgte.

Das Klima des Göttinger Waldes wird als subatlantisch mit geringen subkontinentalen Einfluß eingestuft, die Jahresdurchschnittstemperatur beträgt 7,9°C, die mittlere jährliche Niederschlagsmenge liegt bei 613 mm (JÖRGENSEN 1987).

Den geologischen Untergrund bildet der Mittlere Wellenkalk des Unteren Muschelkalkes (muW2), der durch Lößbeimengungen unterschiedlicher Ausprägung gekennzeichnet ist (LAVAHUN 1981). Aufgrund des variierenden Ausgangssubstrats haben sich verschiedene Bodentypen ausgebildet. Flächenmäßig ist die Terra fusca-Rendzina am weitesten verbreitet (MEIWES et al. 1981). Die Humusform wird als L-Mull beschrieben.

3.1.2. Exsikkatorversuche - Untersuchung gestörter Bodenproben

3.1.2.1. Inkubationssystem

Mit der Zielsetzung der Untersuchung gasförmiger Stickstoffkomponenten stellt sich die Frage des geeigneten Inkubationssystems. Es wurden kleinvolumige Exsikkatoren (ca. 800 ml) gewählt. Diese waren mit jeweils einem seitlichen Hahn, sowie einem im Deckel installierten Mobilex-Gewinde mit Schraubkappe ausgestattet. Spülungen des Inkubationsraumes und die Einstellung der Inkubationsatmosphäre konnten somit problemlos durchgeführt werden. Die entsprechend des Versuchsansatzes vorbereitete Bodenprobe befand sich in einem einseitig mit einer Gaze versehenen Plexiglaszylinder (\varnothing_i 7,5 cm), welcher auf einer Keramiklochplatte plaziert wurde. Des weiteren konnte im Bedarfsfall eine mit 4 N KOH gefüllte Glasschale zur CO₂-Bindung hinzugefügt werden.

Die geringe Größe der Exsikkatoren erwies sich vor dem Hintergrund der zu erwartenden niedrigen Emissionsraten als sehr vorteilhaft, da die Inkubationsdauer, welche zum Nachweis einer ¹⁵N-Anreicherung in der Inkubationsatmosphäre notwendig ist, verhältnismäßig kurz gewählt werden konnte.

Um eine maximale Dichtigkeit der Inkubationsgefäße zu gewährleisten, wurde das 3-Schicht-Septum der Schraubkappe im Deckelbereich unter Verwendung eines Silikonklebers zusätzlich versiegelt. Die Dichtigkeit und somit Eignung der Exsikkatoren wurde im Rahmen von Vorversuchen geprüft. Hierbei ergab sich nach Spülung der Inkubationsgefäße mit Helium eine durchschnittliche tägliche, als gering zu bewertende, Leckrate von 0,03 Vol% O₂.

3.1.2.2. Probenvorbereitung

Das Bodenmaterial des zu untersuchenden Auflage- bzw. Mineralbodenhorizontes wurde mit Hilfe eines Spatens auf einer Fläche von jeweils ca. 1-2 m² im Freiland entnommen. Eine Teilprobe des manuell homogenisierten, auf 4 mm gesiebten und bei Raumtemperatur getrockneten Bodenmaterials konnte anschließend zur Untersuchung des NO₃-Gehaltes sowie des aktuellen Wassergehaltes herangezogen werden. Die weitere Lagerung der Bodenproben erfolgte in Polyethylen-tüten bei 4°C.

Einen Tag vor Inkubationsbeginn wurde die Applikation des ¹⁵N-Tracers unter Verwendung einer mit 95 Atom% ¹⁵N-angereicherten NH₄¹⁵NO₃-Lösung vorgenommen. Auf diese Weise sollte sichergestellt werden, daß die Phase der Adaptation der Mikroorganismen an veränderte Substrat- und Wassergehalte zum Zeitpunkt des Inkubationsbeginns abgeschlossen war. Der Zeitraum der Anpassung kann durch extreme Vermehrung der Bakterienpopulationen und damit einhergehend kurzfristig auftretende Emissionspeaks gekennzeichnet sein. Die dem Boden zugesetzte Lösungsmenge entsprach der für die Einstellung einer maximalen Wasserhaltekapazität (mWHK) von 60 % erforderlichen Gabe (Tab. 8). Dieser Bereich wird als jener der maximalen mikrobiellen Aktivität beschrieben (AULAKH et al. 1992).

Tab. 8: Eingestellte 'maximale Wasserhaltekapazität' (mWHK) der untersuchten Böden

Standort	untersuchter Bodenhorizont	mWHK
		— % —
Solling, B2	Auflage (OH)	210
	Mineralboden (0-5 cm)	45
Zierenberg	Mineralboden (0-5 cm)	58
Göttinger Wald	Mineralboden (0-5 cm)	56

Die Applikation des Tracers erfolgte unter Einsatz von Spritzen, welche mit feinen Kanülen versehen, die punktuelle, homogene ¹⁵N-Markierung des Bodenmaterials ermöglichten. Zur Bestimmung der N-Konzentrationen, der ¹⁵N-Häufigkeiten, sowie des tatsächlichen Wassergehaltes wurde im Anschluß eine Teilprobe zur Analyse entnommen.

3.1.2.3. Einstellung der Inkubationsatmosphäre

Die mit den Bodenproben versehenen, verschlossenen Exsikkatoren wurden zunächst einer intensiven N₂-Spülung unterzogen. Im Anschluß konnte der Sauerstoffgehalt durch die Entnahme eines definierten N₂-Volumens und Austausch gegen ein He/O₂-Gasgemisch individuell eingestellt werden. Hierbei wurde i.d.R. eine N₂-Konzentration der Inkubationsatmosphäre von 78 Vol% aufrechterhalten, um zum einen den natürlichen Bedingungen möglichst nahe zu kommen, zum anderen den für die massenspektrometrischen Messungen erforderlichen Hintergrundstickstoff zu liefern. Es folgten gaschromatographische Kontrollmessungen der einzustellenden Sauerstoffgehalte.

3.1.2.4. Untersuchung der Inkubationsatmosphäre

Die Beprobung der Gasphase erfolgte über das 3-Schicht-Septum unter Verwendung von PE-Spritzen (Terumo Corporation, Japan; Kanülen 0,40*21). Zur Spülung der Spritze wurde zunächst ein Volumen von ca. 0,5 ml entnommen und verworfen. Das im Zuge der Probenahme nach Durchmischung der Inkubationsatmosphäre (Heben und Senken des Spritzenkolbens) erfaßte Volumen konnte, in Abhängigkeit der zu bearbeitenden Fragestellung, durch Helium bzw. ein Helium/Sauerstoffgemisch ersetzt werden, somit wurden konstante Druckverhältnisse gewährleistet.

Die massenspektrometrischen wie auch gaschromatographischen Untersuchungen der Gasproben erfolgten nach Möglichkeit unmittelbar nach Beprobung der Inkubationsatmosphäre, eine maximale Lagerungsdauer von ca. 6 Stunden wurde nicht überschritten.

3.1.2.5. Inkubationsvarianten

Die Höhe der N-Emissionsraten der verschiedenen Standorte wurden als Funktion der wesentlichen Steuerungsparameter untersucht. Neben dem Einfluß des Sauerstoffgehaltes der Inkubationsatmosphäre, wurde die Bedeutung steigender Bodennitratgehalte sowie die Auswirkung einer um 10°C verringerten Inkubationstemperatur ermittelt. Tab. 9 liefert eine Zusammenstellung der Versuchsansätze.

Tab. 9: Inkubationsbedingungen der Versuchsvarianten A-E

Versuchs- ansatz	untersuchte Böden	Inkubations- temperatur	O ₂ - Gehalt	NO ₃ - Düngung	¹⁵ N-NO ₃ - Düngung	untersuchte N-Fraktion		
						N ₂ O _{ges}	¹⁵ N-N ₂	¹⁵ N-N ₂ O
		°C	Vol%	mgN kgTS ⁻¹				
A	SoB2 OH	24	1-80	0,2	-	+	-	-
	SoB2 0-5 cm		1-12					
	GöW 0-5 cm		1-12					
	ZB 0-5 cm		1-80					
B	SoB2 OH	24	0,5-1	0,2	-	+	-	-
	SoB2 0-5 cm							
	GöW 0-5 cm							
	ZB 0-5 cm							
C	SoB2 OH	24	0,5-1	0,2	+	+	+	+
	SoB2 0-5 cm							
	GöW 0-5 cm							
D	SoB2 OH	14	0,5-1	0,2	+	+	+	+
E	SoB2 OH	24	≤1	*)	+	+	+	+
	SoB2 0-5 cm							
	GöW 0-5 cm							

*) standortspezifische, variable NO₃-N-Düngung

I. Untersuchungen zum Einfluß des Sauerstoffgehaltes (Versuchsvarianten A-C)

Grundsätzlich wurden zwei verschiedene Ansätze zur Untersuchung der sauerstoffabhängigen Stickstoffemissionsraten verfolgt:

Eine erste Versuchsreihe diente der Ermittlung der N₂O-Freisetzung unter dem Einfluß dynamischer O₂-Gehalte. Daher wurden Inkubationsatmosphären unterschiedlichen Ausgangssauerstoffgehaltes hergestellt. Hierbei wurden der Auflagehorizont der B2-Fläche des Solling sowie die Mineralbodenproben des Zierenberg im Bereich von ca. 80 bis 1 Vol% O₂ untersucht, während die Inkubation der Mineralbodenproben des Solling und Göttinger Waldes bei Sauerstoffgehalten von 12 bis 1 Vol% studiert wurden. Durch den respiratorischen Sauerstoffverbrauch fielen die initialen Sauerstoffkonzentrationen kontinuierlich ab, somit konnte die Dynamik der N₂O-Emissionsrate bei zunehmend verringerten Sauerstoffgehalten verfolgt werden.

Im Rahmen der zweiten Versuchsreihe wurden die N₂-Freisetzungsraten in Abhängigkeit eines definierten Sauerstoffgehaltes untersucht. Hierbei mußten die Sauerstoffkonzentrationen durch eine kontrollierte O₂-Ergänzung konstant gehalten werden.

Durch Zusatz von Ammoniumnitrat wurde eine NO_3 -Versorgung der Böden mit $0,2 \text{ mg N kgTS}^{-1}$ angestrebt. Wie Tab. 10 zu entnehmen ist, wurden Proben, welche für eine Untersuchung der N_2 - bzw. N_2O - ^{15}N herangezogen werden sollten, mit ^{15}N -markiertem Ammoniumnitrat gedüngt. Die Markierung hatte eine ca. 50%ige ^{15}N -Anreicherung des Bodens zum Ziel. Zur Verkürzung der Inkubationsdauer wurde ein Teil der Proben zudem mit $5 \text{ mg Glucose gTS}^{-1}$ behandelt.

II. Untersuchungen zum Einfluß der Temperatur (Versuchsvariante D)

Die Höhe der N-Freisetzung wurde bei einer gegenüber der Versuchsansätze A-C um 10°C verringerten Inkubationstemperatur (14°C) untersucht. Während die Inkubation bei 14°C in einem klimatisierten Kühlraum erfolgte, wurden die Emissionsraten bei $\pm 24^\circ\text{C}$ unter Raumbedingungen ermittelt, wobei geringfügige Temperaturschwankungen nicht auszuschließen waren.

III. Untersuchungen zum Einfluß des Nitratgehaltes (Versuchsvariante E)

Nachdem die aktuellen Nitratgehalte der Bodenproben bekannt waren, konnte der Einfluß variierender Nitratkonzentrationen durch eine definierte ^{15}N - NO_3 -Applikation untersucht werden. Die standortspezifische Düngung wurde den im Freiland unter natürlichen Bedingungen zu erwartenden Schwankungsbereichen bzw. den nach $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung auftretenden NO_3 -Konzentrationen angepaßt.

Tab. 10: Eingestellte Bodenstickstoffgehalte während der Untersuchung zum Einfluß des Nitrat als regulierenden Parameter der N-Emission

Standort		^{15}N - NO_3 -Düngevarianten
		—mg N kgTS^{-1} —
Solling B2	Auflage (OH)	7 - 160
	Mineralboden (0-5 cm)	5 - 30
Göttinger Wald	Mineralboden (0-5 cm)	4 - 10

Nach Angaben von BEESE (1986) kann die Nettomineralisation im Göttinger Wald bei einer Temperatur von 16°C nach 20 Tagen in einer Bodentiefe von 0-5cm zu einer NO_3 -Konzentration von ca. 20 mgN kgTS^{-1} führen. Im Mineralbodenhorizont des Solling führen vergleichbare Bedingungen zu einer NO_3 -Anhäufung von ca. 18 mg kgTS^{-1} . Im

Auflagehorizont des Solling dürften, unter der Annahme einer mit $140 \text{ kgN ha}^{-1}\text{a}^{-1}$ erfolgten Düngung (MEIWES et al. 1998) und einer Wirksamkeit auf 10 cm Bodentiefe, düngerbürtige NO_3 -Gehalte von ca. 140 mg kgTS^{-1} zu erwarten sein. Auf diesen Angaben basierend, wurden die Emissionsraten der verschiedenen Böden nach Einstellung der Bodennitratgehalte innerhalb der Tab. 10 zu entnehmenden Konzentrationsbereiche untersucht.

Um die potentiellen Denitrifikationsraten zu erfassen, wurden die nitratabhängigen Emissionsraten unter optimierten Inkubationsbedingungen, d.h. bei 1 Vol% O_2 untersucht.

3.1.3. Mikrokosmenversuche - Untersuchung ungestörter Bodensäulen

3.1.3.1. Probenahme und Probenvorbereitung

Die Entnahme der Bodensäulen der B₂-Fläche des Solling erfolgte unter Verwendung von Plexiglaszylindern welche, auf einer Edelstahlschneide steckend, in den Boden getrieben wurden (Höhe 30 cm, Innendurchmesser 14,4 cm, $A = 162,86 \text{ cm}^2$).

Intakte Bodenproben ohne erkennbare Stauchungszonen wurden über einen Zeitraum von ca. einem Monat bei 4°C gelagert, um die Phase des zu erwartenden Mineralisationsschubs infolge der Probenahme zu überbrücken. Eine annähernd konstante Bodenfeuchte wie auch Belüftung konnte durch die Abdeckung der Bodensäulen mit PVC-Folie gewährleistet werden.

3.1.3.2. Aufbau der Mikrokosmenanlage

Das Mikrokosmen-System wurde für die Untersuchung dynamischer bodenökologischer Prozesse konzipiert, die durch hohe räumliche wie auch zeitliche Variabilität gekennzeichnet sind. Es ermöglicht die individuelle Kontrolle von 64 Bodensäulen.

Hierbei können die verschiedenen Bodensäulen unter Einsatz der Beregnungseinheit separat mit unterschiedlicher Beregnungsintensität behandelt werden. Eine Beprobung der Gasphase kann individuell an einzelnen Bodensäulen vorgenommen werden. Ebenso wird das

Perkolat eines jeden Mikrokosmos separat aufgefangen, was wiederum die säulenspezifische Analyse des Sickerwassers gestattet. Die zentrale Kontrolle und Steuerung der einzelnen Komponenten der Mikrokosmenanlage (Gasflußmessung, Berechnung, Gasprozessor) erfolgt über eine speziell entwickelte Turbo Pascal Software (MK3, UFE Göttingen). Eine detaillierte Beschreibung der von der Firma LAL (Loftfields Analytische Lösungen) entwickelten Mikrokosmenanlage, findet sich bei HANTSCHHEL et al. (1994). Die schematische Darstellung eines einzelnen Mikrokosmos ist Abb. 7 zu entnehmen.

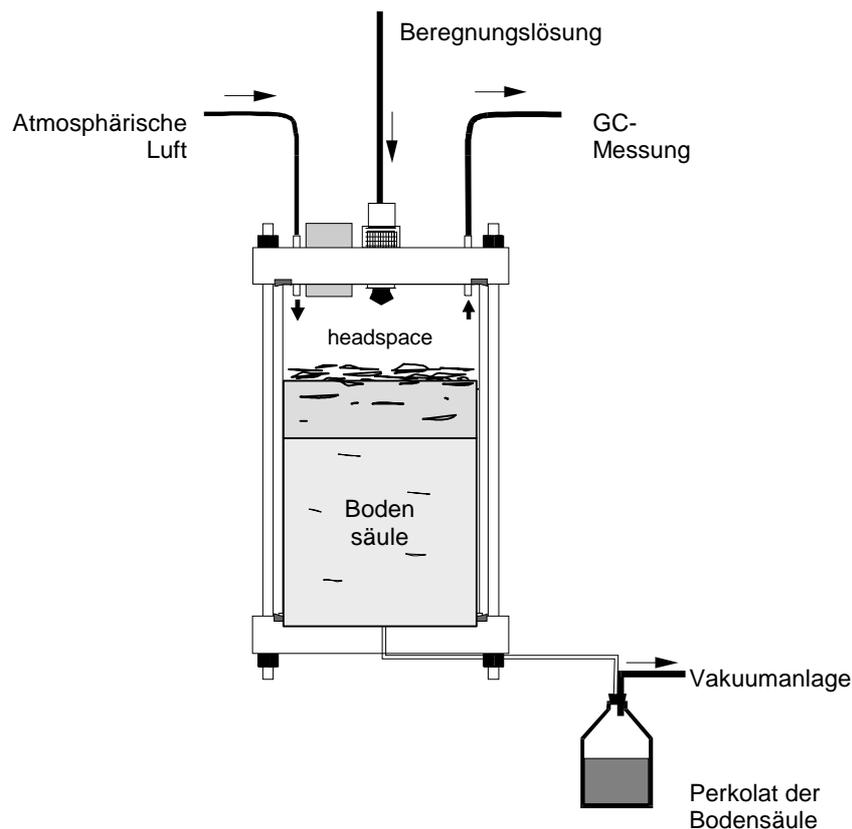


Abb. 7: Aufbau eines Mikrokosmos

3.1.3.3. Versuchskonzept

Entsprechend der Zielsetzung die Beteiligung relevanter mikrobieller Prozesse an der N_2 - bzw. N_2O -Bildung zu untersuchen, wurden 32 Bodensäulen der B2-Fläche des Solling mit ^{15}N -markierter Kronentraufe behandelt. Um eine Differenzierung der Denitrifikation sowie der auto- und heterotrophen Nitrifikation vornehmen zu können, kamen 3 Beregnungsvarianten (A, B, C) zum Einsatz:

Die zu messende Konzentration der freigesetzten ^{15}N -markierten N_2 - bzw. N_2O -Gase ist im Fall einer vorangegangenen ^{15}N - NO_3 -Markierung (Tracervariante A) den Leistungen der Denitrifikation zuzuschreiben (D_1+D_2). ^{15}N -markiertes N_2O bzw. N_2 , welches in der Folge einer ^{15}N - NH_4 -Markierung (Tracervariante B) emittiert wird, kann grundsätzlich als Summe der autotrophen Nitrifikation und denitrifikativen Umsetzung bewertet werden ($N_a+D_1+D_2$). Nach einer ^{15}N -Markierung des organischen Stickstoffs (Tracervariante C) kann bei Nachweis einer ^{15}N -Anreicherung der freigesetzten Gase des weiteren eine Abschätzung der Beteiligung der heterotrophen Nitrifikation an der gasförmigen N-Emission erfolgen ($N_h+N_a+D_1+D_2$).

Da, wie in Kap.1.2. dargelegt, die Prozesse der N-Transformation sehr komplex sind und neben der biotischen auch abiotische Prozesse an der Bildung stickstoffhaltiger Gase beteiligt sein können, sei darauf hingewiesen, daß Abb. 8 eine vereinfachte Darstellung der erfassbaren Prozesse der N-Transformation darstellt. Die mögliche Remineralisation findet hierbei keine Berücksichtigung. Rückschlüsse auf die Beteiligung der zugrundeliegenden mikrobiellen Prozesse sind ausschließlich bei Betrachtung der verschiedenen ^{15}N -Behandlungsvarianten im Zusammenhang möglich.

Tab. 11: Charakteristik der ^{15}N -Tracervarianten

Versuchs- variante	^{15}N -markierte N-Fraktion	Tracermaterial	Anreicherung (At.% ^{15}N)	Mikrokosmos	n
A	^{15}N - NO_3	$^{15}\text{NH}_4$ $^{14}\text{NO}_3$	95-99	1-12	12
B	^{15}N - NH_4	$^{14}\text{NH}_4$ $^{15}\text{NO}_3$	95-99	33-40	8
C	^{15}N -Norg	Aminosäuregemisch	96-99	13-16, 41-48	12

Die Tracerapplikation der Versuchsvarianten A und B erfolgte in Form eines NH_4NO_3 -Salzes. Die ^{15}N -Anreicherung der Beregnungslösung lag bei 95-99 Atom %. Die ^{15}N -Markierung der organischen N-Fraktion konnte durch die Beregnung der Bodensäulen mit einem Aminosäuregemisch vorgenommen werden, welches aus einem Algenlysat gewonnen wurde (IC Chemikalien, Ismaning). Nach Herstellerangaben war auch das Algenlysat mit ca. 96-99 Atom% ^{15}N angereichert (Tab. 11).

Aus Gründen der Praktikabilität erhielten die Mikrokosmen 1-12 eine ^{15}N - NO_3 -Behandlung, die Bodensäulen 33-40 wurden mit ^{15}N - NH_4 beregnet, die Säulen 13-16 und 41-48 erhielten eine ^{15}N -Norg-angereicherte Kronentraufe. Die Inkubationstemperatur lag bei durchschnittlich 10°C .

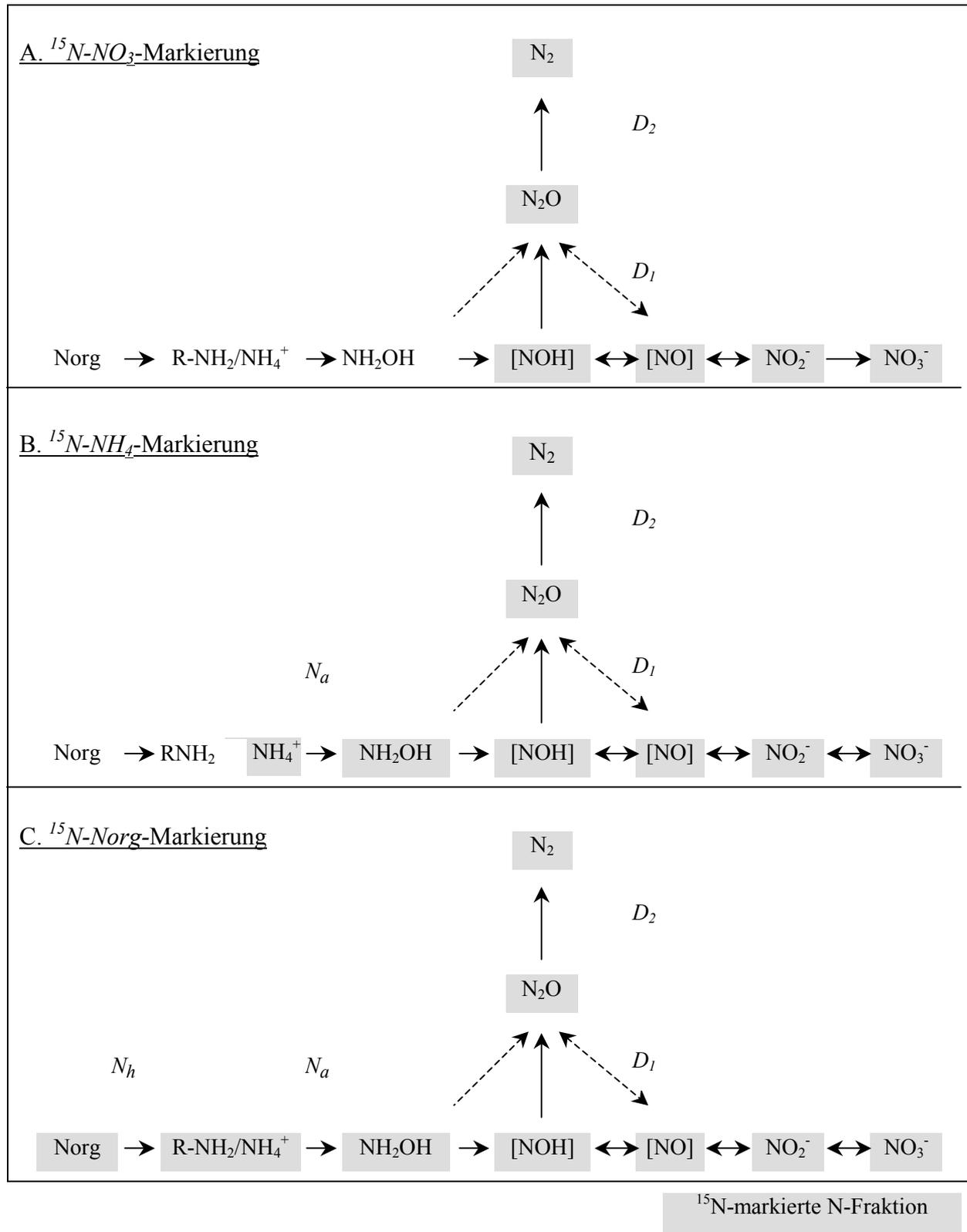


Abb. 8: Darstellung der nach ^{15}N -Tracerbehandlung (A, B, C) markierten und unmarkierten N-Verbindungen im Reaktionsschema (D_1 denitrifikative N_2O -Bildung, D_2 denitrifikative N_2 -Bildung, N_h heterotrophe Nitrifikation, N_a autotrophe Nitrifikation)

Nach Abschluß der Versuchsphase zur Ermittlung der gasförmigen Stickstoffemissionen wurden die Mikrokosmen der verschiedenen Berechnungsvarianten auf unterschiedliche Weise weiterbehandelt:

Ein Teil der Bodensäulen konnte im Anschluß an die ^{15}N -Gasmessungen in die einzelnen Tiefenstufen segmentiert und einer anschließenden KCl- bzw. K_2SO_4 -Extraktion unterzogen werden. Basierend auf der Kenntnis der mit der Kronentraufe eingetragenen und der mit dem Perkolat ausgetragenen ^{15}N -Mengen, wurde anhand dieser Mikrokosmen eine ^{15}N -Bilanzierung durchgeführt ($n=11$).

Mit dem Ziel einer Erfassung der räumlichen Verteilung der N_2O -Austräge ('hot-spots'), wurden vier weitere Mikrokosmen ausgewählt, welche durch vergleichsweise hohe N_2O -Freisetzungsraten gekennzeichnet waren (MK 3, MK 9, MK 14, MK 41). Es erfolgte eine Separation des Mineralbodens und der Auflage, um die N_2O -Emissionsraten differenziert ermitteln zu können. In Abhängigkeit der gemessenen N_2O -Freisetzung wurden weitere Trennungen der Bodenkompimente in jenen Bereichen durchgeführt, welche durch maximale Emissionsraten gekennzeichnet waren.

3.1.3.4. Zusammensetzung der Berechnungslösung

Die Zusammensetzung wie auch die Menge der Berechnungslösung entsprach weitgehend der im Freiland mit der Kronentraufe eingetragenen Elementkonzentrationen. Als Datengrundlage wurden Erhebungen der Niedersächsischen Forstlichen Versuchsanstalt (NFVA, 1990-1992) herangezogen.

Um konstante Bodenwassergehalte und gleichbleibende Elementeinträge zu gewährleisten, wurde die Beregnung über den gesamten Versuchszeitraum mit einer täglichen Intensität von 65,1 ml vorgenommen. Bei einer durchschnittlichen Bodensäulenhöhe von 25 cm und einer Beregnungsmenge von 4 mm wurde somit innerhalb von 31,3 Tagen der Austausch eines Porenvolumens (PV) sichergestellt. Die leicht gegenüber dem Freiland erhöhten Beregnungsmengen waren notwendig um zu gewährleisten, daß eingetragenes Nitrat alle potentiell denitrifizierenden Tiefenstufen passiert, ohne zuvor immobilisiert zu werden. Die Konzentrationen des über die Kronentraufe der $^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ und $^{15}\text{N}\text{-NH}_4^-$ -Variante eingetragenen NH_4 und NO_3 entsprachen jeweils $100 \mu\text{molN l}^{-1}$. Die Behandlungsvarianten A und B erhielten keinen organischen Stickstoff. Die ^{15}N -Norg-Varianten hingegen wurden mit

einer Norg-Menge von $30 \mu\text{molN l}^{-1}$ berechnet, die Konzentrationen des anorganischen Stickstoffs lagen bei jeweils $70 \mu\text{molN l}^{-1}$. Die Gesamtstickstoffmenge der Behandlungsvarianten war somit identisch (Tab. 12). Der pH-Wert der Kronentraufen wurde auf 4,3 eingestellt.

Tab. 12: Vergleich der Elementeinträge über die Freilandkronentraufe und die künstliche Beregnungslösung

		Freiland- kronentraufe *	Künstliche Kronentraufe		
			$^{15}\text{N-NO}_3$ - Variante	$^{15}\text{N-NH}_4$ - Variante	$^{15}\text{N-Norg}$ - Variante
		mg l ⁻¹			
Kationen	Na	1,9	1,9	1,9	1,9
	K	3,6	4,4	4,4	4,4
	Ca	1,3	1,4	1,4	1,4
	Mg	0,4	0,36	0,36	0,36
	Mn	0,2	0,24	0,24	0,24
	Fe	0,05	0,05	0,05	0,05
	Al	0,06	0,08	0,08	0,08
	H	0,05	0,05	0,05	0,05
	NH ₄	1,5	1,4	1,4	0,98
Anionen	PO ₄	0,07	0,21	0,21	0,21
	SO ₄	2,4	15,2	15,2	15,2
	Cl	3,0	0,6	0,6	0,6
	NO ₃	1,2	1,4	1,4	0,98
N	Norg	0,4	-	-	0,8
	Nges	3,1	2,8	2,8	2,8

* Angaben der NFVA, 1990-1992

Die mittels HPLC durchgeführte Prüfung des Algenlysates auf die enthaltenen Aminosäuren ergab folgende Zusammensetzung: Alanin, Arginin, Asparagin, Glutamin, Glycin, Histidin, Ileucin, Leucin, Lysin, Methionin, Phenylalanin, Prolin, Serin, Threonin, Tyrosin, Valin, wobei der prozentuale Aminosäureanteil im Lysat dominiert wurde durch Glycin, Leucin und Lysin (>10%). Um die vorzeitige mikrobielle Umsetzung der Norg-haltigen Beregnungslösung in den Voratsbehältern zu verhindern, wurde diese nach jeder erneuten Befüllung der Behälter autoklaviert.

3.1.3.5. Beprobung der Gas-, Lösungs- und Bodenfestphase

Gasphase

Die Infrastruktur der Mikrokosmenanlage ermöglichte die kontinuierliche, vollautomatische Untersuchung der Gasphase aus dem 'headspace' der Bodensäulen. An den gasdicht verschlossenen Mikrokosmos wurde ein definierter Gasfluß atmosphärischer Luft (L0) angelegt. Diese reichert sich während des Durchströmens des 'headspace' mit emittiertem N_2O und CO_2 an, so daß die abgeleitete, dem Gaschromatographen zugeführte Luft, eine Konzentrationsbestimmung der Gase erlaubt. Der anliegende Gasstrom konnte zur Optimierung der Durchflußgeschwindigkeit, über ein Nadelventil reguliert werden. Die Weiterleitung des anliegenden Gasflusses über eine Waschflasche verhinderte ein unkontrolliertes Eindringen atmosphärischer Luft in das Mikrokosmensystem. Die Verwendung der Mikrokosmenanlage ermöglichte somit täglich eine mehrfache Analyse der zu untersuchenden Spurengase N_2O und CO_2 .

Nach dem Austausch von ca. 3 Porenvolumina, d.h. der 3-fachen Porenwassermenge einer Bödensäule, wurden die Mikrokosmen durch das Abklemmen der Belüftungsschläuche für einen Zeitraum von ca. 4-8 Tagen gasdicht verschlossen. Die vergleichsweise lange Verschußzeit der Mikrokosmen war notwendig, um eine der Nachweisempfindlichkeit der Methode entsprechende ^{15}N -Anreicherung des Probengases sicherzustellen. Mit der Zielsetzung die Gleichgewichtsbedingungen N-transformierender Prozesse aufrechtzuerhalten, wurde die Beregnung während der Anreicherungsphase fortgesetzt. Auch die an den Mikrokosmen anliegende Saugspannung blieb unverändert.

Die Entnahme der $^{15}\text{N}\text{-N}_2$ - bzw. $^{15}\text{N}\text{-N}_2\text{O}$ -Gasproben erfolgte unter Verwendung von 2 ml PE-Spritzen (vgl. Kap. 3.1.2.4.), deren Kanülen über ein 3-Schicht-Septum im Bereich der Deckelplatte der Mikrokosmen in den 'headspace' der Bodensäulen eingeführt werden konnten. Um eine Kontamination der Gasprobe mit ambierter Luft auszuschließen, wurde zunächst ein geringes Volumen der Gasprobe entnommen und verworfen. Mit dem Ziel einer Durchmischung der Inkubationsatmosphäre, erfolgte die anschließende Probenahme nach mehrfacher Auf- und Abbewegung des Spritzenkolbens.

Der methodische Ansatz der ^{15}N -Online-Equilibrierung erforderte zu jedem Meßzeitpunkt eine Beprobung der Gasphase mit mindestens 6-facher Wiederholung, da jeweils 3 equilibrierte sowie 3 nicht-equilibrierte Proben untersucht werden mußten. Die Erfassung der beiden Denitrifikationsgase $^{15}\text{N}\text{-N}_2$ und $^{15}\text{N}\text{-N}_2\text{O}$ verdoppelt den Probenumfang.

Des Weiteren wurde zu jedem Meßzeitpunkt eine Beprobung der atmosphärischen Luft (L0) vorgenommen, um den in die Kalkulation einfließenden ^{15}N -Gehalt der Umgebungsluft, ermitteln zu können. Da die Berechnung der ^{15}N -Freisetzungsrates anhand der Steigung der Regressionsgeraden über die Zeit erfolgt, war die Beprobung der Inkubationsphase i.d.R. zu mindestens 3 Zeitpunkten erforderlich.

Die massenspektrometrische Analyse der Gasproben, welche unmittelbar im Anschluß an die Probenahme durchgeführt wurde, erfolgte im 'Isotopenlaboratorium für biologische und medizinische Forschung' der Universität Göttingen.

Lösungsphase

Die Beregnungslösung mußte infolge des begrenzten Volumens der Vorratsbehälter, bei einer durchschnittlichen täglichen Beregnungsmenge von 65,1 ml pro Bodensäule, nach ca. 17 Tagen erneuert werden. Anlässlich jeder erneuten Befüllung der Vorratsbehälter wurde die Kronentraufe beprobt und auf die Elementgehalte sowie ^{15}N -Anreicherungen untersucht.

Die Beprobung des Perkolates der Bodensäulen, welches durch das Anlegen eines konstanten Unterdrucks von $-0,2$ mbar in Waschflaschen (2l) aufgefangen werden konnte, erfolgte im wöchentlichen Turnus. Während der Vorlaufphase des Versuchs wurde auch die Analyse der Bodenlösung zunächst wöchentlich vorgenommen. Nach dem Austausch von 2 Porenvolumina - dies entsprach, bei einer durchschnittlichen Säulenhöhe von 25 cm, einem Zeitraum von zwei Monaten - wurde die Untersuchung auf eine 14-tägige Analyse reduziert. Unter der Annahme des Erreichens einer stationären Phase des Elementaustzugs, konnten volumengerechte monatliche Mischproben zur Untersuchung herangezogen werden. Die Lagerung der Bodenlösungsproben erfolgte bis zur weiteren Analyse abgedunkelt bei 4°C .

Bodenfestphase

Die Bodensäulen, welche weder für die ^{15}N -Bilanzierung noch 'hot-spot'-Messungen herangezogen worden waren, wurden nach Abschluß der Untersuchungen zur N-Emission in einzelne Tiefenstufen segmentiert (Auflage: OL, OF, OH; Mineralboden: 0-5 cm, 5-10 cm, >10cm). Die bei 40°C (Mineralboden) bzw. 60°C (Auflage) getrockneten, gesiebten und gemahlten Bodenproben dienten einer Ermittlung der Gesamtkohlenstoff- und Stickstoffgehalte.

3.1.4. Analyseverfahren

3.1.4.1. Analytik der Gasphase

Bestimmung der N₂O- und CO₂-Gehalte im Durchfluß (Mikrokosmenversuch)

Das zu untersuchende Probengas wurde in den mit einem 10-Port- und 2 6-Port-Ventilen ausgestatteten Gaschromatographen (Shimadzu GC-14B, Japan) geleitet. Die Trennung der Gaskomponenten erfolgte über 2 Porapak Q gefüllte gaschromatographische Säulen (150-200 µm, Millipore, Milford, MA). In Abhängigkeit der zu analysierenden Substanz, wurde der Probengasstrom zunächst zur Untersuchung der CH₄-Konzentration über einen Flammenionisationsdetektoren (FID) und anschließend, zur Detektion des CO₂ und N₂O, über einen Elektroneneinfangdetektoren (ECD) geleitet. Neben der gaschromatographischen Analyse der Probengase, ermöglichte die Installation des Gas-Multiplexer-Ventilsystems die PC-gesteuerte, den Vorgaben entsprechende Untersuchung der ambienten Luft (L0) sowie die Konzentrationsbestimmung der Eichgase. Während der messfreien Zeit wurden die Detektoren mit dem jeweiligen Trägergas, d.h. Helium bzw. Wasserstoff/Argon, gespült.

Die Emissionsraten ($RGas$) der relevanten Spurengase N₂O und CO₂ konnten anhand der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$RGas = \left(\frac{dc * Mi * G_f}{Mv * A} \right) * F \quad [23]$$

dc	Konzentrationsänderung des N ₂ O (ppbv) bzw. CO ₂ (ppm _v)
Mi	Molmasse (N ₂ O-N: 28 g mol ⁻¹ ; CO ₂ -C: 12 g mol ⁻¹)
G_f	Gasfluß (l h ⁻¹)
Mv	Molvolumen (N ₂ O-N: 22,25 l mol ⁻¹ ; CO ₂ -C: 22,26 l mol ⁻¹)
A	Säulenfläche (m ²)
F	Reduktionsfaktor

Die Konzentrationsänderung der Gase (dc) ergibt sich aus der Differenz der zugeführten Luft (L0) und abgeleiteten Luft.

Der Reduktionsfaktor F beschreibt die Verringerung eines Gasvolumens bei Normalbedingungen (273 K, 1013 hPa).

$$F = \frac{p_0}{p_a * (1 + 0,00367 * T_a)} \quad [24]$$

p_0	Normaldruck (hPa)
p_a	Luftdruck zum Zeitpunkt der Probenahme (hPa)
T_a	Lufttemperatur zum Zeitpunkt der Probenahme (°C)

Bestimmung der CO₂- und N₂O-Gehalte nach Anreicherung (Exsikkatorversuche)

Die Analyse der manuell entnommen Gasproben wurde an einem Gaschromatographen der Firma Carlo Erba (Typ GC 6000) durchgeführt, welcher mit einem ECD (⁶³Ni) und FID ausgestattet war. Da das Gerät im Routinebetrieb mit einem Autosampler für Gassammelflaschen arbeitet (P64, LAL, Göttingen) wurde die Anlage mit der Option einer Applikation manueller Proben erweitert (P65, LAL, Göttingen). Die Berechnung der Emissionsraten der Spurengase N₂O und CO₂ erfolgte anhand der Steigung der Regressionsgeraden, welche sich aus der Änderung der Gaskonzentrationen während der Anreicherungszeit ergab.

$$R_{Gas} = \frac{dc}{dt} * \frac{(M_i * V_{Ex})}{(M_v * A)} * F \quad [25]$$

dc/dt	Konzentrationsänderung des N ₂ O (ppbv min ⁻¹) bzw. CO ₂ (ppm _v min ⁻¹)
V_{Ex}	Inkubationsvolumen (l)
M_i	Molmasse (g mol ⁻¹)
M_v	Molvolumen (l mol ⁻¹)
A	Bodenoberfläche (m ²)
F	Reduktionsfaktor

Bestimmung der O₂-Konzentrationen

Die Untersuchung der aus dem Inkubationsraum der Exsikkatoren entnommenen Probengase erfolgte nach direkter Injektion in die Probenschleife des Gaschromatographen (Delsi Instruments ENICA 21). Eine Trennung des in der Probe enthaltenen N₂ und O₂ wurde über ein integriertes Molsieb (70°C, 2 bar) gewährleistet. Die am Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (WLD) infolge der unterschiedlichen Wärmekapazität des Trägergases Helium und des zu untersuchenden Sauerstoffs registrierte Spannungsverlauf wird hierbei über einen Integrator (Shimadzu C-R3A) aufgezeichnet. Aufgrund der Linearität

des WLD kann eine Bestimmung der O₂-Konzentration der Luft für eine 1-Punkt-Eichung herangezogen werden. Die Sauerstoffkonzentrationen des Probengases kann somit durch das direkte Verhältnis der Integrationsflächen des Eichgases sowie der Analyse berechnet werden.

3.1.4.2. Analytik der Bodenlösungsphase

Die chemische Analyse der Lösungsproben wurde durch das 'Zentrallabor des Forschungszentrums Waldökosysteme' entsprechend der bei KÖNIG & FORTMANN (1999a, 1999b) beschriebenen Standardverfahren durchgeführt.

Die Bestimmung des Gesamtstickstoffs erfolgt mittels oxidativen Aufschlusses mit Kaliumperoxidsulfat und UV-Licht in einer Continuous-Flow-Anlage (CENCO). Hierbei wird der gesamte Stickstoff der Lösung zu Nitrat umgesetzt und anschließend mittels Hydrazin zu Nitrit reduziert. Nach Zusatz von Sulfanilamid und Naphtylendiamin kann der entstehende intensiv rot gefärbte Diazo-Farbkomplex der photometrischen Messung bei 520 nm unterzogen werden. In vergleichbarer Weise, jedoch ohne vorherigen oxidativen Aufschluß, ist die Bestimmung des Nitratgehaltes der Lösungsprobe möglich. Grundlage der Ammoniumbestimmung bildet die Berthelot-Reaktion, wobei NH₄ im Alkalischen mit Hypochlorid Chloramin bildet. Dieses wird mit Natriumsalicylat zum grün gefärbten Indophenol-Derivat umgesetzt, welches ebenfalls photometrisch bei 660 nm gemessen werden kann. Der organische Stickstoffgehalt ergibt sich als rein rechnerische Größe aus der Differenz der Nges- und Nmin-Bestimmung.

Die Konzentration des Gesamtkohlenstoffs kann nach der katalytischen Umsetzung bei 680°C zu CO₂ durch Infrarotdetektion am automatischen Kohlenstoffanalysator (Shimadzu 5050) bestimmt werden. Der Untersuchung des anorganischen Kohlenstoffs erfolgt indem dieser Kohlenstoffanteil durch den Zusatz von Phosphorsäure in CO₂ umgewandelt wurde. Mittels eines inerten Trägergasstromes wird Kohlendioxid aus der Probe ausgetrieben und die Konzentration durch Messung der IR-Absorption bestimmt. Es folgt eine UV katalysierte Oxidation mit Kaliumpermanganat wodurch organische Kohlenstoffverbindungen ermittelt werden.

Die Bestimmung des pH-Wertes erfolgt unter Verwendung von Einstich-Stabelektroden.

3.1.4.3. Analytik der Bodenfestphase

Bodenchemische Untersuchung

Die Gesamtkohlenstoff- und Stickstoffgehalte der Bodenproben wird am trockenen feingemahlten Material mittels oxidativer Verbrennung am automatischen C/N-Analysator (Elementar Vario EL, HERAEUS) bestimmt.

Der organische Kohlenstoffgehalt errechnet sich aus der Differenz des Gesamtkohlenstoffs und anorganisch gebundenen Carbonat-Kohlenstoff (CaCO_3). Dieser wird volumetrisch im Scheibler-Verfahren ermittelt, indem er durch Säurezugabe (HCl) aus den Bodenproben freigesetzt wurde.

Ergänzend erfolgte eine Bestimmung der Stickstoff- und Kohlenstoff-Gehalte des Bodenextraktes. In Abhängigkeit des zu untersuchenden Bodenmaterials wurden 2,5g Auflagematerial bzw. 10g Mineralboden mit 100 ml 0,5 molarer K_2SO_4 versetzt und ca. 2 h geschüttelt. Die Lagerung des filtrierte Extraktes (Blauband, Schleicher & Schuell, 589³) erfolgte im gefrorenen Zustand. (Die anfangs mit 0,5 molarer KCl-Lösung durchgeführte Extraktion wurde bald durch die Extraktion mit 0,5 molarer K_2SO_4 ersetzt, da erstere deutliche Minderbefunde bei der Bestimmung der Nt-Fraktion am Continuous-Flow-System nach UV-Aufschluß lieferte (Lamersdorf, mündl. Mitteilung).)

Die Untersuchung der N- und C-Gehalte erfolgte analog der in Kap. 3.1.4.2. für Lösungsproben beschriebenen Methoden (DOHRMANN DC 80).

Wassergehaltsbestimmung

Der prozentuale Wassergehalt der Bodenproben (BW) wurde gravimetrisch nach Trocknung der Proben bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz ermittelt.

$$BW = \frac{B_f - B_t}{B_t} * 100 \quad [26]$$

B_f Masse des feuchten Bodens
 B_t Masse des trockenen Bodens

Wassergefülltes Porenvolumen (WFPS)

Der WFPS kann durch das Verhältnis des volumetrischen Wassergehaltes zur Porosität beschrieben werden. Der volumetrische Wassergehalt entspricht dem Produkt des prozentualen, gravimetrischen Wassergehaltes (BW) und der Lagerungsdichte (Bd), die Porosität (GPV) ergibt sich aus $1-Bd/2,65$ ($2,65 =$ Quarzdichte; Korrekturfaktor der Quarzdichte $= 2,65-0,015*\text{Humusgehalt}(\%)$).

$$WFPS = (BW * Bd) / GPV \quad [27]$$

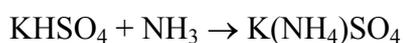
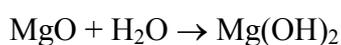
3.1.4.4. ^{15}N -Analytik *$^{15}\text{N}_2\text{O}$ - und $^{15}\text{N}_2$ -Messung*

Die massenspektrometrische Untersuchung der ^{15}N -Häufigkeiten der Stickstoffgase wurde eingehend in Kap. 2.2. dargestellt. Eine detaillierte Beschreibung der Kalkulationsgrundlagen zur Ermittlung der Emissionsraten findet sich in Kap. 2.3.2.

 ^{15}N -Anreicherung der Lösungsproben

Die Bestimmung der ^{15}N -Häufigkeit in den Stickstofffraktionen der Beregnungslösung, des Perkolates sowie des KCl - bzw. K_2SO_4 -Bodenextraktes, erfolgte in Anlehnung an die bei JENSEN (1991) beschriebene Diffusionsmethode. Im folgenden sei das Prinzip der modifizierten Methode kurz beschrieben. Eine detaillierte Darstellung findet sich bei WANG (1998).

Das in der Probelösung enthaltene Ammonium wird durch den Zusatz von Magnesiumoxid in Ammoniak überführt, welches in eine oberhalb der Lösung angebrachte Säurefalle, bestehend aus einer Zinnkapsel mit säuregetränktem Filterpapier, diffundiert und als Ammoniumsalz gebunden wird.



In einem weiteren Schritt kann das in der Probelösung enthaltene Nitrat durch den Zusatz einer Devada-Legierung zu Ammonium reduziert, ebenfalls in Ammoniak umgewandelt und anschließend als Ammoniumsalz in der Säurefalle festgelegt werden.



Um den für die massenspektrometrische Analyse optimalen N-Gehalt von ca. 100 µg N vorlegen zu können, mußten im Zuge der Diffusion die bekannten N-Konzentrationen der Proben Berücksichtigung finden. Sofern das Probevolumen ausreichte, wurde die ¹⁵N-Anreicherung des NH₄-N und NO₃-N anhand zwei separater Ansätze bestimmt. Hierbei setzte die Untersuchung der ¹⁵N-Häufigkeit des NO₃-N eine vorherige Eliminierung des NH₄-N voraus, welche durch die 24stündige NH₃-Verflüchtigung bei geöffnetem Probengefäß gewährleistet werden sollte. Aufgrund des geringen Probevolumens der Bodenextrakte, wurden die ¹⁵N-Anreicherungen dieser Fraktion zumeist aus nur einer Probe bestimmt.

Wie Untersuchungen von LIU & MULVANEY (1992) und HERMAN et al. (1995) ergaben, stellt - insbesondere unter der Bedingung sehr unterschiedlicher NH₄- und NO₃-Gehalte - die unvollständige Diffusion des NH₄ ein erhebliche Fehlerquelle für eine mögliche Kontamination des NO₃ dar. Als weiteres Problem der Diffusionsmethode beschrieben LORY & RUSSELLE (1994) und BRADLEY & FYLES (1996) die Isotopendiskriminierung, welche zu einer erhöhten Anreicherung des verbleibenden NH₄-N führen kann. WANG (1998) konnte zeigen, daß Fehlbestimmungen der ¹⁵N-Häufigkeiten des NO₃-N in erster Linie dann zu erwarten sind, wenn die ¹⁵N-Anreicherungen des NH₄-N denen des NO₃-N entsprechen oder höher sind. Eine verlängerte Öffnungsphase der Probengefäße, mit der Zielsetzung einer vollständigeren Verflüchtigung des NH₄, hatte keine reduzierte Kontamination des NO₃ zur Folge.

Nach der Destillation wurden die Zinnkapseln über konzentrierter H₂SO₄ getrocknet und anschließend zu Kugeln geformt.

Im Gegensatz zum mineralischen Stickstoff kann eine Untersuchung der ¹⁵N-Anreicherung des Gesamtstickstoffs ohne weitere Probenaufbereitung erfolgen. Es wurden Teilmengen der Lösungsprobe von jeweils ca. 2 ml in eine Zn-Kapsel pipettiert und anschließend bei 30°C eingedampft bis die für die massenspektrometrische Bestimmung erforderliche N-Menge von 100 µgN erreicht war.

Die Analyse der Proben erfolgte unter Verwendung eines Massenspektrometers des Typs Delta-C der Firma Finnigan MAT, Bremen. Diesem Gerät war ein Elementaranalysator vorgeschaltet (EA 1108, Fisons Instruments, Mainz). Durch die Option einer Meßbereichserweiterung war es möglich, sowohl Proben geringer als auch höherer ^{15}N -Anreicherungen (max. ca. 80 Atom%) zu untersuchen. Aufgrund möglicher Verschleppungen und der daraus resultierenden Fehlbestimmung durch Memoryeffekte, ist es hierbei von wesentlicher Bedeutung die Proben entsprechend der erwarteten ^{15}N -Anreicherungen zu sortieren. Die Kalibrierung des Massenspektrometers erfolgte durch eine nach jeweils 10 Messungen vorgenommene Untersuchung von Acetanilid-Standardproben.

^{15}N -Anreicherung der Bodenfestphase

Die bei 40°C (Mineralboden) bzw. 60°C (Auflage) getrockneten, gesiebten Bodenproben konnten zur massenspektrometrischen Untersuchung der ^{15}N -Anreicherung ohne weitere Aufbereitung direkt in Zinnkapseln eingewogen werden. Auch in diesem Fall wurde eine Bodeneinwaage entsprechend einer N-Menge von 100µg N angestrebt. Die Analyse erfolgte, wie für die Lösungsproben beschrieben, durch Verbrennung des Stickstoffs zu N_2 und der anschließenden massenspektrometrischen Untersuchung der nach Ionisierung durch Elektronenbeschuß entstandenen Molekülmassen $^{28}\text{N}_2^+$, $^{29}\text{N}_2^+$ und $^{30}\text{N}_2^+$ (Delta-C, Finnigan).

3.1.5. Kalkulation bodeninterner N-Transformationen

Basierend auf dem Gesetz zur Erhaltung der Masse leiteten HAUCK & BREMNER (1976) die Isotopenverdünnungsgleichung ab. Hierbei kennzeichnet x die ^{15}N -Anreicherung einer in der Stickstoffverbindung (a, b, c) vorliegenden N-Menge (M).

$$M_a * x_a + M_b * x_b = M_c * x_c \quad [28]$$

Entgegen der vielfach verwendeten Ansätze einer Charakterisierung der N-Transformation durch den Vergleich der zu verschiedenen Inkubationszeitpunkten ermittelten ^{15}N -Gehalte des Bodens, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit der Bilanzierungsansatz verfolgt. Dabei werden zur Abschätzung der bodeninternen N-Umsetzungen lediglich die während der Phase des 'steady state' ermittelten N-Mengen und ^{15}N -Anreicherungen der Berechnungslösung

(Input) und des Perkolates (Output) herangezogen. Der ^{15}N -Gehalt (^{15}M) einer betrachteten Stickstoffverbindung ergibt sich durch die folgende Beziehung:

$$^{15}M = M * x / 100 \quad [29]$$

Es ist zu berücksichtigen, daß der auf diese Weise kalkulierte ^{15}N -Gehalt die natürliche ^{15}N -Anreicherung (x_{nat}) von 0,3663 beinhaltet. Durch Differenzbildung wird der sog. Überschußstickstoff ($^{15}M_{ex}$) berechnet, auf dessen Grundlage ^{15}N -Bilanzen zu erstellen sind.

$$^{15}M_{ex} = M * (x - x_{nat}) / 100 \quad [30]$$

Nach einer NH_4NO_3 -Beregnung kann die im Perkolat einer Bodensäule nachgewiesene NO_3 -Menge ($M\text{NO}_3$) entweder direkt aus dem Input ($M\text{NO}_3F$), aus der Nitrifikation bodenbürtigen ($M\text{NitS}$) oder der Nitrifikation düngerbürtigen Ammoniums ($M\text{NitF}$) stammen. Die Menge des freigesetzten NO_3 ergibt sich somit aus der Summe des Beitrags der einzelnen N-bildenden N-Pools.

$$M\text{NO}_3 = M\text{NO}_3F + M\text{NitF} + M\text{NitS} \quad [31]$$

Um die Nitratfreisetzung dieser potentiellen Quellen zu berechnen, kann nach $\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$ -Beregnung die folgende Gleichung herangezogen werden (F = düngerbürtig, S = bodenbürtig):

$$M\text{NO}_3F * x_{input} + (M\text{NitS} + M\text{NitF}) * 0,367 = (M\text{NO}_3F + M\text{NitF} + M\text{NitS}) * x_{output} \quad [32]$$

Nach einer $^{15}\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Markierung hingegen muß die Gleichung entsprechend abgewandelt werden.

$$M\text{NitF} * x_{input} + (M\text{NO}_3F + M\text{NitS}) * 0,367 = (M\text{NO}_3F + M\text{NitF} + M\text{NitS}) * x_{output} \quad [33]$$

Während Gl. 32 eine Kalkulation der Netto-Nitrifikation ermöglicht, kann unter Anwendung von Gl. 33 eine Differenzierung des aus dem boden- und düngerbürtigen Ammonium freigesetzten Nitrats erfolgen.

3.1.6. Statistische Verfahren

Um eine Stichprobe mit hinreichender Genauigkeit auf Normalverteilung zu prüfen, ist eine deutlich höhere Anzahl von Wiederholungen notwendig, als im Rahmen der vorliegenden Arbeit gegeben. Da die Normalverteilung nicht vorauszusetzen war, kamen parametrische Verfahren nicht zur Anwendung. Daher wurde auf einfache, eher deskriptive Verfahren zurückgegriffen, welche Unterschiede der Behandlungsvarianten mit Hilfe von Stichprobenvergleichstests ermittelten.

Im Standardverfahren diente der t-Test für unabhängige Stichproben zur Prüfung arithmetischer Mittelwerte (STATISTICA/w). Vergleichende Betrachtungen von mehr als zwei Stichproben, welche ebenfalls auf den t-Test beruhten, wurden aus Kreuztabellen sämtlicher Vergleichsmöglichkeiten abgeleitet.

Bei ordinal skalierten Werten ersetzte der nicht parametrische Kolmogorov-Smirnoff Two Sample Test (STATSTICA/w) den t-Test. Im Gegensatz zu anderen parametrischen Verfahren beinhaltet dieser Test, neben dem Vergleich der Rangsummen, auch eine Sensibilität gegenüber unterschiedlichen Verteilungsformen.

3.2. Regulation der N-Emission gestörter Bodenproben (Exsikkatorversuche)

3.2.1. Abhängigkeit der N-Emission vom Sauerstoffgehalt

Der Sauerstoffgehalt der Bodenatmosphäre wird maßgeblich durch den Bodenwassergehalt sowie die mikrobielle Aktivität reguliert. Anaerobe Bedingungen treten auf, sobald die Rate der Sauerstoffzehrung jene der Sauerstoffnachlieferung übersteigt. Hierbei wird der respiratorische O_2 -Verbrauch in erster Linie durch den Gehalt an verfügbarem Kohlenstoff, der Bodenfeuchte und der Temperatur bestimmt. Die Sauerstoffnachlieferung durch Diffusion wird insbesondere durch den bodenphysikalischen Parameter der Bodentextur sowie der resultierenden Porosität beeinflusst (TIEDJE et al. 1984).

3.2.1.1. N-Freisetzung bei respiratorisch reduzierten Sauerstoffgehalten (3 bis 80 Vol% O_2)

Im Rahmen einer ersten Versuchsreihe (A) wurde die Dynamik der N_2O -Freisetzung über einen weiten O_2 -Bereich ermittelt. Unabhängig vom unterschiedlichen Emissionsniveau im aeroben Bereich, konnte für die untersuchten Standorte eine mehr oder minder stark ausgeprägte Zunahme der N_2O -Freisetzungsrates bei verringerten Sauerstoffgehalten nachgewiesen werden (Abb. 9a, b). Die auffällige Zunahme des Standardfehlers der im Bereich von ± 3 Vol% O_2 gemessenen Emissionen, verdeutlicht die erheblichen Effekte eines geringfügig veränderten Sauerstoffgehaltes. Mit Ausnahme des Mineralbodenhorizontes des Solling, hatte eine Reduktion der Sauerstoffgehalte in der Inkubationsatmosphäre von ~ 10 auf $\sim 3\%$ eine um 50 (Zierenberg) bzw. 100% (Göttinger Wald) erhöhte N_2O -Freisetzungsrates zur Folge. Die Untersuchung der OH-Lage des Solling lieferte unter gleichen Bedingungen eine um das 6fache erhöhte N_2O -Emissionsrate.

Die Abhängigkeit der N-Verluste vom Sauerstoffgehalt des Bodens bzw. der Mikrokompartimente ist eine Folge der Regulation, welcher das nitratreduzierende Enzymsystem der Bakterien unterliegt. Die beteiligten Enzyme werden unter anaeroben Bedingungen durch NO_3^- induziert. Sauerstoff reprimiert die Bildung der Nitrat- und Nitritreduktase. Bereits synthetisierte Enzyme werden durch erhöhte Sauerstoffgehalte in ihrer

nitratreduzierenden Funktion unterdrückt, da O_2 mit NO_3 um die durch die Atmungskette angelieferten Elektronen in Konkurrenz tritt (SCHLEGEL 1984).

Ein Vergleich der unter den Bedingungen variierender O_2 -Gehalte registrierten N_2O -Freisetzung der einzelnen Standorte ergab, daß eine N_2O -Freisetzung auch bei hohen Sauerstoffkonzentration der Inkubationsatmosphäre initialisiert wurde. Diese Beobachtung betraf auch die bei ca. 80 Vol% O_2 vorgenommene Untersuchung der OH-Lage der Solling Fläche.

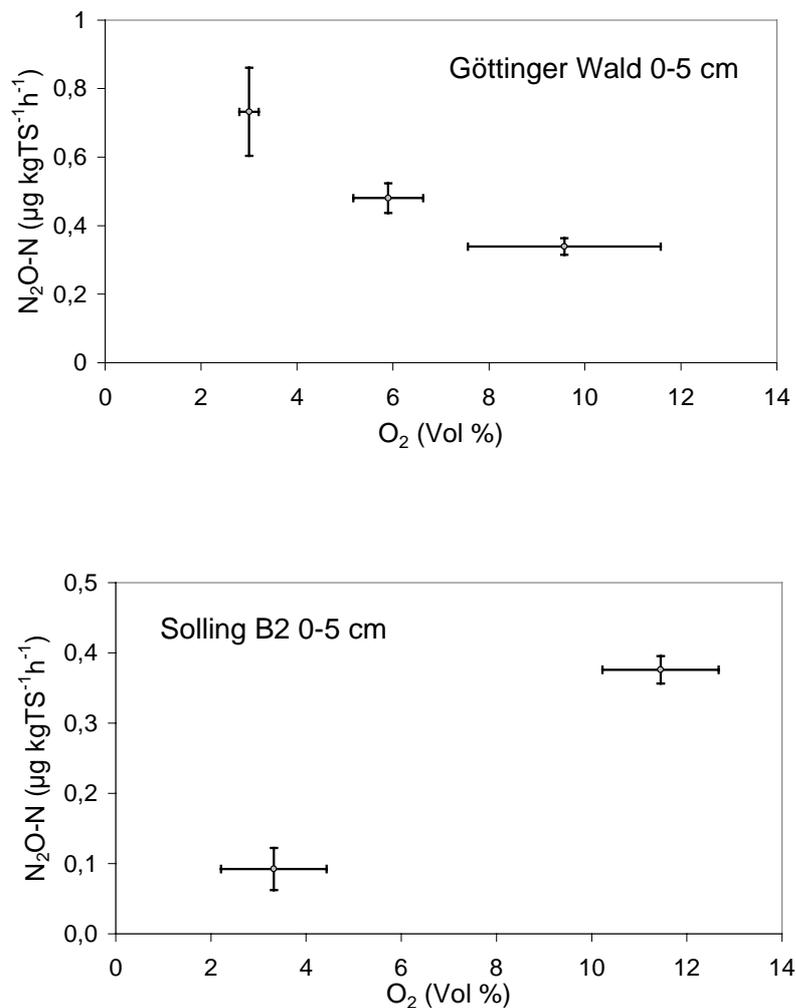


Abb. 9a: Abhängigkeit der N_2O -Freisetzung vom respiratorisch reduzierten Sauerstoffgehalt während der Inkubation des Mineralbodens vom Göttinger Wald und des B2-Standes im Solling ($t = 24^\circ C$)

Eine unter derart hohen Sauerstoffkonzentrationen nachweisbare N_2O -Bildung ist grundsätzlich unter folgenden Bedingungen denkbar: Wie in zahlreichen Publikationen beschrieben, handelt es sich bei der Denitrifikation um einen anaeroben Prozeß, da der unter

aeroben Bedingungen vorhandene elementare Sauerstoff als potentieller Elektronenakzeptor fungieren kann und somit eine Reduktion des NO_3 verhindert. Eine in gut durchlüfteten Böden bzw. bei hohen O_2 -Gehalten nachweisbare Denitrifikation kann auf das Vorhandensein anaerober Mikrokompartimente zurückgeführt werden. Bei diesen Mikrokompartimenten kann es sich sowohl um anaerobe Bodenaggregate als auch um organisches Material ('hot-spots') wie beispielsweise Blatt- oder Nadelstreu oder auch tierische Exkremente handeln.

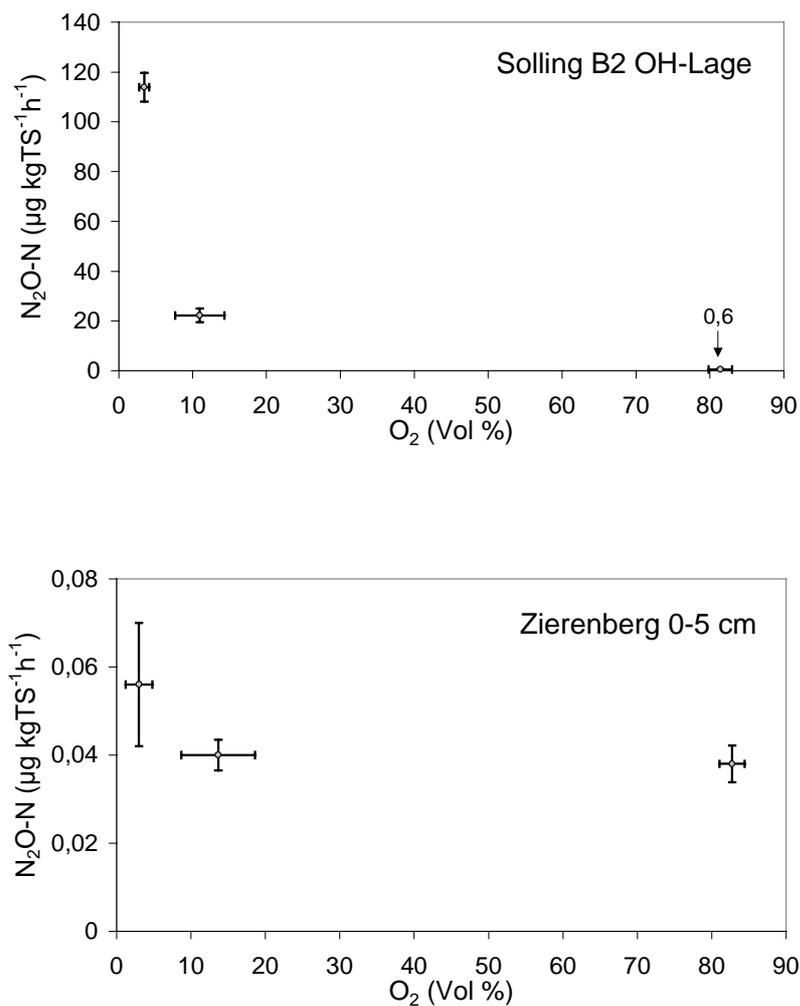


Abb. 9b: Abhängigkeit der N_2O -Freisetzung vom respiratorisch reduzierten Sauerstoffgehalt während der Inkubation des Mineralbodens vom Zierenberg und der OH-Lage des B2-Standortes im Solling ($t = 24^\circ\text{C}$)

Für vereinzelte Mikroorganismenpopulationen konnte der Nachweis einer aeroben Denitrifikation erbracht werden (ROBERTSON & KUENEN 1984). Generell sind denitrifizierende Bakterien nicht als obligate Anaerobier zu klassifizieren. Das Wachstum von *Aquaspirillum magnetotacticum* und *Nitrosomonas europaea* beispielsweise ist an das

Vorhandensein von Sauerstoff gebunden (SCHLEGEL 1984). Somit ist eine denitrifikativ bedingte N₂O-Freisetzung mit verminderter Rate unter aeroben Verhältnissen möglich. Ferner kann die N₂O-Bildung unter der Bedingung höherer Sauerstoffgehalte auf nitrifikative Umsetzungen zurückzuführen sein. Da im Rahmen des Vorversuchs keine differenzierte Untersuchung der aus der Nitrifikation bzw. Denitrifikation stammenden Anteile des N₂O vorgenommen wurde, kann diesbezüglich keine gesicherte Aussage getroffen werden.

Die im Vergleich zu den übrigen Mineralbodenproben bei 10 Vol% O₂ ca. 10fach geringere N₂O-Emissionsrate des Zierenbergs könnte auf eine andere Zusammensetzung der Mikroorganismenpopulation wie auch auf einen geringeren Anteil wasserführender Poren zurückzuführen sein. Während die Diffusion in Wasser mit $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ angegeben wird, beträgt der Diffusionskoeffizient des Sauerstoffs in Luft $1,8 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (GISI 1990). Aufgrund des eingestellten Wassergehaltes der Bodenproben von $\pm 60\%$ mWHK, kann unter Einbeziehung der Lagerungsdichte das wassergefüllte Porenvolumen (WFPS) berechnet werden (Tab. 13).

Tab. 13: Wassergefülltes Porenvolumen (WFPS) der untersuchten Mineralbodenhorizonte

Standort	WFPS — % —
Solling B2 0-5 cm	58,6
Göttinger Wald 0-5 cm	48,3
Zierenberg 0-5 cm	31,0

In diesem Zusammenhang sei berücksichtigt, daß die Bodenproben im Anschluß an die Vorbereitung für die Inkubation nicht auf eine natürliche Lagerungsdichte komprimiert wurden. Infolgedessen kann das tatsächlich vorhandene wassergefüllte Porenvolumen deutlich vom kalkulierten Wert abweichen. Somit muß diese Größe mit entsprechendem Vorbehalt bewertet werden.

Nach DAVIDSON (1992), der die Beziehung des WFPS zu den relativen N₂- und N₂O-Freisetzungsraten modellhaft beschrieb, durchläuft die in Abhängigkeit des wassergefüllten Porenvolumens zu ermittelnde N₂O-Freisetzung ein Maximum. Hierbei ergibt sich die maximale N₂O-Emissionsrate bei Bodenwassergehalten, welche sowohl die Denitrifikation als auch die Nitrifikation ermöglichen. In Abhängigkeit des Bodentyps sowie weiterer Parameter kann der Bereich maximaler Freisetzungsraten variieren, wobei dieser zumeist bei wassergefüllten Porenvolumina von 45-75% anzutreffen ist (GRANLI & BØCKMANN 1994).

Infolgedessen kann angenommen werden, daß die geringe N₂O-Emissionsrate des Zierenbergs auf den verhältnismäßig geringen Anteil wassergefüllter Poren von 31% und die hieraus resultierende erhöhte Sauerstoffdiffusion zurückzuführen ist.

Weitere Ursachen der standortspezifischen Variabilität der N-Emissionsraten als Folge reduzierter Sauerstoffgehalte sollen im Zuge der unter stark anaeroben Bedingungen erhobenen Daten diskutiert werden (Kap. 3.2.1.2.).

3.2.1.2. N-Freisetzung unter anaeroben Bedingungen (≤ 5 Vol% O₂)

Die Ergebnisse der Voruntersuchungen gaben Anlaß zur intensiveren Studie der N₂O- wie auch N₂-Emission unter zunehmend anaeroben Bedingungen (Versuchsansatz B, C). Die zu Versuchsbeginn eingestellten Sauerstoffgehalte im Bereich von 0,5 bis 5 Vol% O₂ wurden durch die kontrollierte Ergänzung des durch den respiratorischen O₂-Verbrauch entzogenen Sauerstoffs konstant gehalten.

Die Zusammenstellung der Meßergebnisse in Tab. 14 verdeutlicht das stark variierende Denitrifikationspotential der untersuchten Standorte. Für den Göttinger Wald konnten bei Sauerstoffgehalten von 1 Vol% N-Freisetzungen von bis zu 684 $\mu\text{g N}_2\text{O-N kgTS}^{-1}\text{h}^{-1}$ gemessen werden (Tab. 14). Deutlich erhöhte Denitrifikationsraten bei reduzierten Sauerstoffkonzentrationen und Glucoseapplikation waren auch für die Proben des Zierenbergs nachzuweisen. Die N₂O-Emission wurde nach Verringerung der Sauerstoffgehalte auf 0,8 Vol% bei Glucoseapplikation auf ca. 1797 $\mu\text{g N}_2\text{O-N kgTS}^{-1}\text{h}^{-1}$ erhöht. Der Mineralboden des Solling war hingegen durch maximale N₂O-Freisetzungsraten von 0,04 bis 0,11 $\mu\text{g kgTS}^{-1}\text{h}^{-1}$ gekennzeichnet, wobei eine Absenkung der Sauerstoffkonzentration auf 1 Vol% keine erhöhten Emissionen zur Folge hatte. Im Vergleich zum Mineralbodenhorizont des Solling waren die Böden der erstgenannten Standorte durch wesentlich höhere Zersetzungsraten charakterisiert. Die mit der CO₂-Freisetzung verbundene O₂-Respiration begünstigt infolge reduzierter Sauerstoffgehalte denitrifikative Umsetzungen. Die Rate der Umsetzungen wird wesentlich durch den Gehalt an leicht verfügbaren Kohlenstoffs bestimmt. Wie Tab. 7 zu entnehmen ist, weist der Mineralbodenhorizont des Göttinger Waldes im Vergleich zu den übrigen Mineralbodenhorizonten die höchsten Konzentrationen organischen Kohlenstoffs auf. Da verringerte Sauerstoffgehalte keinen Effekt auf die N₂O-Freisetzung des Mineralbodens vom Solling zeigten ist eine Kohlenstofflimitierung anzunehmen. Die positive Korrelation der

N₂O-Freisetzung mit dem Gehalt an organischem, insbesondere löslichem, mineralisierbarem Kohlenstoff wurde in zahlreichen Arbeiten, auch für forstliche Böden, beschrieben (MYROLD & TIEDJE 1985, WEIER et al. 1993). Eine limitierte Nitrat-Verfügbarkeit dürfte für die beschriebenen Zusammenhänge ohne Relevanz sein, da alle untersuchten Böden durch eine Versorgung mit 0,2 mg NO₃-N gTS⁻¹ gekennzeichnet waren.

Tab. 14: N₂O-, N₂- und CO₂-Freisetzung bei Sauerstoffgehalten ≤ 5 Vol% (t = 24°C, n = 3; Mittelwerte und Standardabweichungen)

Standort	O ₂	Glucose	CO ₂ -C	N ₂ O-Nges	N ₂ - ¹⁵ N	N ₂ / (N ₂ +N ₂ O)
	Vol%		- g kgTS ⁻¹ h ⁻¹ -	————— µg kgTS ⁻¹ h ⁻¹ —————		
Solling B2 OH	0,5	*	5,94 (0,20)	872 (45)	n.d.	
	0,7	*	8,98 (0,40)	827 (60)	n.d.	
	1,0		17,30 (0,86)	204 (44)	391 (124)	0,66
	2,8		n.d.	124 (3)	n.d.	
	5,0		14,46 (0,72)	161 (4)	588 (60)	0,78
Solling B2 0-5 cm	1,0		0,11 (0,01)	0,04 (0,01)	< NG	—
	2,5		0,24 (0,01)	0,12 (0,01)	n.d.	
	3,9		0,24 (0,01)	0,16 (0,01)	n.d.	
	5,0		0,65 (0,03)	0,04 (0,01)	< NG	—
Göttinger Wald 0-5 cm	0,7		7,45 (0,37)	534 (59)	n.d.	
	1,0		4,42 (0,23)	684 (38)	240 (170)	0,26
	2,9		2,89 (0,17)	0,61 (0,13)	n.d.	
	3,2		2,65 (0,13)	0,97 (0,12)	n.d.	
	5,0		5,65 (0,20)	0,67 (0,09)	32 (1)	0,98
Zierenberg 0-5 cm	0,8	*	15,40 (0,67)	1796(66)	n.d.	
	1,4	*	13,59 (0,08)	1589 (91)	n.d.	
	3,5		n.d.	0,06 (0,01)	n.d.	

< NG Meßwerte unterhalb der Nachweisgrenze

n.d. nicht untersucht

Die N₂O-Emissionsrate der OH-Lage des B2-Auflagehorizontes im Solling wurde bei Sauerstoffgehalten von 1 Vol% gegenüber der bei 5 Vol% gemessenen Freisetzungsrates nur geringfügig von 161 auf 204 µg kgTS⁻¹h⁻¹ erhöht. Nach Applikation von Glucose stiegen die gemessenen Emissionsraten bei 0,7 bzw. 0,5 Vol% O₂ auf 828 bzw. 872 µg kg TS⁻¹h⁻¹ an. Die Erhöhung der N₂O-Emission ist hierbei neben den reduzierten Sauerstoffgehalten auf den leicht verfügbaren Kohlenstoff der Glucose zurückzuführen. Die ermittelte Steigerung der N₂O-Freisetzung bei Sauerstoffgehalten unter 1 Vol% erscheint trotz einer Glucoseapplikation nur mäßig ausgeprägt. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Denitrifikationsrate bereits im

aeroben Bereich vergleichsweise hoch ist. Diese Beobachtung kann in der OH-Lage auf die Ausbildung kleinräumiger anaerober Zonen im Inneren organischer Partikel zurückgeführt werden. Unter Verwendung von Mikroelektroden konnten VAN DER LEE et al. (1999) das Sauerstoffprofil eines Auflagehorizontes eines Douglasienbestandes beschreiben. Stark ausgeprägte O_2 -Gradienten waren insbesondere für größere organische Partikel der Nadelstreu nachzuweisen. Experimentell erhöhte Bodenwassergehalte, wie auch eine durch Glucosegabe stimulierte O_2 -Respiration, hatten keinen Einfluß auf die Höhe der Sauerstoffkonzentration im Inneren der untersuchten Partikel.

Das von den Mineralböden abweichende Emissionsverhalten des Auflagehorizontes wird durch den direkten Vergleich der untersuchten Standorte in Abb. 10 deutlich. In Anlehnung an die bei verschiedene Autoren gewählte Darstellungsform, liefert die Abbildung eine Zusammenstellung der bei verschiedenen Sauerstoffgehalten ermittelten N_2O -Emissionsraten der Einzelinkubationen.

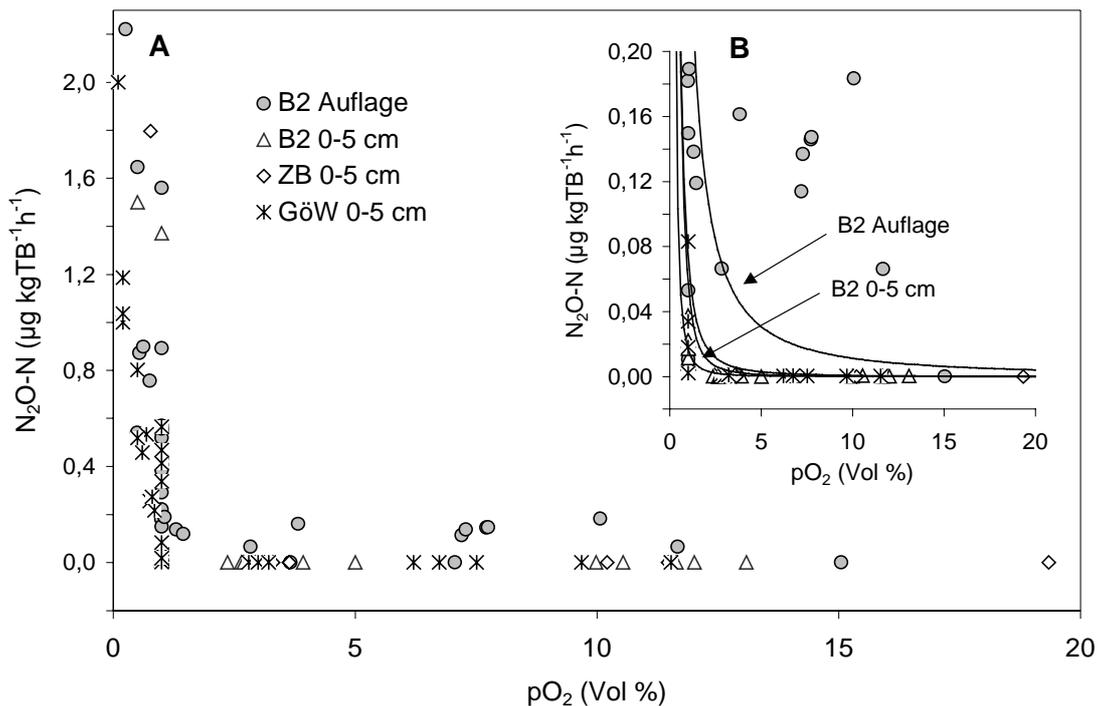


Abb. 10: Sauerstoffabhängige Denitrifikationspotentiale (A Gesamtübersicht, B fokussierte Darstellung)

Die Darstellung verdeutlicht den drastischen Effekt der Hemmung denitrifizierender Enzyme bei steigenden Sauerstoffgehalten. Die Emissionsraten der untersuchten Mineralbodenhorizonte lagen bei Sauerstoffgehalten $> 1,5$ Vol% unter $0,1 \mu\text{g } N_2O\text{-N kgTS}^{-1}$

h^{-1} . Bei geringfügiger Absenkung der Sauerstoffkonzentrationen konnte eine erhebliche Steigerung der Denitrifikationsaktivität registriert werden.

Leicht abweichend stellten sich die Beziehungen für den untersuchten Auflagehorizont dar. Obwohl das Muster grundsätzlich jenem der Mineralbodenhorizonte entspricht, wurde die N_2O -Bildung bereits bei Sauerstoffgehalten von 10-12 Vol% deutlich stimuliert, wobei die Freisetzungsraten jedoch bis in den Bereich von ca. 1 Vol% O_2 vergleichsweise geringe Unterschiede zeigten. Die inverse Beziehung der Sauerstoffkonzentration zur Rate der N_2O -Emission wurde durch verschiedene Studien belegt. PARKIN & TIEDJE (1984) konnten anhand der Untersuchung von Bodensäulen zeigen, daß die Denitrifikationsrate bei Sauerstoffgehalten über 3 Vol% lediglich 2% jener unter anaeroben Bedingungen zu ermittelnden Freisetzung entsprach. Unterhalb von 0,5 Vol% O_2 wurde eine drastische Steigerung der N_2O -Emissionsrate gemessen. Die Bedeutung des Sauerstoffdiffusionskoeffizienten, der Sauerstoffkonzentration im Porenraum, der Respirationsrate sowie der Aggregatgröße im Boden im Hinblick auf die Ausbildung anaerober Volumina in Bodenaggregaten, konnte von K.A. SMITH (1980) durch ein Modell beschrieben werden. PARKIN & TIEDJE (1984) verglichen die von ihnen unter dem Einfluß verschiedener Sauerstoffgehalte ermittelten Denitrifikationsmuster mit den auf der Grundlage des Modells kalkulierten Freisetzungsraten und fanden sehr gute Übereinstimmungen. Infolgedessen wurde abgeleitet, daß die Diffusion des Sauerstoffs in die Bodenaggregate den wesentlichen, die Rate der Denitrifikation kontrollierenden, Faktor darstellt. Da die Sauerstoffgehalte unter Freilandbedingungen in nichtwassergesättigten Böden kaum derart geringe Konzentrationen erreichen, gehen TIEDJE et al. (1984) davon aus, daß die potentielle Denitrifikationsaktivität selten erreicht wird.

Die Mineralbodenhorizonte des Zierenbergs wie auch des Göttinger Waldes sind durch vergleichbare pH-Werte in einer Größenordnung von 5,6 (ZB) bzw. 5,3-5,8 (GöW) gekennzeichnet. Demgegenüber liegt der pH-Wert des Mineralbodenhorizontes im Solling bei 3,7-4,2. Zur Bedeutung des pH-Wertes bezüglich der Höhe der N_2O -Emission existieren sehr widersprüchliche Ansichten. Während die Höhe des denitrifikativ gebildeten N_2O in sauren Böden ($\text{pH} < 5$) mit zunehmendem pH-Wert verringert wird, werden N_2O -Freisetzungen, welche aus der Nitrifikation stammen mit zunehmenden pH-Werten erhöht (GRANLI & BÖCKMANN 1994). WEIER & GILLIAM (1986) konnten zeigen, daß eine Kalkung verbunden mit einer Anhebung des pH-Wertes von 3,6-5,5 auf 7,2-7,8 zu einer 2-3fachen Erhöhung der Denitrifikationsrate führte. Demgegenüber beobachteten BORKEN & BRUMME (1997) nach

Kalkung verringerte N₂O-Freisetzungen. Erhöhte N₂-Emissionen, jedoch indifferente N₂O-Freisetzung bei zunehmendem pH-Wert wurden von STEVENS et al. (1997) beschrieben.

Bezüglich der N₂/(N₂+N₂O)-Verhältnisse konnte im Auflagehorizont des Solling bei Verringerung des Sauerstoffgehaltes die Tendenz einer verstärkten relativen Anhäufung des N₂O in der Inkubationsatmosphäre beobachtet werden. Wie Tab. 14 zu entnehmen ist, entsprach der Anteil des N₂ an der Summe der Denitrifikationsprodukte bei 5 Vol% O₂ ca. 78%, bei 1 Vol% O₂ verringerte sich der N₂-Anteil auf ca. 66%. Der Befund einer zunehmend unvollständigen Reduktion des N₂O, wie sie in einer Verringerung des N₂/(N₂+N₂O)-Verhältnisses bei Absenkung der Sauerstoffgehalte zum Ausdruck kommt, konnte für den Göttinger Wald in drastischem Ausmaß beobachtet werden. Bei Sauerstoffgehalten von 5 Vol% erfolgte eine nahezu vollständige Reduktion des gebildeten N₂O zum N₂. Die Verringerung der O₂-Konzentration auf 1 Vol% O₂ hatte neben einer erheblichen Steigerung der N₂O- wie auch N₂-Freisetzung eine Verschiebung des N₂/(N₂+N₂O)-Verhältnisses zugunsten des N₂O zur Folge. Infolgedessen konnte eine Verringerung des N₂-Anteils an der Summe der Denitrifikationsprodukte von 97 auf 26% registriert werden.

Dieser sowohl für die OH-Lage des Solling als auch den Mineralbodenhorizont im Göttinger Wald ermittelte Zusammenhang steht im Widerspruch zu jener bei SAHRAWAT & KEENEY (1986) und HWANG & HANAKI (2000) beschriebenen verstärkten Reduktion des N₂O zum N₂ unter anaeroben Bedingungen. Nach Angaben von GRANLI & BÖCKMANN (1994) verzögert die Gegenwart von Sauerstoff die Synthese der N₂O-Reduktase gegenüber der NO₃- bzw. NO₂-Reduktase, woraus ein erhöhtes N₂O/N₂-Verhältnis unter zunehmend aeroben Bedingungen resultiert. Das Verhältnis kann hierbei sehr stark variieren, wobei grundsätzlich auch eines der Denitrifikationsgase als ausschließliches Endprodukt erscheinen kann. Durch die Untersuchung isolierter Bakterienkulturen konnten OTTOW et al. (1985) zeigen, daß der in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration ermittelte relative Anteil der Denitrifikationsprodukte organismenspezifisch variiert. Während bei Absenkung der Sauerstoffgehalte von 12,5 auf 0% O₂ für die Bakterienpopulationen *Moraxella sp.* 13B und *Bacillus licheniformis* ATCC 14580 eine verstärkte Reduktion des N₂O zum N₂ ermittelt wurde, lieferten *P. aeruginosa* 7712 und *Acinetobacter sp.* 53B den Befund einer zunehmend unvollständigen Reduktion. Die Zusammensetzung der Mikroorganismenpopulation könnte grundsätzlich auch für den im Rahmen der vorliegenden Untersuchung beobachteten Trend von Bedeutung sein. Da bislang keine Isolierung der denitrifizierenden Bakterien der

untersuchten Standorte vorgenommen wurde, kann diesbezüglich keine abschließende Bewertung erfolgen.

3.2.1.3. Temperaturabhängige N-Freisetzung

Um den Temperaturfaktor in die Untersuchungen einzubeziehen, wurden die vom Auflagehorizont des Solling bei Sauerstoffgehalten von 5 bzw. 1 Vol% O₂ emittierten N-Gase ergänzend bei einer Inkubationstemperatur von 14°C untersucht (Versuchsreihe D). Dabei zeigte sich, daß sowohl die N₂O- als auch die N₂-Freisetzung durch Temperaturabsenkung deutlich verringert wurde (Tab. 15).

Tab. 15: Vergleich der bei 14 und 24°C vom Auflagehorizont des Solling (B2) emittierten Stickstoffgase ¹⁵N-N₂, ¹⁵N-N₂O und N₂O-Nges sowie der N₂/(N₂+N₂O)-Verhältnisse

T	O ₂	N ₂ O-Nges	N ₂ O- ¹⁵ N	N ₂ - ¹⁵ N	N ₂ /(N ₂ +N ₂ O)
— °C —	— Vol% —	————— µgN kgTS ⁻¹ h ⁻¹ —————			
24	5	161 (4)	n.d.	588 (60)	0,73
	1	204 (44)	n.d.	391 (124)	0,66
14	5	136 (15)	131 (22)	2,8 (0,3)	0,12
	1	157 (33)	137 (42)	0,6 (0,9)	0,04

Während bei 24°C eine N₂O-Emissionsrate von ca. 161,4 (5 Vol% O₂) bzw. 204,3 (1 Vol% O₂) µg N kgTS⁻¹h⁻¹ ermittelt wurde, konnten bei 14°C lediglich 136,0 (5 Vol% O₂) bzw. 157,1 (1 Vol% O₂) µg N kgTS⁻¹h⁻¹ gemessen werden. Die mittlere N₂-Emissionsrate wurde demnach durch Verringerung der Inkubationstemperatur um 10°C von ca. 588,9 (5 Vol% O₂) bzw. 391,50 (1 Vol% O₂) µgN kgTS⁻¹h⁻¹ auf Freisetzungsraten von 2,8 bzw. 0,6 (1 Vol% O₂) µg N kgTS⁻¹h⁻¹ reduziert. Infolgedessen ergaben sich wesentliche Änderungen der N₂/(N₂+N₂O)-Verhältnisse. Der relative Anteil des N₂ an der Summe der Denitrifikationsgase entsprach bei 24°C 73 (5 Vol% O₂) bzw. 66% (1 Vol% O₂), bei einer Inkubationstemperatur von 14°C betrug der Anteil lediglich 1,2 (5 Vol%) bzw. 0,04% (1 Vol% O₂).

Der für 24°C bereits beschriebene Effekt einer nur geringfügigen Änderung der N₂O-Emissionsraten durch Absenkung der Sauerstoffgehalte von 5 auf 1 Vol%, wurde auch bei 14°C beobachtet. Hierbei zeigt sich die Tendenz der erhöhten Anhäufung von N₂O bei

geringeren Sauerstoffgehalten, die jedoch nicht statistisch abzusichern war. Dies bedeutet, daß der relative Anteil des N_2 an der Summe der Denitrifikationsprodukte infolge zunehmend unvollständiger Reduktion verringert wurde. Aufgrund der vergleichbaren Größenordnungen der ermittelten N_2O -Nges und N_2O - ^{15}N Freisetzungsraten kann geschlossen werden, daß die Bildung des Distickstoffoxid unter den Versuchsbedingungen ausschließlich auf den Prozeß der Denitrifikation zurückgeführt werden kann. Vor dem Hintergrund der geringen Sauerstoffgehalte überrascht dieser Befund nicht, da die Nitrifikation in erster Linie aeroben autotrophen Bakterien zuzuschreiben ist.

Mit zunehmender Temperatur ist eine Steigerung der mikrobiellen Aktivität, der Denitrifikations- und Nitrifikationsrate zu erwarten. Dieser Zusammenhang kann durch die Erhöhung der enzymatischen Reaktionsgeschwindigkeit erklärt werden. Nach Erreichen eines Maximums bei weiterhin steigender Temperatur kommen mikrobielle Umsetzungen durch die thermische Denaturierung der Enzyme zum Erliegen. Für verschiedene Böden konnten Temperaturoptima beschrieben werden, welche in Bereichen zwischen 30 und 76°C lagen (NÖMMIK 1956, MALHI et al. 1990).

Die bei Temperaturerhöhung beobachtete Verschiebung des $N_2/(N_2+N_2O)$ -Verhältnisses zugunsten des N_2 stimmt mit den Ergebnissen anderer Autoren überein (NÖMMIK 1956, VINTHER et al. 1990). Der für 24°C bereits beschriebene und eingehend diskutierte Trend einer Verringerung der $N_2/(N_2+N_2O)$ -Verhältnisse bei verringerten Sauerstoffgehalten, wurde für eine Inkubationstemperatur von 14°C bestätigt. Die Höhe der bei 24°C registrierten N_2 -Freisetzung vermittelt den Eindruck eines massiven Temperatureffektes. Da jedoch, wie die Analyse der bei 24°C untersuchten Proben ergab, nach Abschluß der Inkubation kein Bodennitrat mehr nachgewiesen werden konnte - für die bei 14°C untersuchten Proben war dies nicht der Fall - dürfte hier ein weiterer Effekt von Bedeutung sein. Es kann angenommen werden, daß N_2O aufgrund der NO_3 -Limitierung vermehrt als Elektronenakzeptor genutzt wurde und infolgedessen eine verstärkte Reduktion zum molekularen N_2 zu beobachten war. Bei Vorliegen ausreichender NO_3 -Konzentrationen hingegen wird Nitrat als Wasserstoffakzeptor favorisiert (NÖMMIK 1956).

Die bei reduzierten Sauerstoffgehalten verringerten $N_2/(N_2+N_2O)$ -Verhältnisse entsprechen, wie erwähnt, nicht dem in der Literatur beschriebenen Zusammenhang.

3.2.2. Abhängigkeit der N-Emission vom Nitratgehalt

Die Nitratkonzentration des Bodens wird im wesentlichen durch die Intensität der Mineralisation, der Nitrifikation und die atmosphärischen Einträgen oder Düngergaben bestimmt. Zeitliche Variationen der NO_3 -Gehalte treten zudem durch die pflanzliche bzw. mikrobielle Aufnahme und Verlagerung nach Niederschlagsereignissen auf. Unter der Voraussetzung geringer NO_3 -Gehalte ($<1 \text{ mgN kg}^{-1}$) kann die Denitrifikation sehr stark eingeschränkt sein, da nach Angaben von JACOBSON & ALEXANDER (1980) eine Menge von 2-8 $\mu\text{g NO}_3\text{-N}$ notwendig ist, um eine denitrifizierende Bakterienpopulation von 10^6 zu generieren.

Mit dem Ziel den Einfluß variierender $\text{NO}_3\text{-N}$ -Konzentrationen auf die potentielle gasförmige N-Freisetzung zu ermitteln, wurden Inkubationsversuche an Bodenproben mit definierten $\text{NO}_3\text{-N}$ -Gehalten durchgeführt (Versuchsvariante E). Die Meßergebnisse sind den Abb. 11a-c zu entnehmen. Hierbei entsprechen die angegebenen NO_3 -Gehalte den nach der Düngung, vor Inkubationsbeginn im Boden nachweisbaren NO_3 -Konzentrationen.

Eine Erhöhung der NO_3 -Gehalte von 7 auf 87 mg N kgTS^{-1} hatte im Auflagehorizont des Solling eine signifikante Steigerung der Stickstoffemission zur Folge (t-Test). Die N_2O -Nges Freisetzungsraten wurden von 59 auf 2489 $\mu\text{g kgTS}^{-1}\text{h}^{-1}$ erhöht, die N_2 -Emission stieg von 9 auf 157 $\mu\text{g kgTS}^{-1}\text{h}^{-1}$ an. Wie aus Abb. 11a ersichtlich, konnten nahezu 100%ige Übereinstimmungen der gaschromatographisch und massenspektrometrisch gemessenen N_2O -Freisetzungen ermittelt werden. Dies läßt nach $^{15}\text{N-NO}_3$ -Markierung eindeutig auf eine ausschließlich denitrifikativ bedingte N-Emission schließen. Die, gegenüber der mit 87 mg N kgTS^{-1} versorgten Bodenprobe, auffällig verringerte N_2O -Freisetzungsraten bei Verdopplung der Bodennitratgehalte war zugleich durch eine erheblich erhöhte CO_2 -Freisetzung gekennzeichnet. Auch die übrigen Inkubationsansätze zeigten mit zunehmenden NO_3 -Konzentrationen stetig steigende Respirationsraten.

Im NO_3 -gedüngten Mineralbodenhorizont aus 0-5 cm Tiefe wurde eine tendenziell steigende, jedoch insgesamt sehr geringe N_2O -Freisetzungsraten von maximal 27 $\mu\text{gN kgTS}^{-1}\text{h}^{-1}$ bei NO_3 -Gehalten von 29 mg N kgTS^{-1} gemessen (Abb. 11b). Auffällig ist die bei einer Versorgung des Bodens mit 15 und 29 $\text{mg NO}_3\text{-N kgTS}^{-1}$ zu beobachtende signifikante Zunahme der N_2 -Emission, welche die N_2O -Freisetzung um ca. 80-120% überstiegt. Die bei den letztgenannten NO_3 -Konzentrationen gemessenen N-Freisetzungen waren durch hohe

Abweichungen gekennzeichnet. Die CO₂-Emissionsrate wurde nur geringfügig beeinflusst und lag im Mittel bei ca. 0,45 g CO₂-C kgTS⁻¹h⁻¹.

Solling B2 – Auflage (OH) –

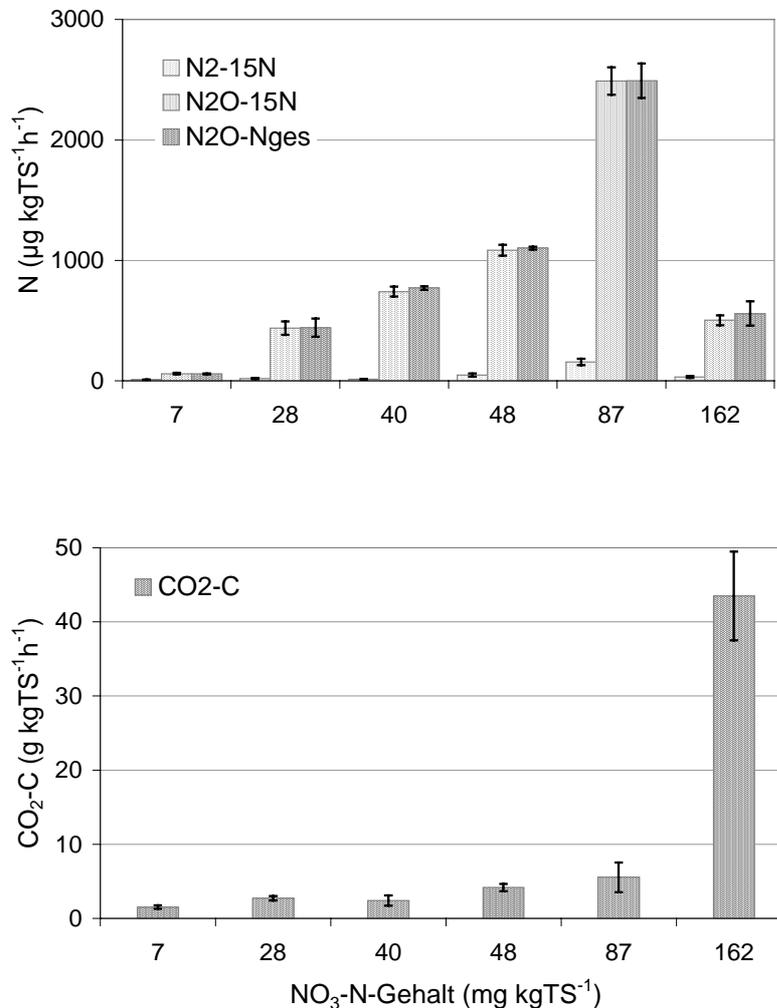


Abb. 11a: Nitratabhängige N₂O-, N₂- und CO₂-Emission des Auflagehorizontes im Solling (B2; n = 3)

Eine Erhöhung der NO₃-Gehalte der Mineralbodenproben vom Göttinger Wald von 4 auf 9 mg kgTS⁻¹ zeigte keine statistisch abzusichernden Effekte hinsichtlich der N-Freisetzungsraten (Abb. 11c). Während die N₂O-Emissionen eine Größenordnung von ca. 250 µg kgTS⁻¹h⁻¹ erreichten, lag die N₂-Freisetzung bei ca. 70 µg kgTS⁻¹h⁻¹. In diesem Zusammenhang sei auf die erheblichen Standardabweichungen der auf 3 Wiederholungsmessungen basierenden Emissionsraten hingewiesen. Infolgedessen läßt sich für keine der untersuchten N-Fractionen ein Trend aufzeigen. Auch die sich ergebende Differenz der N₂O-Nges- und N₂O-¹⁵N-Emission bei NO₃-Gehalten von 6 mg kgTS⁻¹ kann vor

diesem Hintergrund nicht bewertend beschrieben werden. Angesichts der geringen Sauerstoffgehalte ist eine 50%ige Beteiligung der Nitrifikation an der N_2O -Freisetzung sehr unwahrscheinlich.

Solling B2 – Mineralboden (0-5 cm) –

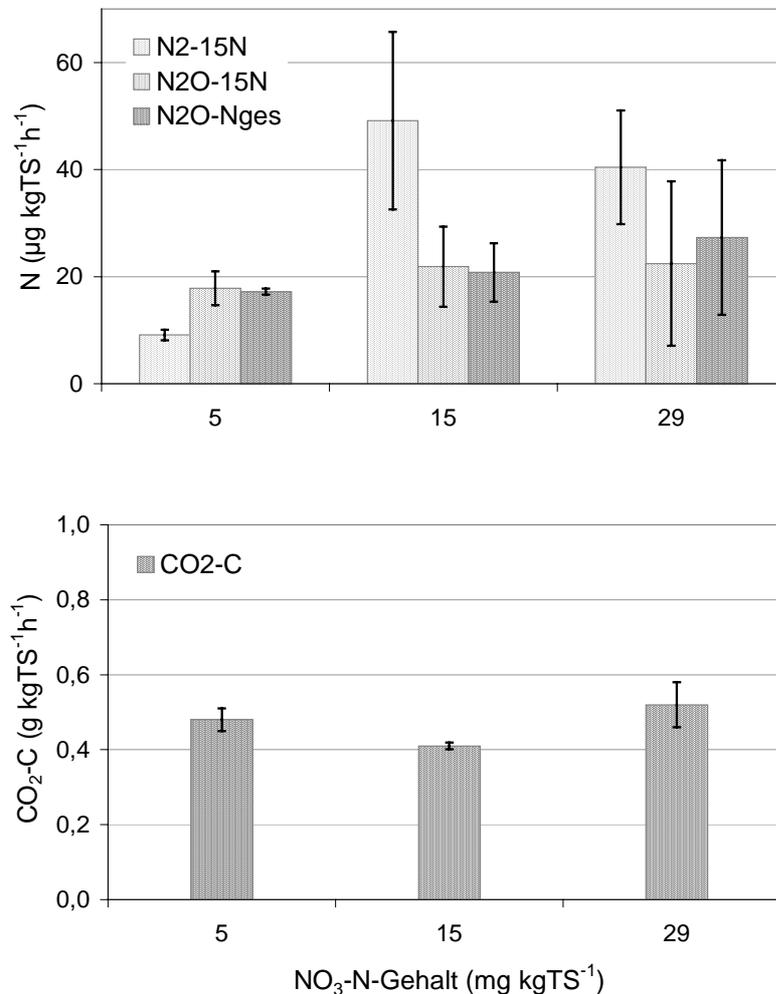


Abb. 11b: Nitratabhängige N_2O -, N_2 - und CO_2 -Emission des Mineralbodens im Solling (B2; n = 3)

Wie in Abb. 12 dargestellt, lieferten die anhand der Daten ermittelten $N_2/(N_2+N_2O)$ -Verhältnisse folgende Hinweise: Die in der OH-Lage des Solling beobachtete Erhöhung der N-Freisetzungsraten mit zunehmendem NO_3 -Gehalt des Bodens hatte keine veränderten $N_2/(N_2+N_2O)$ -Verhältnisse zur Folge. Der Anteil des N_2 an der Summe der Denitrifikationsprodukte war mit einem mittleren Wert von 0,04 sehr gering. Lediglich die mit 7 mg NO_3 -N kgTS⁻¹ versorgten Bodenproben zeigten $N_2/(N_2+N_2O)$ -Verhältnisse von 0,14.

Die Mineralbodenproben dieses Standortes wiesen eine deutlich vollständigere Reduktion des N_2O zum N_2 auf. Hierbei wurden bei einem Bodennitratgehalt von 5 mg NO_3 -N kgTS⁻¹

$N_2/(N_2+N_2O)$ -Verhältnisse von 0,35 ermittelt. Eine Erhöhung der NO_3 -Konzentrationen auf 15 bzw. 29 $mg\ kgTS^{-1}$ hatte eine 70 bzw. 60%ige N_2O -Reduktion zur Folge.

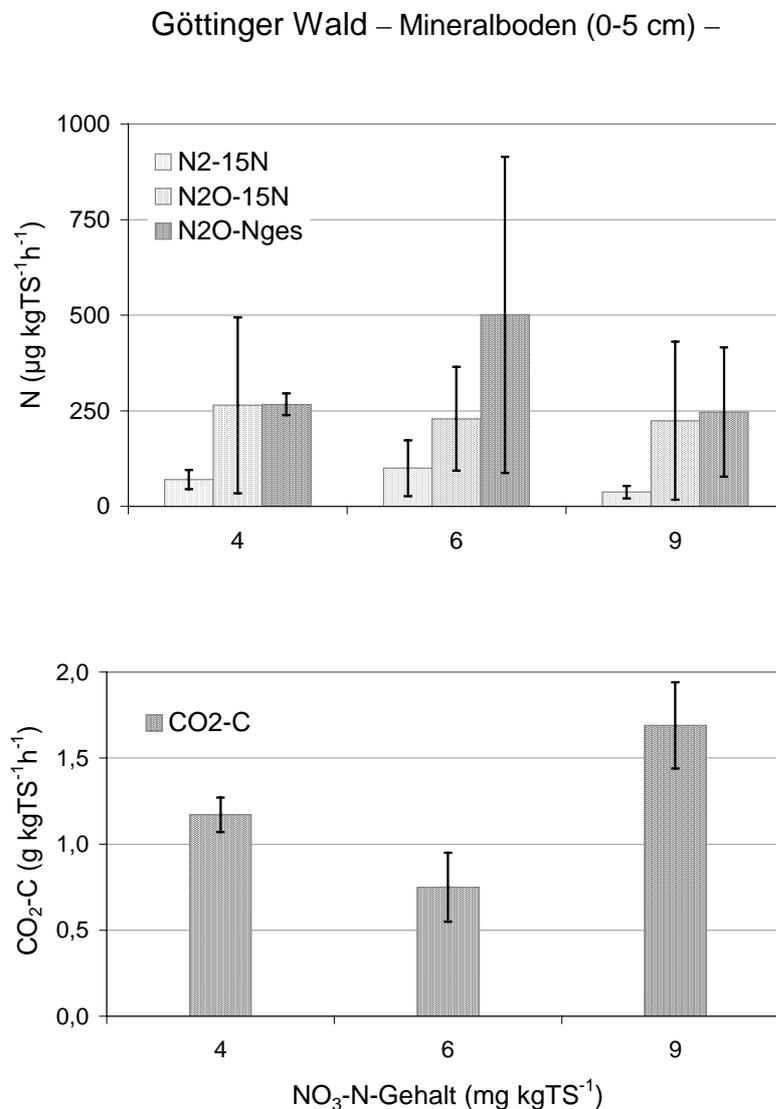


Abb. 11c: Nitratabhängige N_2O -, N_2 - und CO_2 -Emission des Mineralbodens im Göttinger Wald ($n = 3$)

Obwohl die Bodenproben des Göttinger Waldes bei Erhöhung der NO_3 -Gehalte nur geringe Unterschiede der N-Emissionsraten aufwiesen, konnte durch Berechnung der $N_2/(N_2+N_2O)$ -Verhältnisse die Tendenz einer zunehmend unvollständigen Reduktion des N_2O mit steigenden Bodennitratgehalten registriert werden. Während bei Konzentrationen von 4 $mg\ NO_3-N\ kgTS^{-1}$ 21% der Denitrifikationsprodukte in Form von N_2 emittiert wurden, verringerte sich dieser Anteil bei einer NO_3 -Versorgung des Bodens mit 9 $mg\ kgTS^{-1}$ auf 13%.

Die N-Verfügbarkeit in Form von Nitrat hatte demzufolge einen wesentlichen Einfluß auf die Höhe der Denitrifikationsraten der untersuchten Standorte. Die in der OH-Lage des Solling beobachtete Steigerung der N₂O-Emissionsraten mit zunehmendem NO₃-Gehalt entspricht dem in der Literatur beschriebenen Zusammenhang.

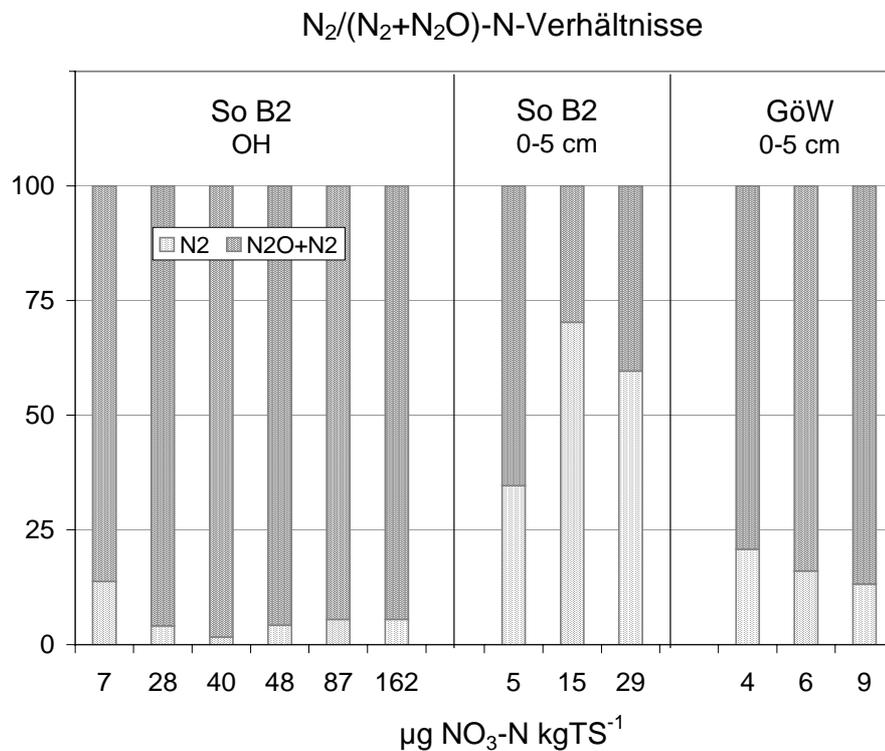


Abb. 12: Vergleich relativer N₂/(N₂+N₂O)-Verhältnisse in Abhängigkeit der NO₃-Verfügbarkeit (pO₂ = 1 Vol%)

Die Beziehung der denitrifikativ entbundenen Stickstoffgase zum Bodennitratgehalt kann als membrangebundenes Ionentransportsystem durch die Michaelis-Menten Kinetik beschrieben werden (TIEDJE 1988). Die von verschiedenen Autoren angegebenen NO₃-Konzentrationen, bei denen maximale Denitrifikationsraten (Summe der N₂- und N₂O-Emissionen) ermittelt wurden, variieren hierbei in einem weiten Bereich. KLEMEDTSSON et al. (1977) beschrieben einen K_m-Wert, d.h. jenen NO₃-Gehalt, bei welchem die Denitrifikation mit 50% der maximalen Rate erfolgt, von 4 mg NO₃-N kg⁻¹. MURRAY et al. (1989) berechneten hingegen Werte von 0,025-0,2 mg NO₃-N kg⁻¹. Bei Untersuchungen von MALHI et al. (1990) wurden K_m-Werte in einem Bereich 117-138 mg NO₃-N kg⁻¹ ermittelt.

Nach idealisierten Angaben von MOSIER et al. (1983) ist die Sättigungsphase der Denitrifikation durch steigende N₂O-Freisetzungen bei zugleich verringerten N₂-Emissionen charakterisiert. Es kann angenommen werden, daß Bodennitratgehalte im Bereich von 87 mg

$\text{NO}_3\text{-N kgTS}^{-1}$ unter den gewählten Versuchsbedingungen die maximale N_2O -Freisetzung im Auflagehorizont ermöglichen. Gestützt wird diese Hypothese durch die Beobachtung zunächst steigender, nach Erreichen der genannten Konzentration jedoch verringerter N_2 -Emissionsraten. Somit ist die denitrifikative Umsetzung in der OH-Lage bis in einen Bereich von ca. $90 \text{ mg NO}_3\text{-N kgTS}^{-1}$ als nitratlimitiert zu bezeichnen. Neben der Bedeutung des Nitrat kann ein weiterer Effekt zur Erhöhung der N_2O -Freisetzung beigetragen haben. Mit zunehmenden NO_3 -Gehalten war eine verstärkte CO_2 -Freisetzung nachzuweisen, welche mit entsprechender O_2 -Respiration verbunden ist. Die Stimulierung der Denitrifikation infolge verringerter Sauerstoffgehalte wurde bereits eingehend dargestellt. Eine Inhibierung der denitrifikativen Umsetzungen bei zugleich stark erhöhten CO_2 -Freisetzungen konnte bei NO_3 -Gehalten von $162 \text{ mg NO}_3\text{-N kgTS}^{-1}$ beobachtet werden. Die Ergebnisse des in Kap. 3.2.1.2. beschriebenen, unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführten Inkubationsversuches, der sich lediglich durch eine leicht erhöhte Ausgangsnitratkonzentration ($180 \text{ mg NO}_3\text{-N kgTS}^{-1}$) zur letztgenannten Variante unterschied, unterstreichen den inhibierenden Effekt. Die N_2O -Freisetzungsraten erreichten in diesem Fall eine Größenordnung von $204 \mu\text{g kgTS}^{-1}\text{h}^{-1}$, was einer nochmals um 50% verringerten N_2O -Emissionsrate entspricht. Interessanterweise wurden in diesem Zusammenhang jedoch erhebliche N_2 -Freisetzungen gemessen ($\text{N}_2/(\text{N}_2+\text{N}_2\text{O}) = 0,66$), welche auf eine vollständige Aufzehrung des ursprünglich vorhandenen Nitrats und somit verstärkte N_2O -Reduktion zurückgeführt werden konnten. Vergleichbare Effekte wurden von ABDELMAGID & TABATABAI (1986) für einen subtropischen Boden beschrieben. Auch SCHMITT (1994) beobachtete diesen Zusammenhang in dem mit Glucose behandelten Auflagehorizont einer Fichtenfläche. Eine N-Emission in Form von NO ist in diesem Bereich nicht ausschließen. Vor dem Hintergrund der hohen NO_3 -Gehalte ist von einem gesteigerten Bedarf an leicht verfügbarer organischer Substanz auszugehen, welcher unter konstanten Bedingungen nicht gedeckt werden kann. Die Bedeutung der leicht verfügbaren C-Quelle als regulierende Größe der Denitrifikationsrate ergibt sich durch den heterotrophen Stoffwechsel zahlreicher Denitrifikanten, welche auf den organischen Kohlenstoff als Elektronendonatoren angewiesen sind (BEAUCHAMP et al. 1989). Bei hohen NO_3 -Konzentrationen kann die Denitrifikationsrate nach Angaben von OTTOW et al. (1985) als vom NO_3 -Gehalt unabhängige Größe beschrieben werden (Reaktion 0-ter Ordnung: $dc/dt_0 = -k$). Die $(\text{N}_2\text{O}+\text{N}_2)$ -Emissionsrate wird in diesem Bereich durch den Gehalt wasserlöslicher organischer Substanzen bestimmt.

Limitierende Gehalte verfügbaren Kohlenstoffs dürften auch für die Befunde der Mineralböden des Solling und des Göttinger Waldes von Bedeutung sein. Hierbei wurde keine ausgeprägte NO_3 -abhängige Stimulierung der Denitrifikation beobachtet. Eine leichte Erhöhung der N_2O -Freisetzung des Sollingbodens mit zunehmendem NO_3 -Gehalt von 18 auf $22 \mu\text{g N}_2\text{O-N kgTS}^{-1}\text{h}^{-1}$ könnte im Zusammenhang mit einer Steigerung der N_2 -Freisetzung, welche bei Bodennitratgehalten von 29 mg kgTS^{-1} wiederum verringert wird, auf das Erreichen eines Denitrifikationsmaximums hindeuten. GRANLI & BÖCKMANN (1994) geben entsprechend der Ergebnisse einer Literaturstudie einen durchschnittlichen NO_3 -Gehalt von $10\text{-}30 \text{ mg NO}_3 \text{ kg}^{-1}$ als "Schwellenwert" einer zu beobachtenden verzögerten N_2O -Reduktion mit der Folge erhöhter $\text{N}_2/\text{N}_2\text{O}$ -Verhältnisse an. Die gegenüber dem Mineralbodenhorizont des Solling ca. zehnfach höheren N_2O -Emissionsraten ($250 \mu\text{g kgTS}^{-1}\text{h}^{-1}$) des Göttinger Waldes sind sowohl auf die höheren C-Gehalte als auch auf die höheren pH-Werte zurückzuführen. Auf diesen Zusammenhang wurde bereits in Kap. 3.2.1.2. hingewiesen. Verringerte $\text{N}_2/(\text{N}_2+\text{N}_2\text{O})$ -Verhältnisse bei zunehmenden Bodennitratgehalten als Bestätigung der von verschiedenen Autoren (FIRESTONE et al. 1979, LATISSE-GRUNDMANN et al. 1988, WEIER et al. 1993) beschriebenen zunehmend unvollständigen Reduktion des N_2O zum N_2 im Bereich des Denitrifikationsmaximums zu werten, scheint aufgrund der extremen Standardabweichungen nicht angemessen. Die für die mit 4 bzw. 6 $\text{mg NO}_3\text{-N kgTS}^{-1}$ versorgten Proben ermittelten, leicht erhöhten $\text{N}_2/(\text{N}_2+\text{N}_2\text{O})$ -Verhältnisse könnten darauf zurückzuführen sein, daß diese Inkubationsansätze nach Beendigung des Versuchs kein Nitrat mehr enthielten und N_2O infolgedessen von den denitrifizierenden Mikroorganismen verstärkt als Elektronenakzeptor genutzt wurde. Vergleichbare Ergebnisse lieferten die unter anaeroben Bedingungen durchgeführten Inkubationversuche von SCHUSTER & CONRAD (1992). Eine Reduktion des N_2O zum molekularen N_2 erfolgte erst unter den Bedingungen einer nahezu vollständigen Aufzehrung des Bodennitrats.

3.3. Prozesse der N-Transformation ungestörter Bodensäulen

Die vorliegende Untersuchung ungestörter Bodensäulen stellt eine experimentelle Annäherung an die Bedingungen des Freilandes dar. Unter kontrollierten, naturnahen Randbedingungen, ermöglicht der kontinuierliche Eintrag eines ^{15}N -markierten Tracers mit der Berechnungslösung, eine Bewertung der quantitativen Bedeutung N-transformierender Prozesse. Die gewählten Versuchsbedingungen (Kap. 3.1.3.4.) entsprachen den Verhältnissen wie sie Frühjahr, bei maximaler Feuchte des Bodens und einer mittleren Temperatur von 10°C , auftreten können.

Im Vordergrund des Interesses stand die Klärung der Frage, welche Bedeutung den potentiellen, biotischen, stickstoffemittierenden Umsetzungen beizumessen ist. In diesem Zusammenhang wurde eine Differenzierung der auto- und heterotrophen Beiträge nitrifikativ sowie denitrifikativ bedingter Stickstofffreisetzungen angestrebt.

Dieser Versuchsansatz ermöglichte zudem eine Abschätzung der Transformation atmosphärisch eingetragenen Stickstoffs, wobei bodeninterne Umsetzungen durch Bilanzierung Berücksichtigung fanden.

3.3.1. Ursachen und Raten der Stickstoffemission

3.3.1.1. Voraussetzungen zur Vergleichbarkeit der ^{15}N -Tracervarianten

Wie zu erwarten, waren die Stickstoffemissionsraten, der auf einer Fläche von wenigen Quadratmetern entnommenen Bodensäulen, durch extreme Variabilität gekennzeichnet. Eine Gesamtübersicht der gasförmigen N-Freisetzungen der drei Behandlungsvarianten ($^{15}\text{N-NO}_3$, $^{15}\text{N-NH}_4$, $^{15}\text{N-Norg}$) liefert Abb. 13. Neben einer Darstellung der massenspektrometrisch ermittelten $^{15}\text{N-N}_2$ - und $^{15}\text{N-N}_2\text{O}$ -Emissionsraten, sind der Abbildung die gaschromatographisch gemessenen Gesamt- N_2O -Emissionsraten in der Folge der modifizierten ^{15}N -Tracerbehandlung zu entnehmen.

Die Variationskoeffizienten des bei 10°C freigesetzten N_2O zeigten Größenordnungen zwischen 80 und 94% ($\text{N}_2\text{O-Nges}$) bzw. 65 und 131% ($\text{N}_2\text{O-}^{15}\text{N}$), wobei maximale Werte für die $^{15}\text{Norg}$ -behandelte Variante berechnet wurden.

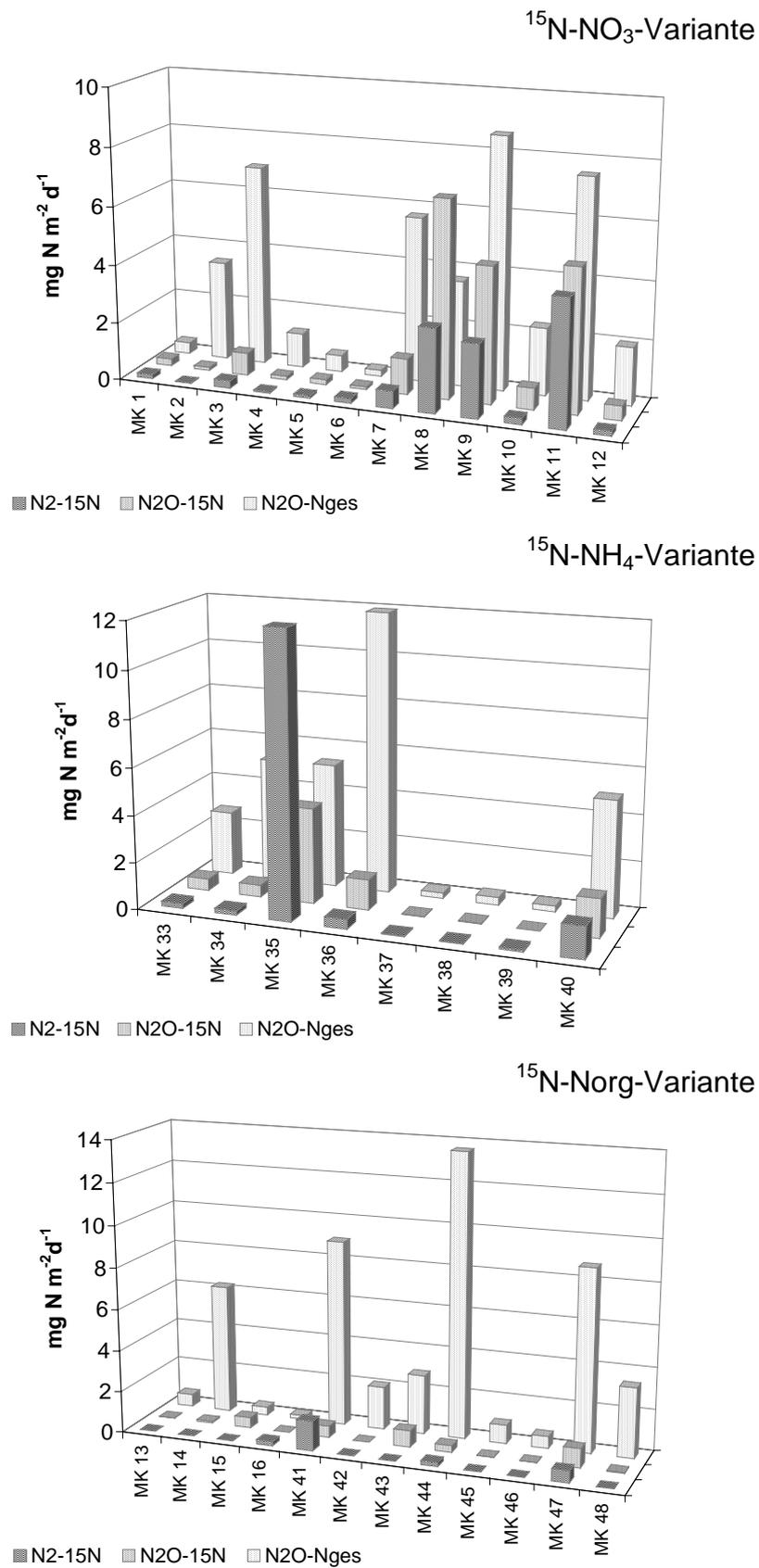


Abb. 13: ¹⁵N-N₂-, ¹⁵N-N₂O- und N₂O-Nges-Emissionsraten der untersuchten Mikrokosmen (MK) in Abhängigkeit der applizierten ¹⁵N-Tracerform (10°C)

Demgegenüber betragen die Variationskoeffizienten des emittierten N_2 nach $^{15}\text{NO}_3$ -Berechnung 152%, nach $^{15}\text{N-NH}_4$ -Markierung 233%, nach $^{15}\text{N-Norg}$ -Behandlung lag dieser Wert bei 210%. Die Größenordnung der Variationskoeffizienten steht im Einklang mit den bei verschiedenen Autoren beschriebenen Werten. Für die B2-Fläche des Solling wurden im Rahmen von Freilanduntersuchungen Variationskoeffizienten des N_2O zwischen 63 und 229% ermittelt (BORKEN 1992). In weiteren Publikationen werden Werte im Bereich von 30 bis 270% genannt (ROLSTON et al. 1979, FOLORUNSO & ROLSTON 1984, PARSONS et al. 1991) und auf die in der Regel logarithmische Verteilung der N_2O -Flüsse zurückgeführt (PARKIN 1987, GROFFMANN & TIEDJE 1989). Eine stark ausgeprägte räumliche Variabilität ist folglich auch für Distickstofffreisetzungen zu erwarten.

Da im Rahmen der Ergebnisbeschreibung sowie der Diskussion nicht auf die Emissionsraten der einzelnen Mikrokosmen eingegangen werden soll, sondern diese als Wiederholungen behandelt werden, war zunächst die Vergleichbarkeit der Berechnungsvarianten zu prüfen. In diesem Zusammenhang wurden neben den CO_2 -Emissionsraten als Maß der mikrobiellen Atmungsaktivität, die gaschromatographisch gemessene N_2O -Freisetzung als Kriterium des Denitrifikationspotentials herangezogen. Die N_2O -Freisetzung variierte in einem Bereich von 0,7 bis 49,8 $\text{kg N}_2\text{O-N ha}^{-1}\text{a}^{-1}$. Innerhalb aller Behandlungskollektive waren einzelne Bodensäulen vertreten, welche durch hohe Emissionsraten, andere, welche durch geringe N_2O -Freisetzungen charakterisiert waren. Wie Abb. 14 zu entnehmen ist, lagen die mittleren N_2O -Freisetzungsraten der ^{15}N -Tracervarianten bei 3,53 ($^{15}\text{N-NO}_3$), 3,68 ($^{15}\text{N-NH}_4$) und 4,05 $\text{mg N}_2\text{O-N m}^{-2}\text{d}^{-1}$ ($^{15}\text{N-Norg}$). Diese liegen somit im oberen Bereich der unter Freilandbedingungen in warmen, feuchten Phasen im Solling gemessenen N_2O -Flüsse (BRUMME et al. 1999).

Die CO_2 -Emissionen, als Maß der Atmungsaktivität der Bodenorganismen, waren durch weniger stark ausgeprägte, doch ebenfalls deutliche kleinräumige Heterogenität gekennzeichnet. Die mittleren täglichen Emissionsraten lagen bei 1,31 ($^{15}\text{N-NO}_3$), 1,48 ($^{15}\text{N-NH}_4$) bzw. 1,27 $\text{g CO}_2\text{-C m}^{-2}\text{d}^{-1}$ ($^{15}\text{N-Norg}$). Auf der Femelfläche des Solling, bei der infolge der fehlenden Bestockung die Wurzelrespiration von untergeordneter Bedeutung ist, konnten im Zuge von Freilandmessungen CO_2 -Freisetzungen von 3,2 $\text{g CO}_2\text{-C m}^{-2}\text{d}^{-1}$ gemessen werden (BRUMME et al. 1999). Mikrokosmen, welche durch hohe N_2O -Emissionsraten ($>4,9$ $\text{mg N}_2\text{O-N m}^{-2}\text{d}^{-1}$) gekennzeichnet waren, zeigten zugleich hohe $\text{CO}_2\text{-C}$ -Freisetzungen ($>1,0$ $\text{g CO}_2\text{-C m}^{-2}\text{d}^{-1}$), wobei umgekehrt, hohe CO_2 -Emissionen nicht zwangsläufig durch erhöhte N_2O -Freisetzungen begleitet wurden. ROBERTSON & TIEDJE (1984) konnten 65% der

räumlichen Variation der N_2O -Freisetzung durch den Wassergehalt, die NO_3 -Konzentration sowie CO_2 -Produktion im Boden eines Laubwaldes erklären. Besonders hohe N_2O -Emissionsraten waren hierbei immer mit hohen Respirationsraten verbunden. Dieser Zusammenhang wird als Hinweis auf einen infolge hoher Respiration verringerten Sauerstoffgehalt und der hieraus resultierenden Ausbildung zunehmend anaerober Bodenbedingungen gewertet. Diese indirekte Beziehung ist in zahlreichen Publikationen (KOSKINEN & KEENEY 1982, ROBERTSON & TIEDJE 1984, SWERTS et al. 1996), so auch für die Buchenfläche des Solling (BRUMME et al. 1999) beschrieben worden.

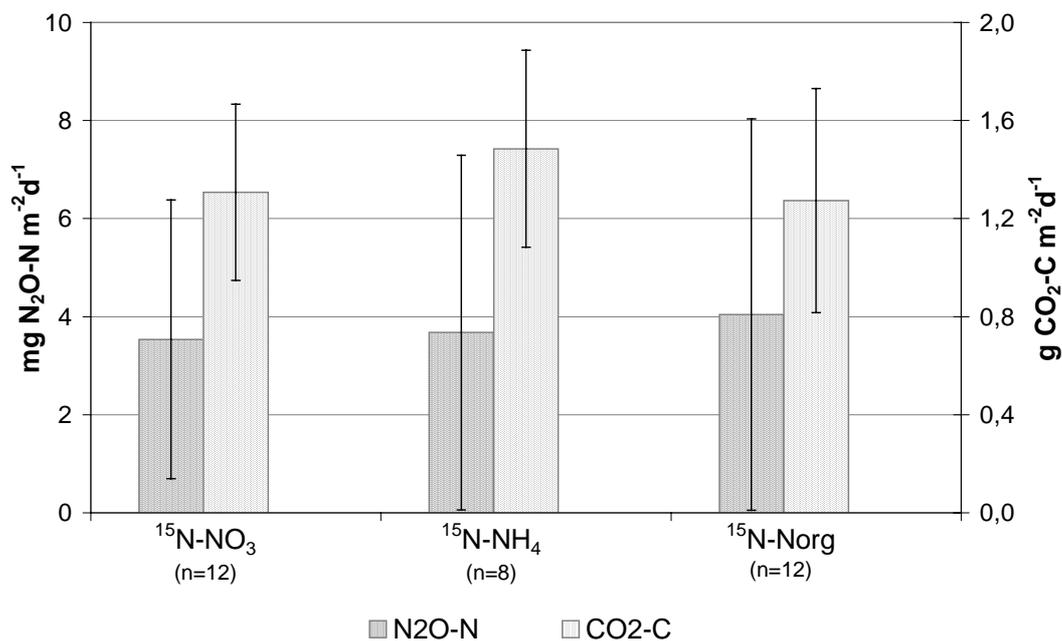


Abb. 14: N_2O -N- und CO_2 -C-Freisetzung der ^{15}N -Tracervarianten $^{15}\text{N-NO}_3$, $^{15}\text{N-NH}_4$, $^{15}\text{N-Norg}$ (Mittelwerte und Standardabweichungen)

Die gaschromatographisch ermittelte N_2O -Freisetzung entspricht der Summe der N_2O -Emissionen, welche das Produkt sowohl biotischer als auch abiotischer Prozesse sein können. Als bedeutende mikrobielle Umsetzungen sind die Nitrifikation und Denitrifikation zu nennen. Des Weiteren kann die dissimilatorische wie auch assimilatorische Nitratreduktion mit einer N_2O -Freisetzung verbunden sein. Die abiotische N_2O -Produktion wird primär der Chemodenitrifikation zugeschrieben. Eine eingehende Darstellung der relevanten Bildungsprozesse des Distickstoffoxids ist Kap. 1.2. zu entnehmen.

Die vergleichbaren Größenordnungen der Emissionsraten der Tracervarianten bildeten die Grundlage, um neben den relativen $^{15}\text{N-N}_2\text{O}$ -Freisetzungsraten die mittleren, absoluten $^{15}\text{N-N}_2\text{O}$ Raten nach der modifizierten ^{15}N -Markierung vergleichen und bewerten zu können.

Diese Voraussetzung war hier gegeben. Statisch absicherbare Unterschiede der Behandlungsvarianten waren auf einem Signifikanzniveau von 0,05 nicht nachweisbar (t-Test).

3.3.1.2. ^{15}N - N_2O -Emissionsraten

Während die N_2O -Nges-Freisetzungsraten, wie in Abb. 14 dargestellt, für die einzelnen Berechnungsvarianten vergleichbare Größenordnungen aufwiesen, wurden die relativen Anteile der ^{15}N - N_2O -Fraktion, nach ^{15}N -Markierung der verschiedenen Stickstoffkomponenten in der Berechnungslösung, deutlich verändert (Abb. 15). (Die mit * gekennzeichneten Mikrokosmen wurden nicht in die Kalkulation einbezogen, da die Emissionsraten, wie die spätere Segmentierung der Bodensäulen ergab, durch Lumbricidenvorkommen beeinflusst waren.)

Im Fall der Nitratmarkierung entsprach der denitrifikativ gebildete Anteil der N_2O -Emission $32,9 \pm 21,5\%$. Die mittlere ^{15}N - N_2O -Freisetzung nach Ammoniummarkierung lag bei $14,7 \pm 9,8\%$, eine ^{15}N -Markierung der organischen Stickstofffraktion führte zu einer Verringerung ^{15}N - N_2O -Emission auf $6,6 \pm 5,7\%$ der Gesamt- N_2O -Emission. Unter der Annahme einer Beteiligung nitrifikativ bedingter N_2O -Freisetzungen, hätte der ^{15}N -markierte N_2O -Anteil nach ^{15}N -Norg- und/oder ^{15}N - NH_4 -Berechnung höhere Werte annehmen müssen. Die Hintergründe dieses Befundes sollen im folgenden eingehend diskutiert werden:

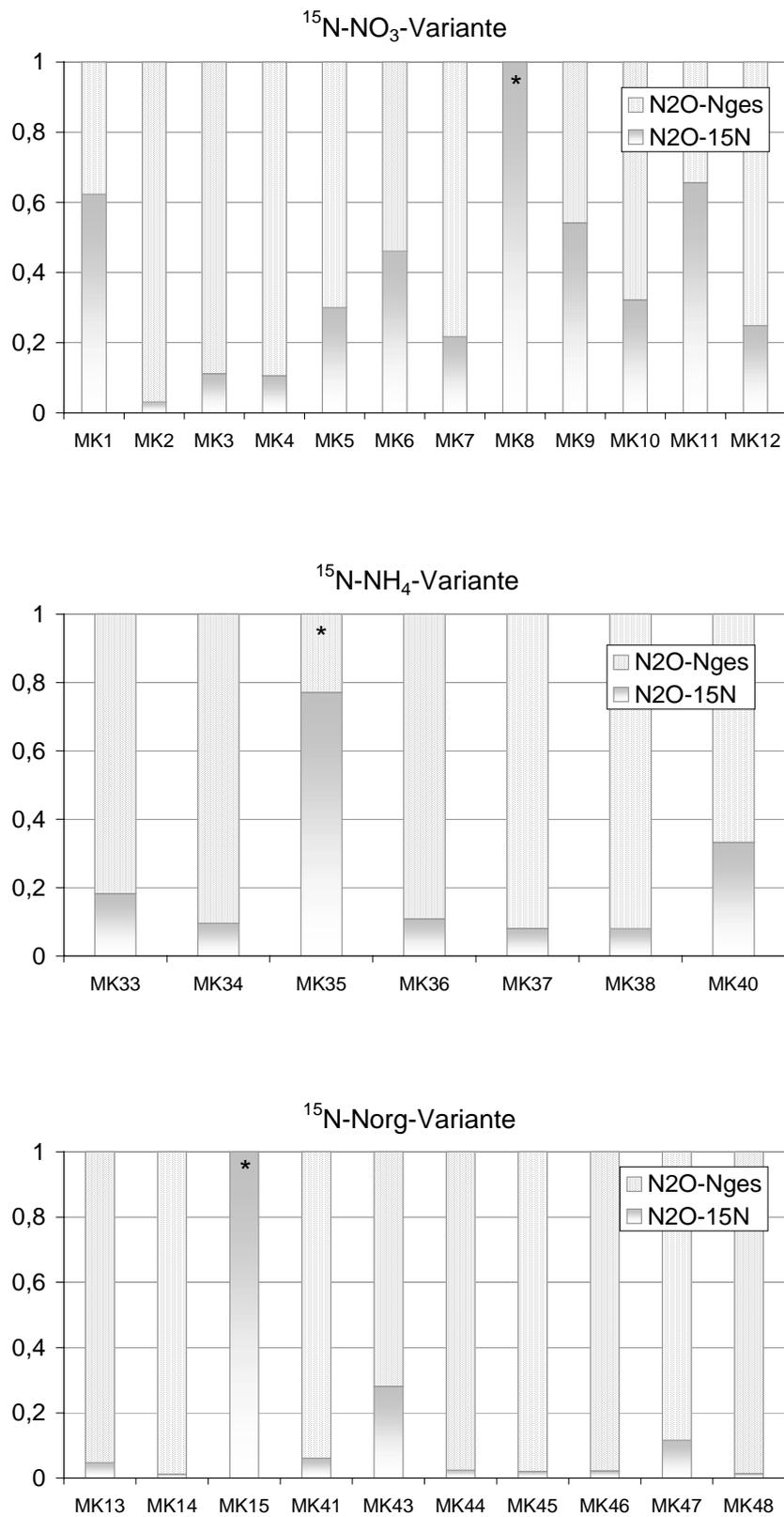
Nach einer $^{15}\text{NO}_3$ -Markierung des Bodens kann die massenspektrometrisch ermittelte N_2O -Freisetzung ausschließlich auf eine denitrifikative Umsetzung zurückgeführt werden. Hierbei muß die ^{15}N -Häufigkeit des emittierten N_2O jener des zugrundeliegenden NO_3 -Pools entsprechen, während möglicherweise simultan emittiertes, nitrifikativ gebildetes N_2O die natürliche ^{15}N -Häufigkeit aufweist. Somit können 33% des gebildeten N_2O eindeutig dem Prozeß der Denitrifikation zugeschrieben werden.

Der nicht aus der Denitrifikation stammende N_2O -Anteil entspricht 2/3 der Gesamt- N_2O -Emission und ist damit sehr hoch. Die sich ergebende Differenz der gaschromatographisch (N_2O -Nges) und massenspektrometrisch (N_2O - ^{15}N) ermittelten N_2O -Freisetzungsraten könnten somit dem Beitrag weiterer biotischer, sowie möglicherweise abiotischer N_2O -bildender Prozesse zuzuschreiben sein. Die am selben Standort unter Freilandbedingungen nach ^{15}N -Markierung ermittelten N_2O -Freisetzungsraten gaben Anlaß zu der Hypothese, daß ein hoher Anteil des emittierten Distickstoffoxid auf die Ausgasung von im Winter gebildetem N_2O zurückzuführen ist (Brumme pers. Mitteilung).

Nach einer ^{15}N -Markierung des NH_4 -Pools kann die Nitrifikation zu einer ^{15}N -Anreicherung des NO_3 -Pools führen. Dies hat zur Folge, daß ^{15}N - N_2O aus zwei Quellen unterschiedlicher Anreicherung emittiert werden kann. Molekularer Stickstoff hingegen wird ausschließlich im Zuge der Denitrifikation freigesetzt. Da die ^{15}N - NH_4 -beregneten Varianten keine erhöhten ^{15}N - N_2O -Freisetzungsraten gegenüber den ^{15}N - NO_3 -behandelten Bodensäulen zeigten, lieferten die Ergebnisse des Versuchsansatzes keinen schlüssigen Hinweis auf eine nitrifikativ bedingte N_2O -Bildung. Die Verringerung der ^{15}N - N_2O -Emissionsrate auf nur 15% der Gesamt- N_2O -Freisetzung läßt den Schluß zu, daß die nach ^{15}N - NH_4 Markierung grundsätzlich favorisierte autotrophe Nitrifikation am untersuchten Standort bedeutungslos ist. Dieser Befund wird durch die Ergebnisse einer Untersuchung zum Vorkommen verschiedener Nitrifikanten am Standort des Solling bestätigt. LANG (1986) konnte hierbei nachweisen, daß in der podsoligen Braunerde keine autotrophen Nitrifikanten existieren. Für Böden, welche pH-Werte von <5 aufweisen - im Solling liegt der pH(KCl)-Wert der Auflage bei 2,8, jener des Mineralbodens (0-20cm) bei 3,7-4,2 (pH(H_2O)) - wird die chemoautotrophe Nitrifikation als vernachlässigbar beschrieben (ALEXANDER 1977). Der Nachweis einer ^{15}N - N_2 -Emission nach ^{15}N - NH_4 -Behandlung ist jedoch als gesicherter Hinweis einer denitrifikativen Umsetzung zu bewerten. Es kann davon ausgegangen werden, daß eine biologische Oxidation des ^{15}N -markierten Ammoniums zu Nitrat erfolgt sein muß, welches anschließend im Zuge der Denitrifikation zu N_2O bzw. N_2 reduziert wurde.

Nach ^{15}N -Norg-Markierung wurde die Rate des detektierbaren ^{15}N - N_2O nochmals deutlich gegenüber jener nach ^{15}N - NH_4 -Markierung verringert. Auffällig war jedoch, daß für 4 der 12 untersuchten Bodensäulen ^{15}N - N_2 -Freisetzungen registriert wurden. Auch in diesem Fall muß die Mineralisierung der ^{15}N -markierten organischen Substanz und infolgedessen ^{15}N -Anreicherung des NO_3 -Pools vorausgesetzt werden. Wie LANG (1986) zeigen konnte, ist die im Solling nachzuweisende Nitrifikation in erster Linie heterotrophen Keimen zuzuschreiben, deren Energie-Haushalt aus der Veratmung organischer Substanz gespeist wird. Veränderte Ammoniumkonzentrationen blieben bei diesen Untersuchungen ohne Auswirkung auf die Nitrifikationsleistung, autotrophe Nitrifikation wurde infolgedessen ausgeschlossen.

Generell sind heterotrophe Nitrifizierer in der Lage Nitrat sowohl aus organischen wie auch anorganischen Quellen freizusetzen (PAUL & CLARK 1996). Simultane denitrifikativ wie auch nitrifikativ bedingte N_2O -Freisetzungen wurden von STEVENS et al. (1997) durch die Koexistenz aerober und anaerober Mikrohabitate innerhalb eines Bodenaggregates begründet.

Relative Anteile der $^{15}\text{N-N}_2\text{O}$ -Emission an der $\text{N}_2\text{O-N}_{\text{ges}}$ -EmissionAbb. 15: Relative Anteile des $^{15}\text{N-N}_2\text{O}$ an der Gesamt- N_2O -Emission der Tracervarianten

Zudem sind einzelne Bakterienstämme, wie beispielsweise die obligat lithotrophen Nitrifikanten *Nitrosomonas eutropha* und *Nitrosomonas europaea* befähigt, zeitgleich nitrifikative wie auch denitrifikative Umsetzungen zu bewerkstelligen (BOCK et al. 1995).

Da die Betrachtung der ^{15}N - N_2O -Emissionsraten und deren Vergleich mit den Gesamt- N_2O -Emissionsraten der Tracervarianten keine eindeutigen Rückschlüsse auf die Beteiligung der zugrundeliegenden Prozesse ermöglicht, seien im folgenden zwei Aspekte genannt, welche an anderer Stelle zur Klärung der Zusammenhänge herangezogen sollen:

Die Effekte ^{15}N -verdünnender N-Transformationen spiegeln sich in den vergleichsweise geringen ^{15}N -Anreicherungen des emittierten Stickstoffs gegenüber den mit der Kronentraufe applizierten ^{15}N - NO_3 -Häufigkeiten wieder. Wie in Kap. 2.3.2. beschrieben, entsprechen die ^{15}N -Anreicherungen der freigesetzten Gase denen des zugrundeliegenden emittierenden N-Pools. Daher ermöglicht diese Größe eine Aussage darüber, ob den innerhalb eines Systems freigesetzten Stickstoffgasen N_2 und N_2O ein gemeinsamer oder variabler Bildungspool zugrunde gelegen haben muß (Kap. 3.3.1.4.).

Räumlich variierende Raten der Stickstofftransformation führen zu einer ausgeprägten Heterogenität der ^{15}N -Verteilung im Boden. Hierbei können insbesondere auch vertikale Gradienten, wie beispielsweise mit die Bodentiefe verringerte ^{15}N - NO_3 -Gehalte, auftreten. Die Bedeutung der regulierenden Parameter der N-Emission wird in Kap. 3.3.1.5. aufgegriffen.

3.3.1.3. ^{15}N - N_2 -Emissionsraten

Für alle Behandlungsvarianten konnten N_2 -Freisetzungen nachgewiesen werden. Nach ^{15}N - NO_3 -Markierung der Bodensäulen lag die gemessene N_2 -Emissionsrate bei $0,2 \text{ mgN m}^{-2}\text{d}^{-1}$ (Tab. 16). Die Berechnung des $\text{N}_2/(\text{N}_2+\text{N}_2\text{O})$ -Verhältnisses, welches zur Charakterisierung der Vollständigkeit reduktiver Umsetzungen des Distickstoffoxid herangezogen werden kann, lieferte, bei ausschließlicher Berücksichtigung des ^{15}N -markierten N_2O , einen Wert von 0,24. Diese Größenordnung macht deutlich, daß nur ein geringer Anteil des denitrifikativ gebildeten N_2O zum Denitrifikationsendprodukt N_2 umgesetzt wird. Angesichts der niedrigen pH-Werte des untersuchten Standortes verwundert dieser Befund nicht. NÖMMIK konnte diesen Zusammenhang bereits 1956 beobachten. Im 'Headspace' von Bodensäulen, welche pH-Werte von 3,8 bis 5,0 aufwiesen, bildete N_2O die einzige bzw. dominierende gasförmige N-Fraktion.

Die im Rahmen der vorliegenden Untersuchung ermittelte Beziehung bestätigt Ergebnisse, welche an Bodenproben eines vergleichbaren Standortes von BORMANN (1993) erhoben wurden. Hierbei ergaben sich für die B1-Fläche des Solling $N_2/(N_2+N_2O)$ -Verhältnisse von 0,26. Nach Angaben von SICH konnten für den Auflagehorizont maximale $N_2/N_2O(!)$ -Verhältnisse von 0,7 gemessen werden (pers. Mitteilung).

Tab. 16: N-Freisetzungsraten und $N_2/(N_2+N_2O)$ -Verhältnisse der ^{15}N -Tracervarianten (Median und mittlere absolute Abweichung)

	^{15}N -Tracervariante		
	^{15}N -NO ₃ (n=12)	^{15}N -NH ₄ (n=8)	^{15}N -Norg (n=12)
	mgN m ⁻² d ⁻¹		
N ₂ O-Nges	2,88 (2,44)	3,87 (2,99)	2,46 (3,57)
N ₂ O- ^{15}N	0,62 (1,87)	0,50 (1,00)	0,08 (0,29)
N ₂ - ^{15}N	0,20 (1,15)	0,19 (2,64)	0,00 (0,27)
$N_2/(N_2+N_2O-^{15}N)$	0,24 (0,09)	0,27 (0,22)	0,00 (0,24)

Nach ^{15}N -NH₄-Markierung der untersuchten Mikrokosmen wurde der Anteil des N₂ unwesentlich verändert. Die ^{15}N -Markierung der Norg-Fraktion hatte zur Folge, daß an lediglich 4 der 12 untersuchten Bodensäulen N₂-Emissionen gemessen wurden. Infolgedessen wurde das $N_2/(N_2+N_2O-^{15}N)$ -Verhältnis deutlich verringert, obwohl die ausschließliche Berücksichtigung der N₂-emittierenden Mikrokosmen wiederum einen Wert von 0,2 lieferte (Daten hier nicht aufgeführt). Somit wurde der relative Anteil des emittierten N₂ nur unwesentlich durch den modifizierten ^{15}N -Eintrag beeinflusst.

Für die Interpretation der zu berechnenden $N_2/(N_2+N_2O)$ -Verhältnisse muß große Sorgfalt auf die zugrunde gelegte N₂O-Fraktion gelegt werden. Im Rahmen der vorliegenden Prozeßuntersuchungen wird der Anteil des N₂ an der Summe der $^{15}N_2$ - und ^{15}N -N₂O-Emission beschrieben, die Gesamt-N₂O-Emission bleibt unberücksichtigt. Unabhängig von der Höhe der Emissionsraten ermöglicht ein Vergleich dieser Größe eine direkte Aussage zur quantitativen Umsetzung des ^{15}N -markierten N₂O. Da der N₂-Anteil, wie beschrieben, annähernd unverändert blieb, kann angenommen werden, daß die N₂O-Bildung der ^{15}N -NO₃- wie auch ^{15}N -NH₄-Variante denitrifikativ erfolgte. Nitrifikativ freigesetztes N₂O hätte, infolge der notwendigen Diffusion in die potentiell denitrifizierenden anaeroben Bereiche, zu einem veränderten N₂-Anteil führen können. Generell setzt der Nachweis von ^{15}N -N₂-Emissionen im

Fall der $^{15}\text{N-NH}_4$ - und $^{15}\text{N-Norg}$ berechneten Bodensäulen nitrifikative Umsetzungen voraus, da molekularer Stickstoff ausschließlich im Zuge der Denitrifikation gebildet wird. Hierbei kann N_2 durch die mikrobielle Oxidation von Hydroxylamin oder die chemische Umwandlung von Nitroxyl entstehen (PAPEN & RENNENBERG 1990). Bei geringen Sauerstoffgehalten können $>2,5\%$ N_2O als Nebenprodukt der Reaktion entstehen. Unter aeroben Nitrifikationsbedingungen liegt der Anteil bei etwa 1% (HAIDER 1996). Quantitativ scheint dieser Prozeß für den untersuchten Boden von untergeordneter Bedeutung zu sein, da eine simultan zur Denitrifikation erfolgende Nitrifikation zu einer Erhöhung der $^{15}\text{N-N}_2\text{O}$ -Emissionsrate und infolgedessen verringerten $\text{N}_2/(\text{N}_2+\text{N}_2\text{O})$ -Verhältnissen hätte führen müssen.

Es werden demnach im Buchenbestand des Solling (B2) ca. 25% des denitrifikativ freigesetzten N_2O zum Denitrifikationsendprodukt N_2 umgesetzt. Das Verhältnis des N_2 zum N_2O wird wesentlich durch den pH-Wert des Bodens beeinflusst. Mit verringertem pH-Wert erfolgt eine zunehmend unvollständige Reduktion des N_2O , da die N_2O -Reduktase sehr empfindlich gegenüber sauren Bodenbedingungen reagiert. Nach Untersuchungen von WEIER & GILLIAM (1986) wurde das Verhältnis des emittierten N_2O zum NO_3 durch Erhöhung des pH-Wertes von 4,5 auf $>5,8$ ca. versechsfacht. Durch anaerobe Inkubation von 17 verschiedenen amerikanischen Böden konnten BUFORD & BREMNER (1975) mit zunehmendem pH-Wert (5,8 bis 7,8) eine Verringerung des $\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$ -Verhältnisses von 1,4 auf 0,4 beobachten. Infolgedessen verwundert es nicht, daß CHO & SAKDINAN (1978) nach Kalkung den positiven Effekt auf die Reduktion des N_2O zum N_2 nachweisen konnten. Die Bedeutung des pH-Wertes steigt unter der Bedingung hoher Bodennitratkonzentrationen (FIRESTONE et al. 1980). Demgegenüber konnten BLACKMER & BREMNER (1978) einen hemmenden Einfluß hoher NO_3 -Konzentrationen auf die Reduktion des N_2O zum N_2 nachweisen. Hierbei wurde eine zunehmende Hemmung mit verringertem pH-Wert bei gleichem NO_3 -Gehalt registriert. Die Autoren ermittelten in Abhängigkeit der NO_3 -Konzentrationen einen N_2O -Anteil an der Gesamtdenitrifikationsrate von bis zu 99%. Untersuchungen eines stark sauren Fichtenbestandes im Höglwald führten zu dem Schluß, daß der N_2O -Anteil bei ca. 31% lag (PAPKE-ROTHKAMP 1994). Die für den Solling nachgewiesenen $\text{N}_2/(\text{N}_2+^{15}\text{N-N}_2\text{O})$ -Verhältnisse müssen vor dem Hintergrund der in der Literatur beschriebenen Daten als vergleichsweise gering bewertet werden.

3.3.1.4. ^{15}N -Anreicherung emittierender N-Quellen

Der Vergleich der ^{15}N -Häufigkeiten der innerhalb eines Systems emittierten N-Gase ermöglicht eine Aussage darüber, ob den freigesetzten N-Gasen eine gemeinsame oder variable N-Quelle zugrunde gelegen haben muß. Wie in Kap. 2.3.2. beschrieben, basiert die Ermittlung der $^{15}\text{N}_2$ - und $^{15}\text{N}_2\text{O}$ -Emissionsraten auf der Kalkulation der ^{15}N -Anreicherung des emittierenden N-Pools. Die Einbeziehung der aktuellen, meßbaren ^{15}N -Häufigkeit des extrahierbaren $\text{NO}_3\text{-N}$ bzw. $\text{NH}_4\text{-N}$, wie häufig durchgeführt, konnte erst nach Beendigung der Versuchs erfolgen, da die zwischenzeitliche Beprobung der Bodenfestphase eine Störung des Mikrokosmensystems zur Folge gehabt hätte. Die ^{15}N -Anreicherung der untersuchten Stickstoffgase war deutlich gegenüber der ^{15}N -Häufigkeit der markierten N-Komponenten in der Berechnungslösung verringert (Tab. 17). Nach Herstellerangaben lagen die ^{15}N -Anreicherungen der verwendeten NH_4NO_3 -Salze bzw. des Algenlysats bei 95 bis 99 Atom % ^{15}N .

Im Denitrifikationsgas der $^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ -beregneten Varianten wurden maximale ^{15}N -Anreicherungen von 50 Atom % gemessen. Die geringsten Anreicherungen lagen im Bereich von 7 Atom % ^{15}N . Diese Schwankungen müssen auf die unterschiedliche Netto-Mineralisierung sowie die heterogene ^{15}N -Verteilung im Boden der einzelnen Säulen zurückgeführt werden. Die weitgehende Übereinstimmung der im N_2 und N_2O ermittelten ^{15}N -Häufigkeiten legten den Schluß nahe, daß die Entstehung beider Gase auf einen gemeinsamen $^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ -Pool zuzuführen war.

Etwas schwieriger stellten sich die Verhältnisse nach NH_4 - bzw. Norg-Markierung dar. Die an den einzelnen Mikrokosmen untersuchten N-Gase waren durch zum Teil sehr hohe Differenzen der ^{15}N -Anreicherungen gekennzeichnet. Ein Trend wurde in diesem Zusammenhang nicht ersichtlich, d. h. die ^{15}N -Anreicherung der N-Quelle des emittierten N_2 nahm im Vergleich zu jener des freigesetzten N_2O sowohl höhere, vergleichbare wie auch geringere Größenordnungen an. Nach einer ^{15}N -Markierung des NH_4 bzw. Norg, kann infolge nitrifikativer Umsetzungen eine ^{15}N -Anreicherung des NO_3 -Pools erfolgen. Unter der Voraussetzung, daß emittiertes N_2O sowohl nitrifikativ als auch denitrifikativ gebildet wird, kann die ^{15}N -Verteilung im Mischgas nicht binominal sein, da verschiedene emittierende Quellen unterschiedlicher ^{15}N -Anreicherung zugrunde liegen. Die Untersuchung der ^{15}N -Häufigkeit im N_2O kann infolgedessen nicht herangezogen werden, um die simultan ablaufenden Prozesse der Nitrifikation und Denitrifikation eindeutig zu differenzieren

(STEVENS et al. 1997). Vielmehr ist eine klare Unterscheidung zur Beteiligung der N₂O-freisetzenden Prozesse nur durch die mehrfache Untersuchung und den Vergleich der ¹⁵N-N₂O-, ¹⁵N-NO₃- und ¹⁵N-NH₄-Fraktion zu erreichen.

Tab. 17: ¹⁵N-Anreicherungen des emittierenden N-Pools der ¹⁵N-Tracervarianten, berechnet nach Gl. 8 (Mittelwerte und Standardabweichungen)

¹⁵ N-NO ₃ -Variante			¹⁵ N-NH ₄ -Variante			¹⁵ N-Norg-Variante		
MK	x _D		MK	x _D		MK	x _D	
	N ₂	N ₂ O		N ₂	N ₂ O		N ₂	N ₂ O
— At.% ¹⁵ N —			— At.% ¹⁵ N —			— At.% ¹⁵ N —		
1	13,7 (1,2)	13,5 (3,4)	33	7,4 (3,7)	9,74*	13	< NG	45,8*
2	36,0 (9,3)	37,5 (5,7)	34	14,1*	2,3*	14	< NG	11,9*
3	27,4 (5,6)	31,3 (6,7)	35	5,5 (1,4)	6,7 (1,6)	15	< NG	2,9*
4	23,0 (5,4)	20,7 (9,5)	36	11,4 (2,3)	10,2 (0,9)	16	2,53*	< NG
5	25,1 (2,5)	24,6 (6,8)	37	4,6*	22,6 (20,3)	41	9,2 (8,2)	4,3 (0,5)
6	50,0 (2,0)	49,0 (2,1)	38	10,4*	33,4 (9,5)	42	< NG	< NG
7	7,7 (3,9)	6,9 (4,8)	39	6,6 (3,8)	< NG	43	< NG	2,6*
8	8,8 (1,7)	9,3 (0,3)	40	11,6 (1,1)	14,9 (2,2)	44	9,0 (1,0)	7,8 (3,0)
9	21,1 (5,4)	19,7 (1,1)				45	< NG	38,7*
10	13,9*	14,4 (4,2)				46	< NG	22,9*
11	10,3 (1,5)	11,4 (0,2)				47	1,1*	5,1 (0,8)
12	17,3 (0,2)	17,6 (9,3)				48	< NG	39,8*

< NG Meßwert unterhalb der Nachweisgrenze

* einzelner Meßwert

Im Rahmen der Untersuchung ¹⁵N-markierter N-Gase wird generell eine Homogenität des emittierenden N-Pools vorausgesetzt. Inwieweit diese Annahme Bestand hat, und ob konsequenterweise die Anreicherung des denitrifikativ gebildeten N₂ und N₂O identisch sein müßte, wurde heftig diskutiert. Das Vorhandensein eines homogenen N-Pools in einem mit ¹⁵N gedüngten Boden, hätte eine gleichmäßige Verdünnung mit bodenbürtigem Stickstoff zur Voraussetzung. Unter Freilandbedingungen wird dies zweifelsohne nicht immer der Fall sein. Die boden- und düngerbürtigen NO₃-Gehalte sowie weitere Faktoren, welche die Rate der N-Transformation bestimmen, können insbesondere in Waldökosystemen, starker räumlicher Variabilität unterworfen sein. Wie ARAH (1997) durch Simulation und 'Headspace'-Messungen nachweisen konnte, ist nach Zusatz eines ¹⁵N-markierten Tracers in Form von NO₃ oder NH₄ eine zunehmende Heterogenität der emittierenden N-Pools zu erwarten. Sofern gasförmige Denitrifikationsprodukte aus N-Quellen unterschiedlicher ¹⁵N-Anreicherung freigesetzt werden, kann die Vernachlässigung der Stickstoffemission, welche aus der Reduktion nicht ¹⁵N-markierten Nitrats stammt, zu einer erheblichen Minderbestimmung der

Denitrifikationsrate führen (FOCHT 1985). BOAST et al. (1988) konnten theoretisch nachweisen, daß der bei isotopischer Heterogenität des Bodennitrats verursachte Fehler bei der Ermittlung der (N_2+N_2O)-Freisetzung nach MULVANEY (1984) zu einer Überschätzung der ^{15}N -Anreicherung des emittierenden NO_3 -Pools (x_D) und infolgedessen Unterschätzung der denitrifikativen (N_2+N_2O)-Emissionsrate führt. WELL (1993) vermutet, daß der gleiche Fehler für Methode der ^{15}N -Online-Equilibrierung zu erwarten ist.

Sowohl nach NO_3 - als auch NH_4 -Markierung konnten MULVANEY et al. (1984) eine gegenüber N_2 signifikant erhöhte ^{15}N -Anreicherung des N_2O beobachten. Als Ursache wird in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß die beiden Gase zwar zeitgleich emittiert, möglicherweise jedoch nicht gleichzeitig gebildet wurden. Zu verschiedenen Zeitpunkten könnte eine unterschiedliche Anreicherung der emittierenden N-Pools vorgelegen haben. Ein weiteres Problem stellt die massenspektrometrische Analytik eines (N_2+N_2O)-Gasgemisches dar, sobald die ^{15}N -Anreicherung der Einzelkomponenten nicht identisch sind. Eine Bestimmung der ^{15}N -Häufigkeit in der Summe der Gase nach einer Reduktion des N_2O zum N_2 über Kupfer ist unter dieser Voraussetzung nicht möglich, vielmehr muß eine separate Untersuchung der einzelnen Gase erfolgen (MULVANEY & KURTZ 1984). Im Rahmen von Vergleichsmessungen der C_2H_2 -Inhibierungstechnik und ^{15}N -Tracermethode konnten MOSIER et al. (1985) nach $^{15}NH_4$ -Markierung keine Unterschiede der ^{15}N -Anreicherungen im untersuchten N_2 und N_2O nachweisen und sahen infolgedessen keine Notwendigkeit einer getrennten Erfassung der Gase. STEVENS et al. (1997) zeigten durch Hemmung der nitrifikativen Umsetzungen mittels C_2H_2 , daß die denitrifikative N_2O -Bildung nach Applikation von ^{15}N -markiertem NO_3 auf einen einzelnen, homogenen ^{15}N -Pool zurückzuführen war. Die Uniformität eines nitrifizierenden N-Pools ist bislang nicht geprüft worden, da praktikable Untersuchungsmethoden fehlen.

Neben der Homogenität des emittierenden N-Pools, stellt die vernachlässigbare Isotopendiskriminierung im Zuge denitrifikativer und nitrifikativer Umsetzungen eine weitere Voraussetzung bei der Kalkulation massenspektrometrisch ermittelter N-Emissionen dar. Defakto erfolgt eine ^{15}N -Diskriminierung, welche jedoch vor dem Hintergrund einer Applikation hochangereicherter ^{15}N -Markersubstanzen als unbedeutend beschrieben wird (ARAH 1997). Unter der Bedingung hoher Mineralisationsraten und der hieraus resultierenden starken Verdünnung des zugeführten ^{15}N , könnte das dargestellte Phänomen für einige Bodensäulen durchaus von Bedeutung gewesen sein, wobei der Einfluß nicht quantifizierbar ist.

Die ermittelte variierende ^{15}N -Anreicherung der freigesetzten Stickstoffgase nach $^{15}\text{N-NH}_4$ und $^{15}\text{N-Norg}$ -Markierung, kann Ausdruck einer unterschiedlichen emittierenden N-Quelle sein. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß für 4 der mit $^{15}\text{NH}_4$ -berechneten Bodensäulen (MK 33, MK 35, MK 36, MK 40) vergleichbare ^{15}N -Häufigkeiten des N_2O und N_2 nachgewiesen wurden. Dieser Befund könnte, wie für die $^{15}\text{N-NO}_3$ -Varianten beschrieben, ebenfalls auf rein denitrifikativ bedingte Freisetzungen zurückzuführen sein. Dies wiederum würde bedeuten, daß nitrifikative Umsetzungen des ^{15}N stattgefunden haben müssen. Da N_2O kein obligates Zwischenprodukt sondern ein Nebenprodukt der Nitrifikation darstellt - es wird in Abhängigkeit der steuernden Parameter in unterschiedlichem Umfang freisetzt - könnte die Freisetzungsraten sehr gering gewesen sein bzw. unterhalb der Nachweisgrenze gelegen haben. Auf der anderen Seite können hohe Mineralisationsraten zu einer starken Verdünnung des applizierten ^{15}N geführt haben, welche den massenspektrometrischen Nachweis des $^{15}\text{N-N}_2\text{O}$ erschwert. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß die gemessenen N_2 -Freisetzungen zum Teil im Bereich der methodenbedingten Nachweisgrenze lagen. Infolgedessen könnten die angegebenen Freisetzungsraten mit deutlichen Fehlern behaftet sein.

3.3.1.5. Bedeutung steuernder Parameter der Stickstoffemission

Um zu klären, ob die unterschiedlichen ^{15}N -Emissionsraten der Tracervarianten durch variierende Ausgangsvoraussetzungen hinsichtlich der wesentlichen Steuerungsparameter nitrifikativer und denitrifikativer Umsetzungen begründet sein könnten, wurden diese einer vergleichenden Betrachtung unterzogen (Tab. 18). Die Rate der N_2O -Emission unterliegt, wie vielfach beschrieben, dem Einfluß des Sauerstoffgehaltes bzw. der Bodenwassergehalte, der NO_3^- - und NH_4^- -Konzentration, der C-Verfügbarkeit, sowie weiterhin der Temperatur, Bodentextur und der pH-Werte des Bodens (PARTON et al. 1996).

Auffallende Differenzen ergaben sich durch den Vergleich der nach Versuchsende extrahierbaren ^{15}N -Ammoniumgehalte der ^{15}N -Tracervarianten, wobei die Unterschiede nicht statistisch abzusichern waren. Die nach $^{15}\text{N-NH}_4$ - und $^{15}\text{N-Norg}$ -Behandlung erhöhten Gehalte sind auf die austauschbare Festlegung des applizierten bzw. mineralisierten Ammoniums zurückzuführen. NH_4 wird als regulierender Parameter der Nitrifikation beschrieben, wobei steigende Ammoniumkonzentrationen die Höhe nitrifikativer Umsetzungen fördern (YOSHIDA & ALEXANDER 1970, MOSIER et al. 1983, ROBERTSON 1989). Die Akkumulation des NH_4

hingegen konnte an einem vergleichbaren Standort der Sollingfläche auf eine gehemmte Nitrifikation zurückgeführt werden (BEESE 1986). Für die $^{15}\text{N-NH}_4$ berechnete Variante bleibt festzuhalten, daß denitrifikative Umsetzungen, trotz der Anhäufung des NH_4 in austauschbarer Form, aufgrund der zur $^{15}\text{N-NO}_3$ -Variante vergleichbaren $^{15}\text{N-NO}_3$ -Gehalte in vollem Umfang hätten erfaßbar sein müssen. Hier deuten sich methodische Probleme an, welche in Kap. 3.3.1.6. eingehende Berücksichtigung erfahren.

Tab. 18: Regulierende Parameter der N-Emission der ^{15}N -Tracervarianten (Mittelwerte und Standardabweichungen)

Parameter	Bodentiefe	^{15}N -Tracervariante		
		$^{15}\text{N-NO}_3$	$^{15}\text{N-NH}_4$	$^{15}\text{N-Norg}$
$^{15}\text{N-NO}_3$ (mg kgTS ⁻¹)	OF	1,09 (0,93)	0,91 (1,29)	0,97 (0,32)
	OH	0,99 (0,88)	1,07 (0,76)	0,42 (0,03)
	0-5 cm	0,21 (0,09)	0,22 (0,11)	0,08 (0,06)
$^{15}\text{N-NH}_4$ (mg kgTS ⁻¹)	OF	0,56 (0,62)	1,49 (1,31)	1,65 (1,62)
	OH	0,18 (0,15)	1,21 (0,89)	1,49 (1,43)
	0-5 cm	0,10 (0,11)	0,46 (0,58)	0,21 (0,16)
pH(H ₂ O)	OH	3,27 (0,16)	3,24 (0,19)	3,31 (0,18)
	0-5 cm	3,60 (0,09)	3,60 (0,16)	3,55 (0,14)
	5-10 cm	3,77 (0,13)	3,82 (0,15)	3,73 (0,17)
	>10 cm	4,00 (0,13)	3,94 (0,17)	3,90 (0,23)
WFPS (%)	0-5 cm	44,64 (8,84)	41,12 (10,22)	29,41 (10,09)
	5-10 cm	57,91 (2,12)	59,10 (3,67)	57,31 (4,69)
	>10 cm	58,89 (9,76)	58,47 (10,82)	58,95 (8,22)
CO ₂ -C (g m ⁻² d ⁻¹)		1,11 (0,34)	1,48 (0,36)	1,02 (0,42)

Ein Vergleich der nach Versuchsende für die einzelnen Tiefenstufen untersuchten extrahierbaren NO_3 -Gehalte macht deutlich, daß die Verfügbarkeit des terminalen Elektronenakzeptors in den Bodensäulen der $^{15}\text{N-NO}_3$ - und $^{15}\text{N-NH}_4$ -Varianten unwesentliche Unterschiede aufwies. Die Untersuchung der mit $^{15}\text{N-Norg}$ behandelten Bodensäulen führte zu dem Befund signifikant $^{15}\text{N-NO}_3$ -Konzentrationen im OH-Horizont sowie dem Mineralboden in 0-5 cm Tiefe. In der OF-Lage hingegen erfolgt offensichtlich eine stärker ausgeprägte Mineralisierung des applizierten $^{15}\text{N-Norg}$, so daß die $^{15}\text{N-NO}_3$ -Gehalte ähnliche Größenordnungen wie jene der $^{15}\text{N-NO}_3$ - und $^{15}\text{N-NH}_4$ -Tracervarianten annehmen. Unter der

Voraussetzung, daß die im Fall der ^{15}N -Norg-Markierung nachgewiesene Stickstoffemission aus der Reduktion des NO_3 resultiert, d.h. denitrifikativen Ursprungs ist, könnten die vergleichsweise geringen Emissionsraten auf den Mangel des terminalen Elektronenakzeptors im OH-Horizont sowie dem Mineralboden in 0-5 cm Tiefe zurückzuführen sein. Die Bedeutung der OH-Lage als wesentliche Quelle denitrifikativer Umsetzungen konnte im Rahmen der Untersuchungen zur Existenz der sog. 'hot-spots' gezeigt werden (Kap. 3.3.1.7.).

Da die Bestimmung der extrahierbaren NO_3 - und NH_4 -Gehalte nach Beendigung der Versuchsphase erfolgte, könnten zum Zeitpunkt der ^{15}N -Inkubation abweichende Bodenbedingungen vorgelegen haben. Somit müssen die Angaben mit entsprechendem Vorbehalt bewertet werden.

Des weiteren kann das gegenüber den $^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ - und $^{15}\text{N}\text{-NH}_4$ -Varianten signifikant geringere wasserführende Porenvolumen des Mineralbodens der ^{15}N -Norg-Variante (0-5cm) und die dadurch bedingte höhere Sauerstoffdiffusion, verbunden mit der Ausprägung stärker aerober Merkmale, zu einer verringerten Denitrifikationsrate beigetragen haben. In zahlreichen Publikationen wurde von der strengen positiven Korrelation der Bodenwassergehalte und der Rate denitrifikativer Umsetzungen berichtet (BENCKISER et al. 1986, K.S. SMITH & ARAH 1990, WEIER et al. 1993).

Unter den Bedingungen erhöhter Sauerstoffverfügbarkeit muß infolgedessen mit einer verringerten denitrifikativ bedingten N_2O -Freisetzung gerechnet werden. Der Zusammenhang wurde eingehend in Kap. 3.2.1. diskutiert. Nach Angaben von GRUNDMAN & ROLSTON (1983) und MYROLD (1988) stellt der Wassergehalt eines Bodens den wesentlichen, die Denitrifikation determinierenden Faktor dar. Ein WFPS von 45-75% wird als Bereich maximaler N_2O -Freisetzungsraten beschrieben (DAVIDSON 1992). Die sich beim Vergleich der $^{15}\text{N}\text{-NH}_4$ - und $^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ -markierten Varianten ergebenden Differenzen der wassergefüllten Porenvolumina in 0-5cm Tiefe könnten ebenfalls, wenn auch in geringem Umfang, zu einer verringerten Denitrifikationsrate der $^{15}\text{N}\text{-NH}_4$ -Variante beigetragen haben, wenngleich sich die Unterschiede in größerer Tiefe nivellieren.

Die pH-Werte der Bodensäulen wiesen keine auffälligen Unterschiede auf. Die leicht erhöhte CO_2 -Emission der $^{15}\text{N}\text{-NH}_4$ -Variante dürften ebenfalls keinen Einfluß auf die Höhe der N_2O -Freisetzung ausgeübt haben.

3.3.1.6. Bewertung der Versuchsergebnisse

Zusammenfassend ist festzustellen, daß $\frac{1}{3}$ der Gesamt-N₂O-Emission unter den gewählten Versuchsbedingungen eindeutig auf denitrifikative Umsetzungen zurückgeführt werden konnten. Der Ursprung des nach ¹⁵N-NO₃-Markierung ermittelten, hohen, nicht denitrifikativ gebildeten Anteils der N₂O-Emission, war nicht durch nitrifikativ bedingte Freisetzung zu erklären. Dies führt zu der Annahme, daß $\frac{2}{3}$ der Gesamt-N₂O-Emission durch weitere, anhand des Versuchsansatzes nicht identifizierte Prozesse, gebildet worden sein könnten. Zudem sind jedoch methodische Probleme in Erwägung zu ziehen, welche möglicherweise zu Minderbefunden der denitrifikativen Umsetzungen geführt haben.

Isotopenkinetische Laboruntersuchungen, welche an Bodenproben des gleichen Standortes wie jene der vorliegenden Arbeit unter wassergesättigten Bedingungen erfolgten, führten zu dem Ergebnis ausschließlich denitrifikativ bedingter N₂O-Freisetzungen (WOLF, mündl. Mitteilung).

Zum Beitrag der Denitrifikation, auto- und heterotrophen Nitrifikation sowie anderer N₂O- und N₂-bildender Prozesse an der Gesamt-N-Emission liegen bislang verhältnismäßig wenige Untersuchungen vor. Für aerobe Böden wird die Nitrifikation als dominierender N₂O-freisetzender Prozeß beschrieben (BREMNER & BLACKMER 1979, ROBERTSON & TIEDJE 1987, SKIBA et al. 1993). An einer sauren Braunerde konnten STEVENS et al. (1997) eine Beteiligung der Nitrifikation in Höhe von 70% nachweisen. Nach Untersuchungen von BREMNER & BLACKMER (1979), FRENEY et al. (1979) und AULAKH et al. (1984) stellt die Nitrifikation die wesentliche N₂O freisetzende Quelle landwirtschaftlich genutzten Böden dar. In forstlichen bzw. nicht kultivierten Böden hingegen, die durch starke Variation der anorganischen N-Pools und der Mikroorganismenpopulationen gekennzeichnet sind, können die N₂O-bildenden Prozesse sehr variabel sein. Durch ausschließlich autotrophe Nitrifikation begründete MARTIKAINEN (1985) die N₂O-Emission eines Kiefernbestandes, da der Zusatz von Nitrapyrin bzw. Acetylen sowohl die Nitratakkumulation als auch die N₂O-Freisetzung vollständig hemmte. Anhand der Untersuchung von Bodensäulen eines Eichenmischwaldes und Birken-Ahorn-Waldes konnten ROBERTSON & TIEDJE (1987) 0-46% der N₂O-Emission durch die Denitrifikation und 3-64% durch Nitrifikation begründen. Unter Versuchsbedingungen, welche sowohl die Nitrifikation als auch die Denitrifikation hemmten (C₂H₂ 10Pa, bzw. 100% O₂) wurden weiterhin bis zu 81% des Gesamt-N₂O emittiert. Die Autoren führten diese Beobachtung auf einen biogenen N₂O-bildenden Prozeß zurück und vermuteten, insbesondere

aufgrund des geringen pH-Wertes der untersuchten Böden, wie auch bei OTTOW & EL DEMERDASH (1983) beschrieben, das Vorkommen N_2O -freisetzender Pilze. Im Rahmen der Untersuchung eines Fichtenbestandes konnten auch PAPEN et al. (1993) maximal 54% der N_2O -Freisetzung auf denitrifikative Umsetzungen zurückführen. Da keine autotrophen Nitrifizierer nachweisbar waren, und sterilisierte Bodenproben keine N_2O -Freisetzung zeigten, wurde die verbleibende N_2O -Emissionsrate von mehr als 46% der Gesamt- N_2O -Emission, nicht identifizierten, unterschätzten biogenen Prozessen zugeschrieben. Ca. 25% der Gesamt- N_2O -Emissionsrate waren keinem der differenzierten Prozesse zuzuordnen. Wie Untersuchungen an Reinkulturen ergaben, können die dissimilatorische NO_2^- , bzw. NO_3^- -Reduktion und die NO_3^- -Respiration durch Enterobacteriaceae wesentliche N_2O -Quellen darstellen (BLEAKLEY & TIEDJE 1982, ANDERSON & LEVINE 1986). Ebenso sind Pilze, Hefen, nitratassimilierenden Bakterien und Grünalgen in der Lage N_2O unter aeroben Bedingungen durch bislang nicht eingehend untersuchte Prozesse zu bilden (BLEAKLEY & TIEDJE 1982, BURTH & OTTOW 1983, WEATHERS 1984). Auch die Chemodenitrifikation, der im allgemeinen nur eine geringe Bedeutung beigemessen wird, kann in sauren Böden ($pH < 5$), welche zugleich durch hohe Gehalte organischer Substanz gekennzeichnet sind, in nicht unerheblichem Umfang an der gasförmigen N-Freisetzung beteiligt sein (SMITH & CHALK 1980, BLACKMER & CERRATO 1986).

Der durch ^{15}N - NO_3^- -Markierung erbrachte Nachweis einer zu ca. 30% denitrifikativ bedingten N_2O -Freisetzung konnte nach Applikation der ^{15}N - NH_4^- - und ^{15}N -Norg-Tracer nicht bestätigt werden. Wie in [3.3.1.2.](#) und [3.3.1.5.](#) gezeigt, wurden für die letztgenannten Behandlungsvarianten geringere Denitrifikationsraten gemessen, wobei diese nur bedingt durch variierende Steuerungsparameter zu erklären waren. Es muß angenommen werden, daß dieser Zusammenhang als Effekt methodischer Probleme mit der Konsequenz einer Minderbestimmung zu bewerten sind. Hierbei kann die Unterschätzung der denitrifikativ bedingten Emissionsraten aus der starken Verdünnung des ^{15}N -Pools im Boden durch mineralisierten ^{14}N -Stickstoff resultieren. Die deutlichen Differenzen der ^{15}N -Anreicherung der emittierten Gase (Kap. [3.3.1.4.](#)) spiegeln die heterogenen Bedingungen innerhalb der Behandlungskollektive wieder. Diese Unterschiede könnten sowohl auf die kleinräumige Variabilität der Mineralisationsraten wie auch einer nicht homogen erfolgten ^{15}N -Markierung des Bodens zurückzuführen sein. Neben dem flächigen Auftreten variierender ^{15}N -Anreicherungen, muß ebenso von der Ausbildung vertikaler Gradienten ausgegangen werden. Die zum Teil sehr geringen ^{15}N -Häufigkeiten verringern die Sensibilität der ^{15}N -Online-

Equilibrierungsmethode. Eine zuverlässige Kalkulation geringer Emissionsraten setzt x_D -Werte von ≥ 30 Atom % ^{15}N voraus (WELL 1993, Kap. 2.6.). Die deutlichen Differenzen der nach $^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$, $^{15}\text{N}\text{-NH}_4^-$ und $^{15}\text{N}\text{-Norg}$ -Markierung ermittelten Denitrifikationsraten müssen somit insbesondere für die letztgenannten Varianten als methodisch bedingte Unterschätzung der $^{15}\text{N}\text{-N}_2\text{O}$ -Emission bewertet werden.

Die direkte Messung der ^{15}N -Häufigkeiten der potentiell emittierenden N-Pools bietet eine Möglichkeit, die im Zuge der Methode zur ^{15}N -Equilibrierung anhand der massenspektrometrisch Messung equilibrierter und nicht-equilibrierter Gasproben berechneten ^{15}N -Anreicherung, zu prüfen. Des weiteren könnte die separate Untersuchung des $^{15}\text{N}\text{-N}_2\text{O}$ zu einer Verbesserung der Meßgenauigkeit beitragen.

3.3.1.7. 'hot-spots'

Um die Quellen der N_2O -Freisetzung zu lokalisieren, erfolgte, ergänzend zu den Prozessstudien, eine Untersuchung der Zonen maximaler mikrobieller Aktivität und maximaler Distickstoffoxid-Bildung. Nach gasschromatographischer Ermittlung der N_2O - und CO_2 -Emissionsraten vier ausgewählter Bodensäulen, welche durch vergleichsweise hohe Freisetzungsraten charakterisiert waren, wurde eine Separation des Mineralbodens und Auflagehorizontes vorgenommen (Abb. 16). Wie die Untersuchung der N_2O -Emission ergab, war die Auflage mit ca. 37% an der Gesamt- N_2O -Freisetzung beteiligt, während der Beitrag des Mineralbodens bei ca. 5% lag. Die Trennung der Bodensäulen, bzw. separate Untersuchung der Bodenschichten, führte demnach zu einer um 58% gegenüber der Emissionsraten der intakten Mikrokosmen verringerten N_2O -Freisetzung. Dieser Befund kann auf veränderte physikalischen Voraussetzungen durch reduzierte Diffusionsbarrieren zurückgeführt werden, welche infolge erhöhter Aerobie denitrifikative Umsetzungen zurückdrängen. Eine weitere Segmentierung des Auflagehorizontes in die OH- und OF-Lage verdeutlichte den dominierenden Beitrag des OH-Horizontes an der N_2O -Freisetzung (2. Trennung). Wie anschließende vertikale Trennungen zeigten variierten die N_2O -Emissionen innerhalb der OH-Lage signifikant, was die Existenz sog. 'hot-spots' vermuten ließ. PARKIN (1987) konnte im Rahmen eines ähnlich angelegten Versuches 85% der für eine Bodensäule ermittelten N_2O -Freisetzungsraten auf denitrifikative Umsetzungen in der unmittelbaren Umgebung eines in den oberen Bodenzentimetern isolierten, sich zersetzenden

Fuchsschwanzblattes (*Amaranthus ssp*) zurückführen. Es wird in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß die Ausbildung denitrifizierender 'hot-spots' jedoch nur für eine begrenzte Anzahl der untersuchten Bodensäulen nachgewiesen werden konnte.

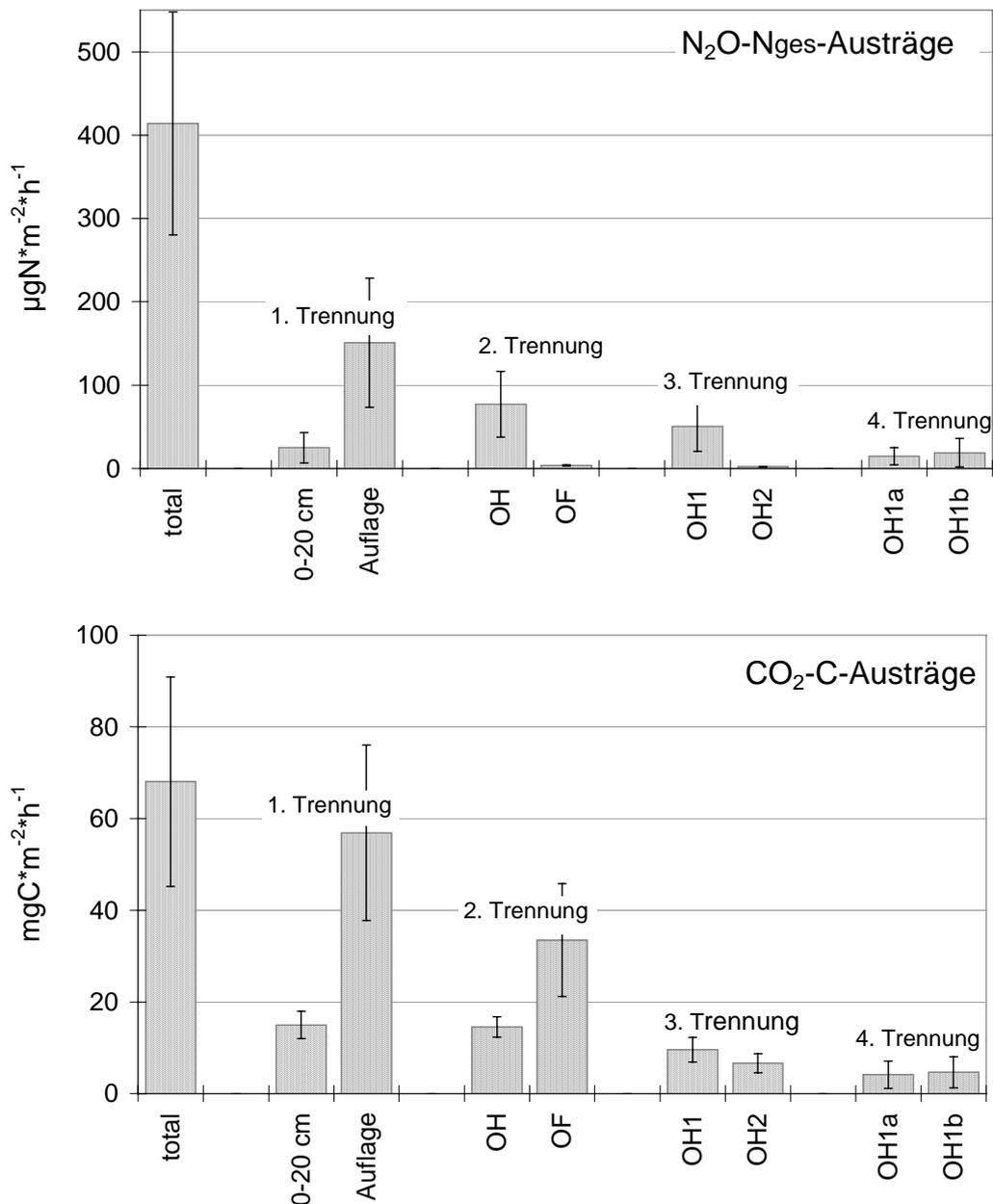


Abb. 16: Lokalisation N₂O- und CO₂-freisetzender Bodenschichten nach mehrfacher Segmentierung der Bodensäulen (n=4)

Nach weiterer Segmentierung des OH1-Kompartimentes (4. Trennung) erreichten die Emissionsraten der einzelnen Bodenfraktionen in etwa gleiche Größenordnung ein signifikanter Unterschied war nicht länger nachweisbar. Somit muß davon ausgegangen werden, daß es sich bei den Bereichen erhöhter Denitrifikation nicht um einzelne

Bodenaggregate oder Losungspartikel handeln kann, sondern diese eine flächige Ausdehnung von möglicherweise mehreren Quadratzentimetern aufweisen können. Auf der Grundlage dieser Untersuchungen kann daher der OH-Horizont als wesentliche N₂O-freisetzende Quelle des untersuchten Bodens beschrieben werden. Vergleichbare Ergebnisse lieferten Messungen von TIETEMA et al. (1992) und PAPKE-ROTHKAMP (1994).

Ein Vergleich zur parallel ermittelten CO₂-Freisetzung der untersuchten Bodenkompimente ergab, daß Störungen der Bodenstruktur durch die Trennung in verschiedene Fraktionen hinsichtlich der CO₂-Emission weitaus geringere Effekte zur Folge hatten. Das Aufsummieren des in den verschiedenen Bodenbereichen emittierten CO₂, führte zu einer nahezu 100%igen Reproduzierbarkeit der Freisetzungsraten. Als Hauptquelle der CO₂-Freisetzung erwies sich die OF-Lage.

Es wird deutlich, daß Zonen hoher mikrobieller Respiration, verbunden mit einer entsprechenden O₂-Zehrung, nicht notwendigerweise auch Bereiche hoher denitrifizativer Umsetzungen darstellen. Die in ungesättigten Böden nachgewiesene Denitrifikation wurde durch die Existenz anaerober Mikrohabitate in Bodenaggregaten begründet (TIEDJE et al. 1984). Untersuchungen des Sauerstoffprofils bestätigten die Anaerobie im Inneren denitrifizierender Bodenaggregate (SEXSTONE et al. 1985, HØJBERG et al. 1994). Der Nachweis sauerstofflimitierter Bedingungen implizierte jedoch nicht zwangsläufig denitrifikative Umsetzungen. Auch die Größe der Bodenaggregate bzw. der anaeroben Zonen stand in keinem Zusammenhang zur Höhe der Denitrifikationsrate. SEECH & BEAUCHAMP (1988) hingegen beobachteten reduzierte Raten der Denitrifikation, wie auch der CO₂-Freisetzung, mit zunehmender Größe der Bodenaggregate und führten diese auf eine verringerte Kohlenstoffversorgung zurück. So beschrieb auch PARKIN (1987) das Vorkommen partikulären organischen Materials, unabhängig vom Nachweis aggregierter Bodenstrukturen, als den wesentlichen, die Variabilität der Denitrifikation, bedingenden Faktor. Sofern die Sauerstoffzehrung infolge hoher CO₂-Produktion steigt, wird für die Ausbildung anaerober, die Denitrifikation begünstigender Bedingungen, ein Wasserfilm von 19 µm als ausreichend angesehen (STRAND & MCDONNELL 1985). Neben einer Verfügbarkeit von Elektronendonatoren wurde die Bedeutung der NO₃-Versorgung bereits eingehend in Kap. 3.2.2. diskutiert.

3.3.2. N-Transformation

Die Betrachtung der relativen Umsätze der über die Beregnungslösung eingetragenen ^{15}N -Verbindungen ermöglicht durch separate Untersuchung der ^{15}N - und nichtmarkierten N-Fractionen die Differenzierung des Umsatzes boden- und düngerbürtigen Stickstoffs. Der Versuchsansatz kann herangezogen werden, um die Bedeutung des atmosphärisch eingetragenen Stickstoffs abzuschätzen.

3.3.2.1. Gesamt-N-Leaching

Unter der Voraussetzung unveränderter mikrobieller Aktivität war durch eine kontinuierliche Applikation der ^{15}N -markierten Beregnungslösung, die Einstellung eines Fließgleichgewichtes zu erwarten. Die Phase des 'Steady State' ist durch konstante Stickstoffausträge (bodenbürtiges ^{14}N und düngerbürtiges ^{15}N) mit der Bodenlösung gekennzeichnet (ARDAKANI et al. 1974).

Sowohl die NH_4 - wie auch die NO_3 -Konzentrationen waren bis zum Austausch von ca. 5 Porenvolumina, dies entsprach einem Zeitraum von ca. 5 Monaten, zunächst durch einen leichten, jedoch steten Anstieg charakterisiert (Abb. 17). Während die NH_4 -Austräge eine annähernd stationäre Phase erreichten, unterlagen die NO_3 -Austräge, nach einem Zeitraum konstanten Outputs, im letzten Drittel der Versuchsphase stärkeren Schwankungen. Für alle Tracervarianten wurde nach einem Austausch von ca. 7 Porenvolumina der Trend zunehmend erhöhter NO_3 -Konzentrationen im Sickerwasser registriert. Daher ist anzunehmen, daß die von 10°C auf ca. 12°C erhöhte Kühlraumtemperatur zu einer verstärkten Ammonifikation und Nitrifikation geführt hat, wodurch erhöhte Nitratausträge zu erklären sind. Sehr geringe, aber konstante Austragsraten wurden lediglich für den organischen Stickstoff registriert.

Sowohl das beschriebene Muster als auch die Höhe der Konzentration der ausgetragenen N-Verbindungen zeigte für die einzelnen Behandlungsvarianten weitgehende Übereinstimmung.

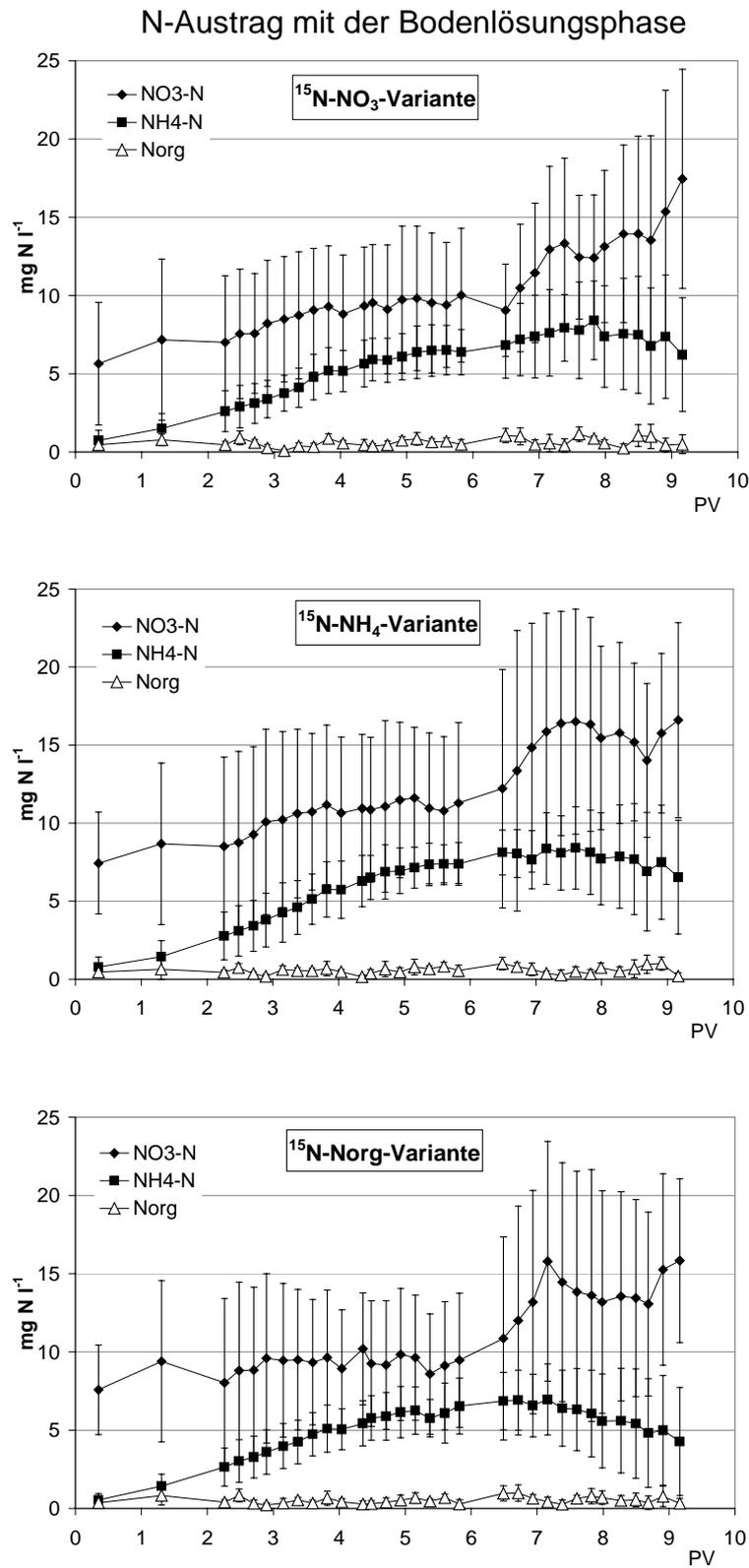


Abb. 17: Konzentration der mit dem Sickerwasser ausgetragenen N-Verbindungen als Funktion der ausgetauschten Porenvolumina

3.3.2.2. Austrag applizierten ^{15}N -Stickstoffs

Nach dem Austausch von ca. 1,5 Porenvolumina erschienen die ^{15}N -angereicherten Stickstoffverbindungen im Perkolat der Bodensäulen, wobei $^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ die dominierende ^{15}N -markierte N-Fraktion der drei Tracervarianten bildete (Abb. 18). $^{15}\text{N}\text{-NH}_4$ wie auch $^{15}\text{N}\text{-Norg}$ hingegen waren nicht, bzw. in nur sehr geringen Konzentrationen nachzuweisen.

Die Ausbildung eines Fließgleichgewichtes stellt die wesentliche Grundlage zur Kalkulation der Netto-N-Transformation dar. Weitere Voraussetzungen, welche in diesem Zusammenhang von Bedeutung sind, wurden von HAUCK & BREMNER (1976) zusammengestellt. Neben einer homogenen Verteilung des ^{15}N -Tracers sowie einer unbedeutenden Isotopendiskriminierung im Zuge mikrobieller N-Transformationen, muß eine Fixierung atmosphärischen N_2 oder Sorption weiterer N-Gase, sowie nicht zuletzt die Remineralisierung biotisch immobilisierten oder abiotisch fixierten ^{15}N als vernachlässigbar vorausgesetzt werden. Wie Untersuchungen von BJARNASON (1988) zeigten, steigt die Überschätzung der N-Mineralisation bei Vernachlässigung der Remineralisation mit zunehmender Versuchsdauer exponentiell an. In Abhängigkeit der Immobilisationsrate beschreiben verschiedene Autoren Zeiträume von wenigen Wochen bis zu einigen Monaten bevor immobilisiertes ^{15}N in remineralisierter Form wiedergefunden wurde (NEETESON et al., 1986, ZOU et al. 1992, APPEL & BRUNET 1995).

Das im Perkolat der Bodensäulen nachgewiesene Nitrat (MNO_3) kann grundsätzlich aus drei verschiedenen Quellen gespeist werden: Da Nitrat keiner Interaktion mit der Bodenmatrix unterliegt, kann es zum einen direkt aus dem Input (MNO_3F) stammen. Zum anderen können nitrifikative Prozesse zu einer NO_3 -Auswaschung beitragen, wobei die Umsetzung des bodenbürtigen NH_4 (MNitS) von jener des düngerbürtigen NH_4 (MNitF) zu unterscheiden ist.

Auch das mit dem Sickerwasser ausgetragene Ammonium (MNH_4) kann grundsätzlich aus zwei Quellen freigesetzt werden. Neben einer Ammonifikation bodenbürtigen Stickstoffs (MAmS) ist die Auswaschung des mit der Beregnungslösung in das System eingetragenen Ammoniums denkbar (MNitF). Dieses kann durch die Remineralisation mikrobiell gebundenen Stickstoffs oder die Desorption abiotisch fixierten, austauschbar festgelegten Ammoniums freigesetzt werden (MRem).

Die wesentlichen Kalkulationsgrundlagen zur Berechnung der bodeninternen N-Transformationen wurden in Kap. 3.1.5. beschrieben.

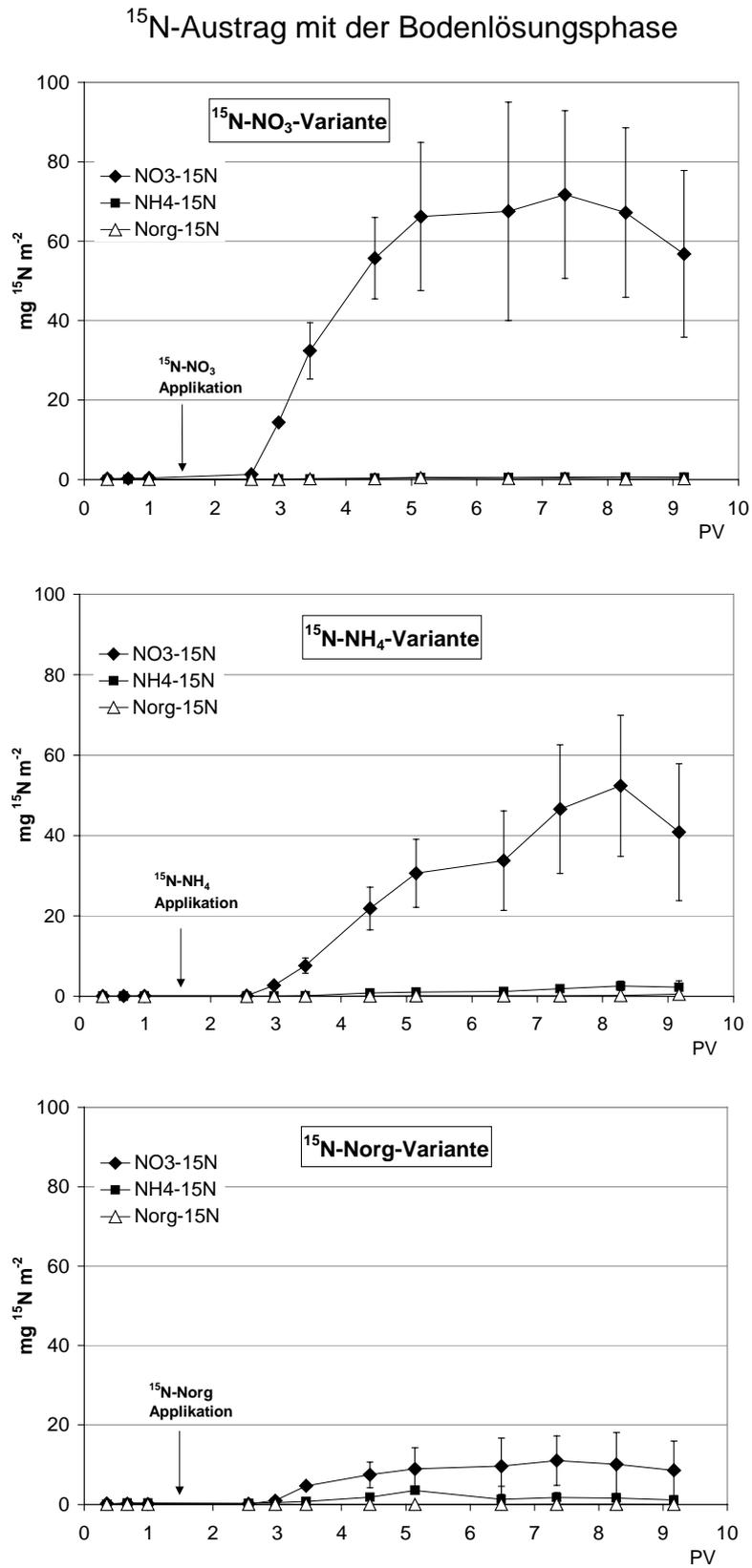


Abb. 18: ¹⁵N-Durchbruchkurven der im Perkolat gemessenen N-Fractionen als Funktion der ausgetauschten Porenvolumina (monatl. Mittelwerte)

Unter den gewählten Versuchsbedingungen wurden für die $^{15}\text{N-NO}_3$ -markierte Variante NO_3 -Austräge von $36,8 \text{ mgN m}^{-2}\text{d}^{-1}$ gemessen. Durch Berücksichtigung der ^{15}N -Anreicherung von 5,8 Atom % kann ein ^{15}N -Austrag von $2,1 \text{ mg }^{15}\text{N m}^{-2}\text{d}^{-1}$ berechnet werden (Gl. 28). Somit wurden ca. 50% des applizierten $^{15}\text{N-NO}_3$ mit dem Sickerwasser freigesetzt. Die verbleibenden 50% müssen demzufolge immobilisiert bzw. im Zuge der Denitrifikation umgesetzt worden sein.

Nach einer $^{15}\text{N-NH}_4$ -Markierung entspricht der in der Phase des Fließgleichgewichtes mit dem Sickerwasser ausgetragene $^{15}\text{N-NO}_3$ -Anteil der relativen Rate der Netto-Nitrifikation (RNN; BRUMME & ADEN 1995). Anhand des Bilanzierungsansatzes ergab sich für diese Rate ein Wert von ca. 25%. Demnach war die nitrifikative Umsetzung des über die Kronentraufe eingetragenen Ammoniums im Vergleich zur Nitrifikationsrate des bodenbürtigen Ammoniums von sekundärer Bedeutung.

Es muß berücksichtigt werden, daß die unter Laborbedingungen ermittelten Daten nicht als tatsächliche, sondern vielmehr als potentielle Nitrifikationsraten zu bewerten sind. Des weiteren ist zu beachten, daß dieser auf den Vergleich der In- und Outputraten basierende Ansatz die vertikale Änderung der Transformationsraten nicht differenziert berücksichtigt, sondern eine über die Höhe der Bodensäule integrierte Angabe darstellt.

Grundsätzlich kann die Rate der Netto-Mineralisation für Durchflusssysteme als Summe des im Sickerwasser nachweisbaren mineralischen Stickstoffs (NO_3+NH_4) abzüglich des applizierten anorganischen Stickstoffs beschrieben werden. Dieser als grobe Näherung dienende Ansatz lieferte für die $^{15}\text{N-NO}_3$ -Variante eine Mineralisationsrate von ca. $166 \text{ kgN ha}^{-1}\text{a}^{-1}$. Ein Vergleich mit den von weiteren Autoren am gleichen, bzw. vergleichbaren Standort ermittelten Mineralisationsraten macht deutlich, daß der im Rahmen der vorliegenden Studie kalkulierte Wert verhältnismäßig hoch ist (RUNGE 1974a,b: $121 \text{ kgN ha}^{-1}\text{a}^{-1}$ (OL-20cm, $6,5^\circ\text{C}$), BEESE 1986: $71 \text{ kgN ha}^{-1}\text{a}^{-1}$ (OF-20cm, $6,5^\circ\text{C}$), BAUHS 1994: $90 \text{ kgN ha}^{-1}\text{a}^{-1}$ (OL-15cm, $6,5^\circ\text{C}$), RAUBUCH & MEYER 1996: $102 \text{ kgN ha}^{-1}\text{a}^{-1}$ (OL-15cm, $6,5^\circ\text{C}$), WANG 1998: $161 \text{ kgN ha}^{-1}\text{a}^{-1}$ (OL-20cm, $6,5^\circ\text{C}$)). Das bereits aufgegriffene Problem der Remineralisation dürfte vor dem Hintergrund einer Versuchsdauer von 228 Tagen von wesentlicher Bedeutung sein. Es kann davon ausgegangen werden, daß die Mineralisation zuvor immobilisierten bzw. fixierten Stickstoffs zu einer deutlichen Überschätzung der Mineralisationsrate führt. Ein Ansatz die Rate der Ammonifikation sowie die Remineralisation applizierten Ammoniums zu berechnen, wurde von WANG (1998) vorgestellt. Neben einer eingehenden Darstellung der am gleichen Standort wie jene der

vorliegenden Studie ermittelten Mineralisationsraten, ist der Arbeit ein umfassender Vergleich mit den Ergebnissen weiterer Autoren zu entnehmen.

3.3.2.3. ^{15}N -Bilanz

Die Berechnung der prozentualen Anteile der untersuchten ^{15}N -Stickstofffraktionen am Gesamt- ^{15}N -Eintrag ermöglicht eine Bewertung der Quellen- und Senkenfunktion der podsoligen, schwach pseudovergleyten Parabraunerde bezüglich des Stickstoffumsatzes. Die für den Versuchszeitraum von 228 Tagen vorgenommene ^{15}N -Bilanzierung erfolgte für eine begrenzte Anzahl von Mikrokosmen, daher ergeben sich infolge der räumlichen Variabilität z.T. geringfügige Abweichungen gegenüber den bisherigen Angaben.

Während die ^{15}N -Wiederfindung der mit $^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ - wie auch $^{15}\text{N}\text{-NH}_4$ -behandelten Bodensäulen bei ca. 92 bzw. 86% lagen, konnten nach ^{15}N -Markierung des organischen Stickstoffs lediglich ca. 58% des eingetragenen ^{15}N wiedergefunden werden. In diesem Zusammenhang könnten gasförmige ^{15}N -Verluste aus den Vorratsbehältern der Beregnungslösung von Bedeutung gewesen sein, da diese nicht auszuschließen waren. Tab. 19 liefert eine Gesamtübersicht der, in Abhängigkeit der verwendeten Tracersubstanz, in den einzelnen untersuchten Stickstofffraktionen nachzuweisenden ^{15}N -Gehalte, sowie deren relativem Anteil an der Summe des applizierten ^{15}N -Stickstoffs.

Die Daten zur ^{15}N -Anreicherung der Kronentraufe basieren auf der Analyse der Beregnungslösung nach Befüllung der Vorratsbehälter. Laut Herstellerangaben waren die verwendeten ^{15}N -markierten Substanzen mit 95 bis 98 Atom % ^{15}N angereichert. Die sich ergebenden Differenzen könnten auf die in Kap. 3.1.4.4. beschriebene Problematik der ^{15}N -Verschleppung im Zuge der Analyse zurückzuführen sein. Da dieser Effekt nicht quantifizierbar ist, wurden der ^{15}N -Bilanz die gemessenen ^{15}N -Häufigkeiten und die sich hieraus errechnenden ^{15}N -Gehalte zugrunde gelegt.

Mehr als 50% des mit der Begegnungslösung applizierten ^{15}N -markierten Nitrats entwichen dem Boden mit dem Sickerwasser, wobei der ^{15}N -Austrag nahezu ausschließlich in Form von NO_3 erfolgte. Bei $^{15}\text{N}\text{-NH}_4$ -Markierung betrug der ^{15}N -Austrag mit dem Perkolat ca. 26%, wobei ebenfalls die $^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ -Gehalte mit einem Anteil von 25% dominierten. In der Folge der Behandlung der Bodensäulen mit ^{15}N -Norg-markierter Beregnungslösung konnten lediglich 16% des ^{15}N -Inputs im Sickerwasser nachgewiesen werden.

Tab. 19: ¹⁵N-Bilanz ausgewählter Mikrokosmen der Tracervarianten ¹⁵N-NO₃, ¹⁵N-NH₄, ¹⁵N-Norg (t=10°C; Mittelwerte und Standardabweichungen)

		¹⁵ N-NO ₃ - Variante (n=4)		¹⁵ N-NH ₄ - Variante (n=4)		¹⁵ N-Norg- Variante (n=3)	
		%	mgN m ⁻²	%	mgN m ⁻²	%	mgN m ⁻²
Input	NO ₃ -N	98,29 (0,01) [†]	808,14 (133,28)	13,98 (*)	133,82 (*)	5,97 (*)	27,98 (*)
	NH ₄ -N	1,71 (0,01)	14,06 (2,32)	86,02 (*)	823,67 (*)	30,07 (*)	141,00 (*)
	Norg-N	-	-	-	-	63,97 (*)	300,00 (*)
	Σ	100	822,21	100	957,49	100	468,98
Output	<i>Bodenlösung</i>						
	NO ₃ -N	52,81 (10,60)	434,24 (150,82)	24,74 (8,38)	236,85 (89,00)	13,22 (8,37)	62,00 (44,15)
	NH ₄ -N	0,42 (0,09)	3,44 (1,64)	1,06 (0,43)	10,12 (6,11)	2,85 (1,16)	13,35 (8,52)
	Norg-N	0,21 (0,18)	1,70 (0,66)	0,13 (0,06)	1,22 (0,27)	0,02 (0,01)	0,08 (0,07)
	Σ	53,44	439,38	25,93	248,19	16,09	75,43
	<i>Gase</i>						
	N ₂ -N	6,64 (6,24)	54,60 (48,37)	5,42 (2,78)	51,91 (26,61)	<NG	<NG
	N ₂ O-N	18,67 (13,68)	153,54 (30,04)	13,41 (9,55)	128,42 (91,46)	19,64 (13,07)	92,13 (108,18)
	Σ	25,31	208,14	18,83	180,33	19,64	92,13
Boden	<i>Auflage</i>						
	N _t OF	2,13 (0,78)	17,52 (4,17)	21,99 (4,09)	210,53 (39,14)	12,49 (6,47)	58,58 (30,35)
	N _t OH	1,79 (1,26)	14,73 (5,97)	4,98 (1,72)	47,67 (16,51)	2,40 (0,72)	11,25 (3,39)
	<i>Mineralboden</i>						
	N _t 0-5 cm	3,12 (1,31)	25,66 (5,39)	4,45 (2,15)	42,61 (20,60)	1,59 (0,76)	7,44 (3,56)
	N _t 5-10 cm	2,60 (0,72)	21,37 (3,11)	4,93 (2,45)	47,20 (23,47)	2,89 (1,05)	15,59 (2,52)
	N _t >10 cm	4,06 (1,16)	33,40 (10,41)	4,46 (1,26)	42,67 (12,05)	3,32 (0,54)	15,59 (2,52)
	Σ	13,70	112,67	40,80	390,69	22,69	106,43
¹⁵ N-Wiederfindung		92,46		85,56		58,42	

(*) einzelner Meßwert

<NG Meßwerte unterhalb der Nachweisgrenze

Atmosphärisch eingetragenes oder mineralisiertes Nitrat unterliegt aufgrund der Ladungsverhältnisse des Bodens keinen Austauschprozessen und wird im Boden lediglich

durch die Immobilisation und Denitrifikation umgesetzt. Aus diesem Grund kann ein hoher Anteil des NO_3 -Stickstoffs bei fehlender Vegetationsaufnahme mit dem Sickerwasser ausgetragen werden. Ammonium hingegen wird als die von den Mikroorganismen favorisiert aufgenommene N-Form beschrieben (WICKRAMASINGHE et al. 1985, RECOUS et al. 1992, PURI & ASHMAN 1999). Nach ^{15}N - NH_4 -Berechnung wurde der relative NO_3 -Austrag gegenüber der ^{15}N - NO_3 -Variante um mehr als 50% reduziert. MOCHOGE & BEESE (1983) führten geringe NO_3 -Verluste mit dem Sickerwasser auf das vergleichsweise geringe Nitrifikationsvermögen der sauren Braunerde zurück. In der vorliegenden Arbeit konnten für keine der Tracervarianten nennenswerte NH_4 -Verluste mit dem Sickerwasser gemessen werden. Maximale Austräge von 2% des eingetragenen ^{15}N wurden nach ^{15}N -Norg-Behandlung ermittelt. Wie Abb. 19 zu entnehmen ist, unterliegt eingetragenes ^{15}N -Ammonium Immobilisierungsprozessen und wird primär in der biologisch aktivsten Zone, dem OF-Horizont, gebunden (21%). Neben der unmittelbar nach Applikation erfolgenden Fixierung des NH_4 an den Tonmineralen kann die nachweislich gehemmte Nitrifikation (BEESE 1986) infolge der längeren Verweildauer des Ammoniums zu einer biotischen Immobilisation führen. Dabei auch austauschbar gebundenes Ammonium umgesetzt werden. Annähernd 41% des deponierten ^{15}N - NH_4 wurden im Boden festgelegt. Vergleichbare Befunde wurden von MOCHOGE (1981) beschrieben. Bestandteil der Studie war eine differenzierte Untersuchung der N-Gehalte des Bodens. Hierbei zeigte sich nach Perkolationsversuchen mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, daß 27% des applizierten Stickstoffs in der organischen Fraktion und weitere 34% zu gleichen Teilen als fixiertes und austauschbar gebundenes NH_4 vorlagen. Darüber hinaus dominierte der im Norg wiederzufindende ^{15}N -Anteil im Oberboden.

Hohe Raten biotischer Immobilisation müssen auch im Rahmen der vorliegenden Studie als wesentliche NH_4 -festlegende Prozesse in der Auflage bewertet werden. Die Bedeutung des austauschbar gebundenen Ammoniums, deren Gehalte durch K_2SO_4 -Extraktion ermittelt wurden, ist in diesen Horizonten als gering zu bezeichnen. In 0-5 cm Tiefe hingegen erhöht sich der Anteil des ^{15}N - NH_4 am Gesamtstickstoff für alle Varianten deutlich. Es ist anzunehmen, daß dieser Trend mit größer werdender Bodentiefe aufgrund der höheren Kationenaustauschkapazität des Mineralbodens aufrechterhalten bleibt. Am untersuchten Standort beträgt die KAK ca. $100 \mu\text{mol}_c\text{kg}^{-1}$. Aufgrund der vergleichsweise geringen Nitrifikationsrate wird NH_4 mit dem Sickerwasser in tieferliegende Bodenschichten verlagert, so daß auch in einer Tiefe von <10 cm N_t -Gehalte von annähernd $50 \text{mg}^{15}\text{N m}^{-2}$ gemessen werden konnten.

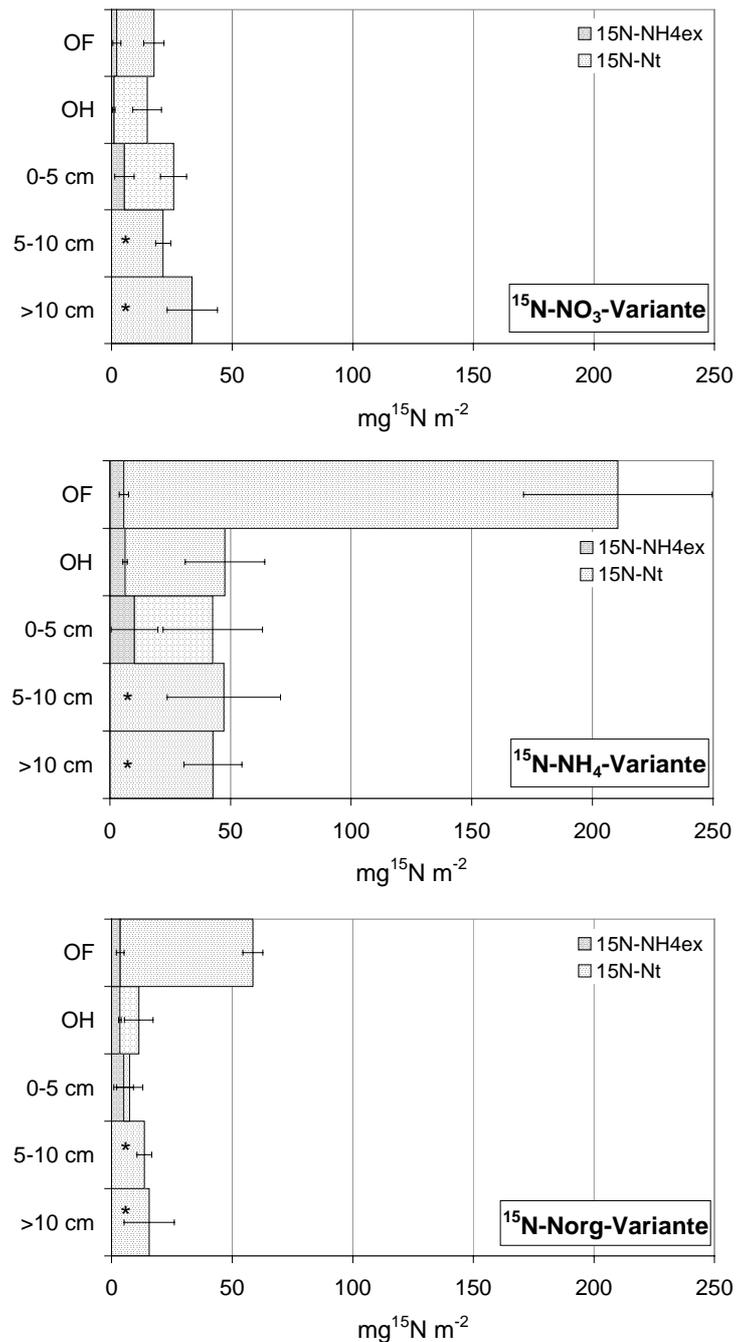


Abb. 19: Tracerabhängige vertikale Verteilung der ^{15}N -Gehalte des Gesamtstickstoffs und des Anteils des austauschbaren $^{15}\text{N-NH}_4$ in der Bodenfestphase (*Für die Bodenabschnitte 5-10cm und >10cm liegen keine Angaben zum Anteil des austauschbaren $^{15}\text{N-NH}_4$ vor)

Wie für die $^{15}\text{N-NH}_4$ -Variante beschrieben, können die hohen Stickstoffgehalte der OF-Lage nach $^{15}\text{N-Norg}$ -Markierung ebenfalls in erster Linie auf mikrobielle Immobilisation zurückgeführt werden. Der Nachweis ^{15}N -markierten austauschbar gebundenen Ammoniums setzt heterotrophe Umsetzungen des organischen Stickstoffs voraus, wobei NH_4 entweder als Zwischenprodukt der Nitrifikation oder durch Reduktion des Nitrats gebildet wurde.

Aufgrund der vielfältigen Transformationsprozesse unterliegt eingetragenes oder im Zuge der Ammonifikation freigesetztes NH_4 in der Regel einer vollständigen Retention im Boden, so daß ein Ammoniumaustrag mit dem Sickerwasser aus intakten Waldökosystemen nicht erfolgt. Auch gelöster organischer Stickstoff, der generell im Auflagehorizont oder dem oberen Mineralboden in höheren Konzentrationen auftreten kann, wird in tieferliegenden Bodenhorizonten aufgrund von Retentionsmechanismen, wie beispielsweise der Sorption reduziert. Norg ist somit im Sickerwasser selten nachweisbar.

Die ^{15}N -Bilanzierung stellt eine häufig angewendete Methode dar, die denitrifikative ($\text{N}_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{NO}$)-Freisetzung anhand des ^{15}N -Bilanzverlustes zu berechnen (Kap. 2.1.1.1.). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Daten zur relativen ^{15}N -Wiederfindung der Tracervarianten zusammenfassend in Abb. 20 dargestellt. Dabei wird deutlich, daß für keine der Varianten eine 100%ige Wiederfindung des applizierten ^{15}N nachgewiesen werden konnte. Die insbesondere nach ^{15}N -Norg Markierung verringerte ^{15}N -Wiederfindungsrate läßt auf erhebliche Minderbefunde schließen. Bei Vernachlässigung der in den gasförmigen N-Fractionen ermittelten ^{15}N -Mengen zeigt der Vergleich der $^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ - und $^{15}\text{N}\text{-NH}_4^-$ -Behandlungsvariante, daß die Summe der in den weiteren N-Verbindungen nachgewiesenen ^{15}N -Gehalte identisch ist und eine Größenordnung von 67% erreicht. Wie beschrieben variieren hierbei die in den einzelnen Fraktionen gemessenen ^{15}N -Mengen.

Für beide Behandlungsvarianten kann auf der Grundlage des Bilanzierungsansatzes eine Denitrifikationsrate von 33% des eingetragenen ^{15}N bzw. $0,98 \text{ mgN m}^{-2}\text{d}^{-1}$ abgeleitet werden. Der Zusammenhang unterstreicht die in Kap. 3.3.1.6. beschriebene problematische Bewertung der durch Anwendung der ^{15}N -Online-Equilibrierung nach $^{15}\text{N}\text{-NH}_4$ gegenüber $^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ -Markierung verringerten Emissionsraten. Unter der Voraussetzung, daß die autotrophe Nitrifikation keinen Beitrag zur N_2O -Freisetzung des untersuchten Systems liefert, waren, wie eingehend beschrieben, identische Emissionsraten zu erwarten. Der nach ^{15}N -Norg-Berechnung zu berechnende Bilanzverlust entspricht, bei Vernachlässigung der gemessenen Emissionsraten, einem ^{15}N -Anteil von 61% bzw. $1,05 \text{ mgN m}^{-2}\text{d}^{-1}$. Wenn dieser Wert die unter Anwendung der ^{15}N -Online-Equilibrierung gemessene $^{15}\text{N}\text{-N}_2\text{O}$ -Emissionsrate von $0,08 \text{ mgN m}^{-2}\text{d}^{-1}$ auch deutlich übersteigt, so wird die gaschromatographisch gemessene Gesamt- N_2O -Emissionsrate nicht reproduziert. Nach Angaben von WELL (1993) führte eine vergleichende Untersuchung der ^{15}N -Bilanz- und ^{15}N -Online-Equilibrierungsmethode zur Bestimmung von Denitrifikationsraten zu dem Schluß, daß die Bilanzverluste sehr starken

methodisch bedingten Streuungen unterliegen. Des weiteren lieferte die letztgenannte Methode Überschätzungen der Denitrifikationsraten von bis zu 100%.

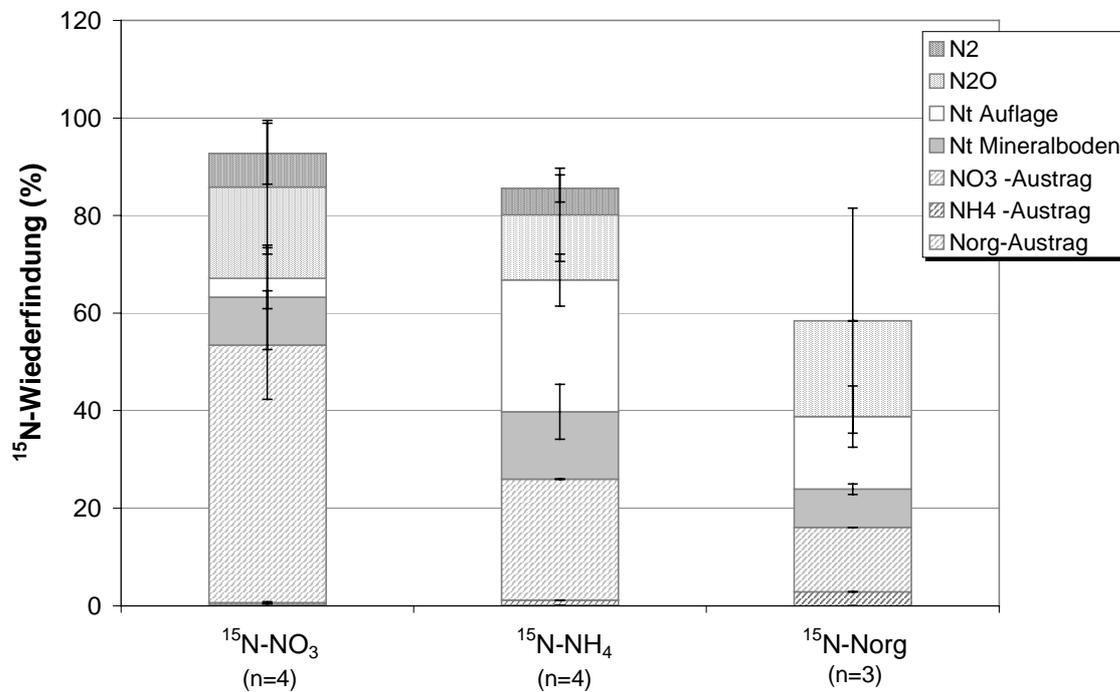


Abb. 20: Relative ¹⁵N-Wiederfindung der ¹⁵N-Tracervarianten unter Berücksichtigung des N-Leaching, gasförmiger N-Verluste und der N-Festlegung im Boden

Es bleibt festzustellen, daß die Ergebnisse der ¹⁵N-Bilanzierung eindeutige Hinweise auf den Verbleib des über die Beregnungslösung applizierten ¹⁵N-Stickstoffs in der Bodenfest- und Bodenlösungsphase liefert. Die Bilanzverluste sind jedoch nicht geeignet die hohen Differenzen der gaschromatographisch und massenspektrometrisch ermittelten Denitrifikationsraten nach ¹⁵N-Norg-Markierung zu korrigieren. Eine wesentliche im Rahmen der ¹⁵N-Bilanzierung nicht berücksichtigte Stickstoffsenke kann die OL-Lage des Auflagehorizontes darstellen. Auch die Vernachlässigung der N-Emission in Form von NO könnte bedingt zu den Minderbefunden beigetragen haben.

4. Zusammenfassung

Die globale Veränderung der Atmosphäre hat die Bedeutung der klimarelevanten, stickstoffhaltigen Spurengasemission aus Böden in den Mittelpunkt der Diskussionen gerückt. Vor dem Hintergrund der anthropogen verursachten Bodenversauerung und Stickstoffsättigung von Waldökosystemen erhebt sich die Frage, inwieweit veränderte Emissionen von Distickstoffmonoxid (N_2O) - auch als Lachgas bekannt - und molekularem Stickstoff (N_2) zu erwarten sind. N_2O stellt aufgrund der langen atmosphärischen Verweildauer ein sehr wirksames Treibhausgas in der Troposphäre dar und ist zudem an der Zerstörung der Ozonschicht der Stratosphäre beteiligt.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Bedeutung der N_2O -freisetzenden Prozesse, die Höhe der N_2 - und N_2O -Emissionen, sowie das $\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$ -Verhältnis unter Verwendung einer störungsfreien Methode (^{15}N -Tracertechnik) zu erfassen. Zudem sollte der Einfluß ausgewählter Steuerungsparameter als Kriterium variierender Stickstofffreisetzungsraten bestimmt werden. Die Studien wurden an drei in unterschiedlichem Maß versauerten Buchenwaldstandorten durchgeführt. Während die Bedeutung der regulierenden Parameter der N-Emission an homogenisierten Bodenproben des Zierenbergs, Göttinger Waldes und des Solling untersucht wurde, erfolgten die Prozessstudien im Rahmen eines Mikrokosmenversuchs an ungestörten Bodensäulen des Solling.

Die wesentlichen Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung seien im folgenden beschrieben:

1. Die Methode der ^{15}N -Online-Equilibrierung konnte dahingehend erweitert werden, daß eine massenspektrometrische Erfassung der N_2 - und der ($\text{N}_2+\text{N}_2\text{O}$)-Emission möglich war. Im Rahmen eines Methodenvergleichs mit der $^{30}\text{N}_2$ -Methode konnte, neben der Gleichwertigkeit beider Methoden, die zuverlässige Reproduzierbarkeit im Bereich molarer Mischungsquotienten von $d=5\cdot 10^{-4}$ bis $5\cdot 10^{-6}$ gezeigt werden. Die Nachweisempfindlichkeit kann, unter Zugrundelegung einer 3-fachen relativen Meßgenauigkeit, mit $2,2 \text{ mg N}_2\text{-N m}^{-2}\text{d}^{-1}$ angegeben werden.

2. Die Untersuchung der Effekte reduzierter Sauerstoffgehalte und variierender Nitratkonzentrationen erfolgte im Rahmen eines Laborversuchs an homogenisierten Bodenproben.
 - Bei atmosphärischem Sauerstoffpartialdruck zeigte der Auflagehorizont des Solling eine gegenüber dem Mineralboden ca. 50fach höhere N_2O -Emission. Die Freisetzungsrates des Mineralbodens vom Göttinger Wald entsprach jener des Mineralbodens vom Solling, während die Mineralbodenproben des Zierenbergs ca. 10fach geringere N_2O -Mengen emittierten.
 - Eine Reduzierung des Sauerstoffgehaltes hatte erst unterhalb von ca. 1Vol% O_2 deutliche Effekte auf die Höhe der N_2O -Emission. Der exponentielle Anstieg führte zu einer bis zu 20fachen Erhöhung der N_2O -Freisetzungsrates. Diese Reaktion konnte für die organische Auflage wie auch die Mineralböden geringerer Azidität (GöW, ZB) registriert werden. Demgegenüber zeigte der saure Mineralboden des Solling, offensichtlich aufgrund der Kohlenstofflimitierung, unter zunehmend anaeroben Bedingungen keine vergleichbare Zunahme der N_2O -Emissionsraten.
 - Die Erhöhung der Nitratgehalte im Boden führte zu einer verstärkten N_2 -, N_2O - und CO_2 -Emission der organischen Auflage des Solling. Eine Veränderung des $N_2/(N_2+N_2O)$ -Verhältnisses wurde nicht beobachtet. Der N_2 -Anteil blieb mit 4% sehr gering. Im Mineralboden des Solling und des Göttinger Waldes hatten veränderte NO_3 -Konzentrationen keine eindeutigen Effekte auf die Höhe der Freisetzungsrates.
3. Die N-Transformation ungestörter Bodensäulen der podsoligen, sauren Braunerde des Solling wurde, mit dem Ziel der Übertragbarkeit auf Freilandbedingungen, unter Verwendung einer Mikrokosmenanlage untersucht. Die Applikation des ^{15}N -Tracers erfolgte in Form eines künstlichen Niederschlags, dessen Zusammensetzung weitgehend jener der Freilandkronentraufe entsprach. Um eine Differenzierung der an der N-Emission beteiligten Prozesse - der Denitrifikation, auto- und heterotrophen Nitrifikation - vornehmen zu können, kamen verschiedene Tracersubstanzen zur Anwendung ($^{15}N-NO_3$, $^{15}N-NH_4$, $^{15}N-Norg$).
 - Die mittlere N_2O -Emissionsrate aller Behandlungskollektive lag bei $3,7 \text{ mg N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, die CO_2 -Freisetzung betrug $1,4 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$.

- Nach einer $^{15}\text{N-NO}_3$ -Markierung der Bodensäulen entsprach der massenspektrometrisch ermittelte, denitrifikativ gebildete N_2O -Anteil 33% der gaschromatographisch gemessenen Gesamt- N_2O -Emission. Der nicht auf den Prozeß der Denitrifikation zurückzuführende emittierte N_2O -Anteil konnte, auf der Grundlage der übrigen Tracervarianten, weder der auto- noch der heterotrophen Nitrifikation zugeordnet werden. Da die Rate des ^{15}N -markierten N_2O nach $^{15}\text{N-NH}_4$ -Behandlung der Bodensäulen im Vergleich zur $^{15}\text{N-NO}_3$ -Berechnung verringert wurde, obwohl die Summe der autotrophen Nitrifikation und der denitrifikativen Freisetzungen hätte erfaßt werden müssen, sind methodisch bedingte Minderbefunde anzunehmen. Eine weitere Möglichkeit die gemessenen Differenzen zu erklären, stellt die Beteiligung weiterer nicht-identifizierter N_2O -freisetzender Prozesse dar. Unter Zugrundelegung der $^{15}\text{N-N}_2\text{O}$ -Freisetzungsrates lag das $\text{N}_2/(\text{N}_2+\text{N}_2\text{O})$ -Verhältnis für alle Tracervarianten bei 0,24. Dieser Befund, sowie die weitgehende Übereinstimmung der in den emittierten Gasen N_2O und N_2 gemessenen ^{15}N -Häufigkeiten, stützen die These einer ausschließlich denitrifikativ bedingten Distickstoffoxidfreisetzung. Variierende Steuerungsparameter konnten nur bedingt zur Erklärung der vermeintlichen Minderbefunde herangezogen werden.

Die isotopische Homogenität, welche eine wesentliche Voraussetzung zur Anwendbarkeit der Methode der ^{15}N -Equilibrierung darstellt, war infolge der Variabilität bodenchemischer und bodenphysikalischer Parameter im Mikrokosmenversuch nicht gegeben. Im Zusammenhang mit einer hohen, zudem vertikal differenzierten Mineralisationsrate resultierte eine starke Heterogenität sowie Verdünnung der ^{15}N -Anreicherung im Boden. Diese kann als eine Ursache der auftretenden Meßungenauigkeiten beschrieben werden. Die Anwendung der ^{15}N -Equilibrierungsmethode im Freiland scheint ohne weitere eingehende verfahrenstechnische Studien nicht ratsam.

- Auf der Grundlage der ^{15}N -Bilanzierung konnte der Verbleib des applizierten ^{15}N untersucht werden. Die Sickerwasserverluste in Form von Nitrat wurden in Abhängigkeit der Behandlung mit $^{15}\text{N-Norg}$ -, $^{15}\text{N-NH}_4$ - und $^{15}\text{N-NO}_3$ -Tracern von 16 auf 25 bzw. 50% erhöht. In gleicher Folge verringerte sich die Retention des ^{15}N -Stickstoffs im Boden. Der OF-Horizont der Auflage erwies sich als die größte Senke des deponierten Stickstoffs. 22% des applizierten Ammoniums und 12% des eingetragenen organischen Stickstoffs waren in diesem Bodenkompartment

nachweisbar. Auf der Basis des Bilanzierungsansatzes lassen sich gasförmige N-Verluste in Höhe von 33% des deponierten Stickstoffs ableiten.

- Den dominierenden Beitrag zur N₂O-Emission lieferte die OH-Lage, wobei innerhalb dieses Horizontes deutlich variierende Freisetzungsraten nachweisbar waren. Hierbei handelte es sich weniger um klassische 'hot-spots', als vielmehr um Quellen einer flächigen Ausdehnung von mehreren Quadratzentimetern.

5. Literaturverzeichnis

- ABDELMAGID, H.M., and M.A. TABATABAI. 1986: Nitrate reductase activity of soils. *Soil Biol. Biochem.* 19, 421-427
- ABER, J., MCDOWELL, W., NADELHOFFER, K., MAGILL, A., BERNTSON, G., KAMAKEA, M., MCNULTY, S., CURRIE, W., RUSTAD, L., and I. FERNANDEZ. 1998: Nitrogen saturation in temperate forest ecosystems. *Bio Science* 48 (11), 921-934
- ABOU-SEADA, M.N.I., and J.C.G. OTTOW. 1988: Effect of soil properties on the quantity and quality of denitrification with different bacteria. *Z. Pflanzenern. Bodenk.* 151, 109-115
- ALEXANDER, M. 1977: Introduction to soil microbiology (2nd Edition). John Wiley and Sons, New York
- ANDERSON, I.C., and J.S. LEVINE. 1986: Relative rates of nitric oxide and nitrous oxide production by nitrifiers, denitrifiers and nitrate respirers. *Appl. Environ. Microbiol.* 51, 938-945
- APPEL, T., and M.D. BRUNET. 1995: Extractability of newly immobilized nitrogen by electro-ultrafiltration (euf) and CaCl₂ extraction. *Z. Pflanzenern. Bodenk.* 158(6), 563-569
- ARAH, J.R.M. 1992: New formulae for mass spectrometric analysis of nitrous oxide and dinitrogen emissions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56, 795-800
- ARAH, J.R.M. 1997: Apportioning nitrous oxide fluxes between nitrification and denitrification using gasphase mass spectrometry. *Soil Biol. Biochem.* 29 (8), 1295-1299
- ARDAKANI, M.S., REHBOCK, J.T., and A.D. MCLAREN. 1974: Oxidation of ammonium to nitrate in soil column. *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.* 38, 96-99
- AULAKH, M.S., RENNIE, W.A., and E. A. PAUL. 1984: Gaseous N losses from Soils under Zero-till as compared with conventional-till management systems. *J. Environ. Qual.* 13, 130-136
- AULAKH, M.S., DORAN, J.W., and A.R. MOSIER. 1992: Soil denitrification: Significance, measurement and effects of management. In: *Adv. Soil Sci.* 18, B.A. Stewart, ed. Springer, New York, 1-58
- BAKWIN, P.S., WOFYSY, S.C., FAN, S.-M., KELLER, M., TRUMBORE, S.E., and J.M. DA COSTA. 1990: Emission of nitric oxide (NO) from tropical forest soils and exchange of NO between the forest canopy and atmospheric boundary layers. *J. Geophys. Res.* 95D, 16755-16764
- BAUHUS, J. 1994: Stoffumsätze in Lochhieben. *Ber. Forschungszentrums Waldökosysteme, Göttingen, Reihe A, Bd. 113*
- BEAUCHAMP, E.G., TREVORS, J.T., and J.W. PAU. 1989: Nitrogen saturation of terrestrial ecosystems. *Environ. Pollut.* 54, 185-198
- BECKER, K.-W., HÖPER, H., and B. MEYER. 1992: Kritik der Acetylen-Inhibierungs-Methode in ihrer Anwendbarkeit auf die Messung der Denitrifikation im Felde. - Vergleich mit der ¹⁵N-Gasfreisetzungsmethode. *Göttinger Bodenkundliche Berichte* 26, 107-344
- BEESE, F. 1986: Parameter des Stickstoffumsatzes in Ökosystemen in Böden unterschiedlicher Azidität. *Göttinger Bodenkundliche Berichte* 90

- BEESE, F. 1993: Gasförmige Stickstoffverbindungen. Kurzstudie D: Stickoxide und Distickstoffoxide. GSF, München
- BEESE, F., and E. MATZNER. 1986: Langzeitperspektiven vermehrten Stickstoffeintrags in Waldökosysteme: Droht Eutrophierung ? Ber. Forschungszentrum Waldökosysteme, Reihe B, Bd. 3, 182-204
- BENCKISER, G., HAIDER, K. and D. SAUERBECK. 1986: Field measurements of gaseous nitrogen losses from an Alfisol planted with sugar beets. Z. Pflanzenern. Bodenkunde. 149, 250-261
- BJARNASON, S. 1988: Calculation of gross nitrogen immobilization and mineralization in soil. J. Soil Sci. 39, 393-406
- BLACKMER, A.M., and J.M. BREMNER. 1976: Potential of soil as a sink atmospheric nitrous oxide. Geophys. Res. Lett. 3, 739-742
- BLACKMER, A.M., and J.M. BREMNER. 1978: Inhibitory effects of nitrate on reduction of nitrous oxide to molecular nitrogen by soil microorganisms. Soil Biol. Biochem. 10, 187-191
- BLACKMER, A.M., and M.E. CERRATO. 1986: Soil properties affecting formation of nitric oxide by chemical reactions of nitrite. Soil Sci. Soc. Am. J. 50, 1215-1218
- BLEAKLEY, B.H., and J.M. TIEDJE. 1982: Nitrous oxide production by organisms other than nitrifiers or denitrifiers. Appl. Environ. Microbiol. 44, 1342-1348
- BOAST, C.W., MULVANEY, R.L., and P. BAVAYE. 1988: Evaluation of nitrogen-15 tracer techniques for direct measurement of denitrification in soil: I. Theory. Soil. Sci. Soc. Am. J. 52, 1317-1322
- BOCK, E., SCHMIDT, I., STÜVEN, R., and D. ZART. 1995: Nitrogen loss caused by denitrifying *nitrosomonas* cells using ammonium or hydrogen as electron donors and nitrite as electron acceptor. Arch. of Microbiology 163, 16-20
- BOLLMANN, A., and R. CONRAD. 1997: Acetylene blockage technique leads to underestimation of denitrification rates in oxic soils due to scavenging of intermediate nitric oxide. Soil Biol. Biochem. 29(7), 1067-1077
- BORKEN, W. 1992: Ermittlung der CO₂- und N₂O-Emissionen aus einem Waldboden unter Berücksichtigung der räumlichen und zeitlichen Variationen. Diplomarbeit. Institut f. Bodenk. und Waldernähr., Göttingen
- BORKEN, W., and R. BRUMME. 1997: Limiting practice in temperate forest ecosystems and the effects on CO₂, N₂O and CH₄ fluxes. Soil Use Manage. 13, 251-257
- BORMANN, K. 1993: Ausarbeitung einer Methode zur Messung der N₂-Freisetzung aus verschiedenen Waldböden unter Einsatz des ¹⁵N-Isotops. Diplomarbeit. Institut Bodenkunde Waldernährung, Göttingen
- BOUWMAN, A.F. 1990: Analysis of global nitrous oxide emissions from terrestrial, natural and agro-ecosystems. Transactions 14th International Congress of Soil Science, Kyoto, Japan, 2, 261-266
- BRADLEY, R.L., and J.W. FYLES. 1996: Method to avoid isotope discrimination during the diffusion of NH₄⁺ from N-15-labelled soil extracts. Soil Biol. Biochem. 28(4-5), 695-697
- BREDEMEIER, M., MATZNER, E. and B. ULRICH. 1990: Internal and external proton load to forest soils in northern Germany. J. Environ. Qual. 19, 469-477

- BREITENBECK, G.A., BLACKMER, A.M., and J.M. BREMNER. 1980: Effects of different nitrogen fertilizers on emission of nitrous oxide from soil. *Geophys. Res. Lett.* 7, 85-88
- BREMNER, J.M., and A.M. BLACKMER. 1978: Nitrous oxide: emissions from soils during nitrification of fertilizer nitrogen. *Science* 199, 295-296
- BREMNER, J.M., and A.M. BLACKMER. 1981: Terrestrial nitrification as a source of atmospheric nitrous oxid. In: Delwiche, C.C. (ed.) *Denitrification, nitrification and atmospheric nitrous oxide*. Wiley, New York, 151-170
- BRUMME, R. 1994: Gasförmige N- und C-Austräge aus Waldböden. Abschlußbericht 1989-1993 zum BMBF-Forschungsvorhaben Stabilitätsbedingungen von Waldökosystemen, Teil B. *Ber. Forschungszentrum Waldökosysteme, Reihe B, Bd 3*, 17-24
- BRUMME, R. und F. BEESE. 1991: Simultane Bestimmung von N-Transformationsraten in Bodensäulen unter Verwendung von ^{15}N : Stickstoffmodell für eine Terra Fusca-Rendzina. *Z. Pflanzenern.. Bodenk.* 154, 205-210
- BRUMME, R., and F. BEESE. 1992: Effects of liming and nitrogen fertilization on emissions of CO_2 and N_2O from temperate forest. *J. Geophys. Res.* 97(D12), 12,851-12,858
- BRUMME, R., and G. ADEN. 1995: The use of ^{15}N to study the N-turnover in soils. In: Alef, K. and P. Nannipiere (eds.). *Methods in Applied Soil Microbiology and Biochemistry*. Academic Press Ltd, London, 246-257.
- BRUMME, R., BORKEN, W., and S. FINKE. 1999: Hierarchical control on nitrous oxide emission in forest ecosystems. *Global Biogeochem. Cycles* 13(4), 1137-1148
- BURFORD, J.R., and J.M. BREMNER. 1975: Relationships between the denitrification capacities of soils and total, watersoluble and readily decomposable soil organic matter. *Soil Biol. Biochem.* 7, 389-394
- BURTH, I., and J.C.G. OTTOW. 1983: Influence of pH on the production of N_2O and N_2 by different denitrifying bacteria and *Fusarium solani*. In: Hallberg, R. (eds.). *Environmental Biogeochemistry*. *Ecol. Bull.* 35, Stockholm, 207-215
- BUTTERBACH-BAHL, K., WILLIBALD, G., and H. PAPEN. 1997: A new method for simultaneous measurement of N_2 and N_2O -emissions from intact soil cores. *Beitrag zum 11th World Fertilizer Congress*, 07.-13. Sept. 1997, Gent, Belgium
- CHO, C.M., and L. SAKDINAN. 1978: Mass spectrometric investigation on denitrification. *Can. J. Soil Sci.* 58, 443-457
- CICERONE, R.J. 1987: Changes in stratospheric ozone. *Science* 237, 35-42
- CLUSIUS, K. und G. RECHNITZ. 1953: Die Bildung von Distickstoffoxid bei der Oxidation von Ammoniumsalzen mit Natriumhypobromid. *Helv. Chim. Acta* 36, 59-65
- CONRAD, R. 1990: Flux of NO_x between soil and atmosphere: importance and soil microbial metabolism. In: Soerensen, J., and N.P. Reversbech (eds.). *Denitrification in soil and sediment*, Plenum Press, New York, 105-128
- CRASWELL, E.T., BYRNES, B.H., HOLT, L.S., AUSTIN, E.R., FILLERY, I.R.P., and W.M. STRONG. 1985: Nitrogen-15 determination of nonrandomly distributed dinitrogen in air. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49, 664-668
- CRUTZEN, P.J. 1981: Atmospheric chemical process of the oxides of nitrogen, including nitrous oxide. In: Delwiche, C.C. (ed.) *Denitrification, nitrification and atmospheric nitrous oxide*. J. Wiley and Sons, New York - Chichester - Toronto, 14-44

- DAVIDSON, E.A. 1992: Fluxes of nitrous oxide from terrestrial ecosystems. In: J.E. Rogers and W.B. Whitman (eds.). Microbial production and consumption of greenhouse gases: methane, nitrogen oxides and halomethans. Am. Soc. for Microbiology, Washington, D.C., 219-235
- DAVIDSSON, E.A., KELLER, M., ERICKSON, H.E., v. VERCHOT, L., and E. VELDKAMP. 2000: Testing a conceptual model of soil emissions of nitrous and nitric oxides. *Bioscience* 50(8), 667-680
- DIERSCHKE, H. und Y. SONG. 1982: Die Vegetation der Untersuchungsflächen des SFB 135 und ihrer Umgebung im Göttinger Wald. Kurzzusammenfassungen aus dem SFB 135-Ökosystem auf Kalkgestein, Göttingen 1, 3-8
- EICHHORN, J. 1995: Stickstoffsättigung und ihre Auswirkungen auf das Buchenwaldökosystem der Fallstudie Zierenberg. Ber. Forschungsz. Waldökosysteme, Göttingen, Reihe A 124
- ELLENBERG, H., MAYER, R. und J. SCHAUERMANN. 1986: Leistungen der Pilze und Bakterien, besonders im Moder-Buchenwald 5, 267-322 Eugen Ulmer GmbH und Co., Stuttgart
- FIEDLER, R., and G. PROKSCH. 1975: The determination of nitrogen-15 by emission and mass spectrometry in biochemical analysis: A review. *Anal. Chim. Acta* 78: 1-62
- FIRESTONE, M.K., SMITH, M.S., FIRESTONE, R.B., and J.M. TIEDJE. 1979: The influence of nitrate, nitrite and oxygen on the composition of the gaseous products of denitrification. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43, 1140-1144
- FIRESTONE, M.K., FIRESTONE, R.B., and J.M. TIEDJE. 1980: Nitrous oxide from soil denitrification : factors controlling its biological production. *Science* 208, 749-751
- FIRESTONE, M.K., and DAVIDSON. 1989: Microbiological basis of NO and N₂O production and consumption in soil. In: Andraea, M.O. and D.S. Schimel (eds.). Exchange of trace gases between terrestrial ecosystems and the atmosphere. Dahlem Workshop Report, John Wiley and Sons Chichester, UK, 7-21
- FOCHT, D.D. 1985: Differences in nitrogen-15 enrichments of evolved nitrous oxide and denitrogen and the question of uniform nitrate-15 pool. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49, 786-787
- FOLORUNSO, O.A., and D.E. ROLSTON. 1984: Spatial variability of field-measured denitrification gas fluxes, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48(6), 1214-1219
- FRENEY, J.R., DENMEAD, O.T., and J.R. SIMPSON. 1979: Nitrous oxide emission from soil at low moisture contents. *Soil Biol. Biochem.* 11, 167-173
- FRIEDMAN, L., and J. BIGELEISEN. 1953: The thermal decomposition of nitrous oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 75, 2215-2217
- GISI, U. 1990: Bodenökologie. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York
- GRANLI, T. and O. C. BØCKMAN. 1994: Nitrous oxide from agriculture. *Norweg. J. Agric. Sci. Suppl.* 12, 1-127
- GROFFMANN, P.M., and J.M. TIEDJE. 1989: Denitrification in north temperate forest soils: Spatial and temporal pattern at the landscape and seasonal scales. *Soil Biol. Biochem.* 21: 613-620
- GRUNDMANN, G.L. and D.E. ROLSTON. 1987. A Water Function Approximation to Degree of Anaerobiosis Associated with Denitrification. *Soil Science.* 144:437-441.
- HAIDER, K. 1996: Biochemie des Bodens. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart

- HANTSCHER, R.E., FLESSA, H., and F. BEESE. 1994: An automated microcosm system for studying ecological processes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58, 401-404
- HAUCK, R.D. 1986: Field measurement of denitrification – An overview. In: R.D. Hauck and R.W. Weaver (ed.). *Field measurement of dinitrogen fixation and denitrification*. SSSA Spec. Publ. 18. SSSA, Madison, WI., 59-72
- HAUCK, R.D., MELSTEDT S.W., and P.E. YANKWICH. 1958: Use of ^{15}N -isotope distribution in nitrogen gas in the study of denitrification. *Soil Sci.* 86, 287-291
- HAUCK, R.D., and D.R. BOULDIN. 1961: Distribution of isotopic nitrogen gas during denitrification. *Nature (London)* 191: 871-872
- HAUCK, R.D., and J.M. BREMNER. 1976: Use of tracers for soil and fertilizer nitrogen research. In: Brady, N.C. (ed.). *Agronomy*, Vol. 28, Academic Press, New York, San Francisco, London, 219-266
- HEINEMEYER, R.D., HAIDER, K., and A. MOSIER. 1988a: Phytotron studies to compare nitrogen losses from corn planted soil by the N-15 balance or direct dinitrogen and nitrous oxide measurements. *Biol. fert. Soils* 6, 73-77
- HERMAN, D.J., BROOKS, P.D., ASHRAF, M., and R.L. MULVANEY. 1995: Evaluation of methods for nitrogen-15-analysis of inorganic nitrogen in soil extracts: 2. Diffusion methods. *Communications in Soil Sci. and Plant Analysis* 26(11), 1675-1685
- HØJBERG, O., REVSBECH, N.P., and J.M. TIEDJE. 1994: Denitrification in Soil Aggregates Analyzed with Microsensors for Nitrous Oxide and Oxygen. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58, 1691-1698
- HOUGHTON, J.T., CALLANDER, T.A., and S.K. VARNEY (eds.). 1992: *Climate Change 1992. The supplementary report to the IPCC scientific assessment*. Intergovernmental Panel on Climatic Change, Cambridge Univ. Press, 200 S.
- IPCC. 1992: *IPCC Supplement: Full scientific report; Working group 1: Scientific Assessment of climate change*. Intergovernmental panel on climate change. WMO/UNEP, Cambridge Univ. Press
- IPCC. 1996: *Climate Change 1995. Scientific and technical analyses of impacts, adaptations and mitigation contribution of working group II to the second assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge Univ. Press
- JANSSEN, E. 1989: Einsatz des ^{15}N -Isotops zur mengenmäßigen Erfassung der Denitrifikation in der Bilanz des Stickstoff-Haushaltes der Krume von Ackerböden. Diss. Fachber. Agrarwiss. Univ. Göttingen, 106 S.
- JENSEN, E.S. 1991: Evaluation of automated analysis of ^{15}N and total N in plant material and soil. *Plant Soil* 133, 83-92
- JØRGENSEN, R.G. 1987: Flüsse, Umsatz, Haushalt der postmortalen Substanz und ihrer Stoffgruppen in Streudecke und Bodenkörper eines Buchenwaldökosystems auf Kalkgestein. *Göttinger Bodenkundliche Berichte* 91
- KHALIL, M.A.K., and R.A. RASMUSSEN. 1992: The global source of nitrous oxide. *J. Geophys. Res.* 97, 14,651-14,660
- KILLHAM, K. 1990: Nitrification in conifers forest soil. *Plant Soil* 128, 31-44

- KJELDBY, M., ERIKSON, A.B., and L. HOLTAN-HARTWIG. 1987: Direct measurement of nitrogen evolution from soil using nitrogen-15-emissionspectrometry. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51, 1180-1183
- KLEMEDTSSON, L., SVENSON, B.H., LINDBERG, T., and T. ROSSWALL. 1977: The use of acetylene inhibition of nitrous oxide reductase in quantifying denitrification in soils. *Swed. J. Agric. Res.* 7, 179-185
- KLEMEDTSSON, L., and G.I. HANSSON. 1990: Methods to separate N₂O from denitrification and nitrification. *Mitt. Dtsch. Bodenkdl. Gesellsch.* 60, 19-24
- KÖNIG, N. und H. FORTMANN. 1999a: Probenvorbereitungs-, Untersuchungs- und Elementbestimmungs-Methoden des Umweltanalytik-Labors der Niedersächsischen Forstlichen Versuchsanstalt. 1. Ergänzung: 1996-1998, Teil 1: Elementbestimmungsmethoden A-L. *Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme, Univ. Göttingen, Reihe B, Bd. 58*
- KÖNIG, N. und H. FORTMANN. 1999b: Probenvorbereitungs-, Untersuchungs- und Elementbestimmungs-Methoden des Umweltanalytik-Labors der Niedersächsischen Forstlichen Versuchsanstalt. 1. Ergänzung: 1996-1998, Teil 2: Elementbestimmungsmethoden M-Z. *Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme, Univ. Göttingen, Reihe B, Bd. 59*
- KOSKINEN, W.C., and D.R. KEENEY. 1982: Effects of pH on the rate of gaseous products of denitrification in a silt loam soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46 (6): 1165-1167
- KUENEN, J.G., and L.A. ROBERTSON. 1994: Combined Nitrification and denitrification process. *FEMS Microbiology Reviews* 15, 109-117
- LANG, E. 1986: Heterotrophe und autotrophe Nitrifikation untersucht an Bodenproben von drei Buchenstandorten, Doktorarbeit, 1-199. IBW, Göttingen
- LANGEL, R., REINEKING, A., and R. WELL. 1995: Online equilibrating of ¹⁵N gases using gas discharge. *Isot. Environ. Health Stud.* 31, 305-306
- LATISSE-GRUNDMANN, G., BRUNEL, B., and A. CHALAMET. 1988: Denitrification in a cultivated soil: Optimal glucose and nitrate concentrations. *Soil Biol. Biochem.* 20, 839-844
- LAVAHUN, C. 1981: Unterer Muschelkalk und Oberer Buntsandstein am Ostrand des Göttinger Waldes zwischen Herberhausen und Mackenrode (TK 4426 Ebergötzen). *Geolog.-Paläontolog. Institut der Georg-August-Univ. Göttingen*
- LENSI, R., and A. CHALAMAT. 1981: Absorption de l'oxyde nitreux par les parties aériennes de maïs. *Plant Soil* 59, 91-98
- LIU, Y.P., and R.L. MULVANEY. 1992: Use of diffusion for automated Nitrogen-15 analysis of soil extracts. *Communications in Soil Sci. and Plant Analysis* 26(11&12), 1675-1685
- LORY, J.A., and M.P. RUSELLE. 1994: Evaluation of diffusion method for preparing low-Nitrogen samples for Nitrogen-15 analysis. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58, 1400-1404
- MALHI, S.S., MCGILL, W.B., and M. NYBORG. 1990: Nitrate losses in soils: effects of temperature, moisture and substrate concentration. *Soil Biol. Biochem.* 22, 733-737
- MARIOTTI, A., Germon, C.J.C., Leclerc, A., Catroux, G. and R. Letolle. 1982: Experimental determination of kinetic isotope fractionation of nitrogen isotopes during denitrification. In: Schmidt H.L., Förstl H. & Heinzinger K. (Hg.): *Stable isotopes*. Amsterdam: Elsevier. 459-464.

- MARIOTTI, A. 1984: Natural ^{15}N abundance measurements and atmospheric nitrogen standard calibration. *Nature* 311, No 5983, 251-252
- MARTIKAINEN, P.J. 1985: Nitrous oxide emission associated with autotrophic ammonium oxidation in acid coniferous forest soil. *Appl. Environ. Microbiol.* 50, 1519-1525
- MCKENNEY, D.J., SHUTTLEWORTH, K.F., and W.I. FINDLAY. 1980: Nitrous oxide evolution rates from fertilized soils: Effects of applied nitrogen. *Can. J. Soil Sci.* 60, 429-438
- MEIWES, K.J., BEESE F. und J. PRENZEL. 1981: Variabilität chemischer und physikalischer Eigenschaften eines Bodens auf Muschelkalk. *Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* 31, 609-622
- MEIWES, K.J., MERINO, A., and F. BEESE, 1998: Chemical composition of throughfall, soil water, leaves and leaf litter in an beech forest receiving long term application of ammonium sulphate. *Plant Soil* 201(2), 217-230
- MELIN, J., and H. NÖMMIK. 1983: Denitrification measurements in intact soil cores. *Acta Agricol. Scandin.* 33, 146-151
- MOCHOGE, B. 1981: The behavior of nitrogen fertilizers in neutral and acid loess soils. *Göttinger Bodenkundliche Berichte* 69
- MOCHOGE, B, and F. BEESE. 1983: The behavior of nitrogen fertilizers in two loess derived soils, Part II: Distribution and Balances. *Zeitschr. Pflanzenern. Bodenk.* 146, 504-515
- MOSIER, A.R. 1989: Chamber and isotope techniques - In: Andrea, M.O., and D.S. Schimel (eds.). *Exchange of trace gases between terrestrial ecosystems and the atmosphere.* Chichester, Jon Wiley
- MOSIER, A.R. 1993: State of knowledge about nitrous oxide emissions for agricultural fields. *Mitt. Dtsch. Bodenk. Gesellsch.* 69, 201-208
- MOSIER, A.R., PARTON, W.J., and G.L. HUTCHINSON. 1983: Modeling nitrous oxide evolution from cropped and native soils. In: Hallberg, R. (Ed.). *Environmental biogeochemistry,* *Ecol. Bull.* 35, 229-242
- MOSIER, A.R., and O. HEINEMEYER. 1985: Current methods used to estimate N_2O and N_2 emissions from field soils. In: Golterman, H.L. (ed.) *Denitrification in the nitrogen cycle,* Plenum Press, New York, London, 79-99
- MOSIER, A.R., and D.S.SCHIMEL. 1992: Nitrification and denitrification. In: Miller, R.H., and D.R. Keeney (eds.). *Nitrogen Isotope Techniques.* Academic Press, Inc., New York, 181-202
- MOSIER, A.R., and L. KLEMEDTSSON. 1994: Measuring denitrification in the field. In: Miller, R.H., and D.R. Keeney (Ed.). *Methods of soil analysis, Part 2: Microbiological and Biochemical Properties.* Madison, WI., 1074-1065
- MULVANEY, R.L. 1984: Determination of ^{15}N -labeled dinitrogen and nitrous oxide with triple-collector mass spectrometers. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 48: 690-692
- MULVANEY, R.L. 1988: Evaluation of nitrogen- ^{15}N tracer techniques for direct measurement of denitrification in soil: III. Laboratory studies. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52, 1327-1332
- MULVANEY, R.L., and L.T. KURTZ. 1982: A new method for determination of ^{15}N -labeled nitrous oxide. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 46: 1178-1184

- MULVANEY, R.L., and L.T. KURTZ. 1984: Evolution of dinitrogen and nitrous oxide from nitrogen-15 fertilized soil cores subjected to wetting and drying cycles. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48 (3), 596-602
- MUNCH, J.C. 1990: Composition of denitrification products as effected by ecological conditions and type of denitrifying microorganisms. *Mitt. Dtsch. Bodenk. Gesellsch.* 60, 379-384
- MURRAY, R.E., PARSONS, L.L., and M.S. SMITH. 1989: Kinetics of nitrate utilization by mixed populations of denitrifying bacteria. *Appl. Envir. Microbiol.* 55, 717-721
- MUZIO, L.J., TEAGUE, M.E., KRAMLICH, J.C., COLE, J.A., MC CARTHY, J.M., and R.K. LYON. 1989: Errors in grab sample measurements of N₂O from combustion sources. *J. Air Pollut. Contrl Assoc.* 39: 287-293
- MYROLD, D.D. 1988: Denitrification in ryegrass and winter wheat cropping systems of western Oregon. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52, 412-416
- MYROLD, D.D., and J.M. TIEDJE. 1985: Establishment of denitrification capacity in soil: effects of carbon, nitrate and moisture. *Soil Biol. Biochem.* 17, 819-822
- NEETESON, J.J., GREENWOOD, D.J., and E.J.M.H. HABETS. 1986: Dependence of soil mineral N on N-fertilizer application. *Plant Soil* 91, 417-420
- NIELSEN, T.H., and N.P. REVSBECH, 1994. Diffusion chamber for ¹⁵N determination of coupled nitrification-denitrification associated with organic hot-spots in soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58:795-800.
- NÖMMIK, H. 1956: Investigation on Denitrification in Soil. *Acta Agric. Scand.* 6, 195-228
- NÖMMIK, H., and K. LARSSON. 1989: Measurement of Denitrification Rate in Undisturbed Soil Cores under Different Temperature and Moisture Conditions Using ¹⁵N Tracer Technique. 1. Experimental. *Swedish J. agric. Res.* 19, 29-44
- OTTOW, J.C.G. und M.E. EL DEMERDASH. 1983: Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration, des Sauerstoff-Partialdruckes und der N₂O-Spannung auf die Denitrifikationskapazität verschiedener Böden. *Landw. Forsch.* 36: 270
- OTTOW, J.G.G, BURTH-GEBAUER, I., and M.E. EL DEMERDASH. 1985: Influence of pH and partial oxygen pressure on the N₂O-N to N₂ ratio of denitrification. In: Golterman, H.L. (ed.) *Denitrification in the nitrogen cycle*, Plenum Press, New York, 101-120
- PAPEN, H., and H. RENNENBERG. 1990: Microbial processes involved in emissions of radiatively important trace gases. In: *Transactions 14th International Congress of Soil Science* (Aug. 12-18, 1990), Kyoto. Vol. II, 232-237
- PAPEN, H. VON BERG, R., HELLMANN, B. und H. RENNENBERG. 1991: Einfluß von saurer Beregnung und Kalkung auf chemolithotrophe und heterotrophe Nitrifikation in Böden des Höglwaldes. *Forstwissenschaftliche Forschungen* 39, 111-116
- PAPEN, H., HELLMANN, B., PAPKE, H., and H. RENNENBERG. 1993: Emission of N-Oxides from acid irrigated and limed soils of a coniferous forest in Bavaria. In: Orelund, R.S. (ed.). *Biogeochemistry of global change: Radiatively active trace gases*, 245-260
- PAPKE-ROTHKAMP, H. 1994: Einfluß saurer Beregnung und kompensatorischer Kalkung auf die Emission gasförmiger Stickstoffverbindungen aus Böden eines Fichtenbestandes. *Schriftenreihe des Fraunhofer-Instituts für atmosphärische Umweltforschung* Bd. 25

- PARKIN, T.B. 1987: Soil microsites as a source of denitrification variability, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51, 1194-1199
- PARKIN, T.B., and J.M. TIEDJE. 1984: Application of a soil core method to investigate the effect of oxygen concentration on denitrification. *Soil Biol. Biochem.* 16, 331-334
- PARKIN, T.B., SEXSTONE, A.J., and J.M. TIEDJE. 1985: Comparison of field denitrification rates determined by acetylene-based soil core and nitrogen-15 methods. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49, 94-99
- PARSONS, L.L., MURRAY, R.E., and M.S. SMITH. 1991: Soil denitrification dynamics: Spatial temporal variations of enzyme activity, populations and nitrogen gas loss. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 55, 90-95
- PARTON, W.J., MOSIER, A.R., OJIMA, D.S., VALENTINE, D.W., SCHIMEL, D.S., WEIER, K., and A.E. KULMALA. 1996: Generalized model for N₂ and N₂O production from nitrification and denitrification. *Global biogeochemical cycles* 10(3), 401-412
- PAUL, E.A., and F.E. CLARK. 1996: *Soil Microbiology and Biochemistry*. Academic Press, San Diego, Cal.
- PAYNE, W.J. 1981: *Denitrification*. John Wiley & Sons, Inc., New York
- PURI, G., and M.R. ASHMAN. 1999: Microbial immobilisation of ¹⁵N-labelled ammonium and nitrate in a temperate woodland soil. *Soil Biol. Biochem.* 31, 929-931
- RAUBUCH, M. und H. MEYER. 1996: Prozesse mikrobieller Stofftransformation im Freiland. *Ber. Forschungz. Waldökosysteme, Göttingen, Reihe B* 52, 117-125
- RECOUS, S., MACHET, J.M., and B. MARY. 1992: The partitioning of fertiliser-N between soil and crop: comparison of ammonium and nitrate applications. *Plant Soil* 144: 101-111
- ROBERTSON, G.P. 1989: Nitrification and denitrification in humid tropical ecosystems: Potential controls on nitrogen retention. In: Proctor, J. (ed.) *Mineral nutrients in tropical forest and savanna ecosystems*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 55-69
- ROBERTSON, G.P., and J.M. TIEDJE. 1984: Denitrification and nitrous oxide production in successional and old-growth Michigan forests. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48, 383-389
- ROBERTSON, G.P., and J.M. TIEDJE, 1987: Nitrous oxide sources in aerobic soils : nitrification, denitrification and other biological process. *Soil Biol. Biochem.* 29, 187-193
- ROBERTSON, L.A., and J.G. KUENEN. 1984: Aerobic denitrification: A controversy revived. *Arch. Microbiol.* 139, 351-354
- ROLSTON, D.E., BROADBENT, F.E., and D.A. GOLDHAMMER. 1979: Field measurement of denitrification: 2. Mass balance and sampling uncertainty. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43, 703-708
- ROSS, P.J., and A.E. MARTIN. 1970: A rapid procedure for preparing gas samples for nitrogen-15 determination. *Analyst* 95, 817-822
- RUNGE, M. 1974a: Stickstoff-Mineralisation im Boden eines Sauerhumus-Buchenwaldes. Teil 1: Mineralstickstoff-Gehalt und Netto-Mineralisation. *Ecologia Plantarum* 9(3), 201-218
- RUNGE, M. 1974b: Stickstoff-Mineralisation im Boden eines Sauerhumus-Buchenwaldes. Teil 2: Die Nitratproduktion. *Ecologia Plantarum* 9(3), 219-230
- RUSSOW, R., STEVENS R.J., and R.J. LAUGHLIN. 1996: Accuracy and precision for measurements of the mass ratio 30/28 in dinitrogen from air samples and its application to

- the investigation of N losses from soil by denitrification. *Isotopes Environ. Health Stud.* 32, 289-297
- SAHRAWAT, K.L., and D.R. KEENEY. 1986: Nitrous oxide emission from soil. In: Stewart, B.A. (ed.). *Advances in Soil Science, Volume 4*, Springer Verlag, New York, 103-148
- SCHIMEL, J.P., FIRESTONE, M.K., and M.K. KILLHAM. 1994: Identification of heterotrophic nitrification in a Sierran forest soil. *Appl. Environ. Microbiol.* 48, 802-806
- SCHLEGEL, H.G. 1984: *Allgemeine Mikrobiologie*. Thieme Verlag, Stuttgart
- SCHMIDT, G., SEGSCHNEIDER H.J., and R. RUSSOW. 1997: Determination of N-15 with nonrandom distribution of N₂ and N₂O in the soil atmosphere by GC-R-IRMS coupling. *Isotopes Environ. Health Stud.* 33: 235-243
- SCHMITT, M. 1994: Denitrifikation in saurer Nadelstreu. Diss. Bayreuter Forum Ökologie Bd. 7
- SCHOLEFIELD, D., HAWKINS J.M.B., and S.M. JACKSON. 1997: Development of a helium atmosphere technique for direct measurement of nitrous oxide and dinitrogen fluxes during denitrification. *Soil Biol. Biochem* 9-10, 1345-1352
- SCHUSTER, M., and R. CONRAD. 1992: Metabolism of nitric oxide and nitrous oxide during nitrification and denitrification in soil at different incubation conditions. *FEMSEC* 101, 133-143
- SEECH, A.G., and E.G. BEAUCHAMP. 1988: Denitrification in soil aggregates of different sizes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52, 1616-1621
- SEILER, W., and R. CONRAD. 1981: Field measurements of natural and fertilizer induced N₂O release rates from soils. *J. Air Poll. Cont. Assoc.* 31, 767-772
- SEXSTONE, A.J., PARKIN, T.B., and J.M. TIEDJE. 1985: Temporal response of soil denitrification rates to rainfall and irrigation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49, 99-103
- SIEGEL, R.S., HAUCK, R.D., and L.T. KURTZ. 1982: Determination of ³⁰N₂ and application to measurement of N₂ evolution during denitrification. *Soil Soc. Sci. Am. J.* 46, 68-74
- SKIBA, U., SMITH, K.A., and D. FOWLER. 1993: Nitrification and denitrification as sources of nitric oxide and nitrous oxide in a sandy loam soil. In: *Soil Biol. Biochem.* 25(11), 1527-1536
- SMITH, C.J., and P.M. CHALK. 1980: Gaseous nitrogen evolution during nitrification of ammonia fertilizer and nitrite transformations in soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44, 277-282
- SMITH, K.A. 1980: A model of the extent of anaerobic zones in aggregated soils, and its potential application to estimates of denitrification. *J. Soil Sci.* 31, 263-277
- SMITH, K.S., and J.R.M. ARAH. 1990: Losses of nitrogen by denitrification and emissions of nitrogen oxides from soils. *Proc. Fert. Soc. London*, No. 299
- STARK, J.M., and M.K. FIRESTONE. 1995: Isotopic labeling of soil nitrate pools using nitrogen-15-nitric oxide gas. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59, 844-847
- STEVENS, R.J., LAUGHLIN, R.J., ATKINS, G.J., and S.J. POSSER. 1993: Automated determination of nitrogen-15-labeled dinitrogen and nitrous oxide by mass spectrometry. *Soil Soc. Soc. Am. J.* 57, 981-988

- STEVENS, R.J., LAUGHLIN, R.J., BURNS, L.C., ARAH, J.R.M., and R.C. HOOD. 1997: Measuring the contributions of nitrification and denitrification to the flux of nitrous oxide from soil. *Soil Biol. Biochem.* 29(2), 139-152
- STEVENS, R.J., LAUGHLIN, R.J., and J.P. MALONE. 1998: Soil pH affects the processes reducing nitrate to nitrous oxide and di-nitrogenin. *Soil Biol. Biochem.* 30(8-9), 1119-1126
- STRONG, W.M., AUSTIN, E.R., HOLT, L.S., and R.J. BURESH. 1987: Determination of the combined nitrogen-15 content of dinitrogen and nitrous oxide in air. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51, 1344-1350
- STRUWE, S., and A. KJØLLER. 1991: Changes in nitrogen losses to the atmosphere; Proceedings in the European Workshop on Effects of Forest Management. Munich 1990, GSF-Bericht 43/91, 105-122
- SWERTS, M., MERCKX, R., and K. VLASSAK. 1996: Influence of carbon availability in the production of NO, N₂O, N₂ and CO₂ by soil cores during anaerobic incubation. *Plant Soil* 181, 145-151
- TIEDJE, J.M. 1988: Ecology of denitrification and dissimilatory nitrate reduction to ammonium. In: *Biology of anaerobic microorganisms*. Zehnder, A.J.B. (ed.). John Wiley Verlag, New York, 179-244
- TIEDJE, J.M., SEXSTONE, A.J., PARKIN, T.B., REVSBECH, N.P., and D.R. SHELTON. 1984: Anaerobic processes in soil. *Plant Soil* 76, 197-212
- TIETEMA, A., BOUTEN, W., and P.E. WARTENBERGH. 1991: Nitrous oxide dynamics in an oak-beech forest ecosystem in the Netherlands. *Forest Ecology and Management* 44, 53-61
- TIETEMA, A., WARMERDAM, B., LENTING, E., and L. RIEMER. 1992: Abiotic factors regulating nitrogen transformations in the organic layer of acid forest soils: Moisture and pH. *Plant Soil* 147, 69-78
- UMANOV, M.M. 1990: Biotic sources of nitrous oxide in the context of the global budget of nitrous oxide. In: Bouwman, A.F. (ed.) *Soils and the Greenhouse effect.*, John Wiley & Sons, Chichester, 263-268
- VAN DEN HEUVEL, R.M., MULVANEY, R.L., and R.G. HOEFT. 1988: Evaluation of nitrogen-15-tracer techniques for direct measurement of denitrification in soil: II. Simulation studies. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52, 1322-1326
- VAN DER LEE, G.E.M., D.E., WINDER, B., BOUTEN, W., and A. TIETEMA. 1999: Anoxic microsites in Douglas fir litter. *Soil Biol. Biochem.* 31, 1295-1301
- VINTHER, F. 1990: temperature and denitrification. In Danish. Report no. A93, National Agency of Environmental Protection, Copenhagen
- VITOUSEK, P.M., GROSZ, J.R., GRIEV, C.C., MELILLO, J.M., and W.A. REINERS. 1982: A comparative analysis of potential nitrification and nitrate mobility in forest ecosystems. *Ecological Monographs* 52, 155-177
- WANG, C.P. 1998: Soil and Temperature Influence on Microbiological Nitrogen Transformations. *Ber. Forschungsz. Waldökosysteme, Göttingen, Reihe A* 156
- WEATHERS, P.J. 1984: N₂O evolution by green algae. *Applied and Environmental Microbiology* 48, 1251-1253

- WEBSTER, E.A., and D.W. HOPKINS. 1996: Nitrogene and oxygen isotope ratios of nitrous oxide emitted from soil and produced by nitrifying and denitrifying bacteria. *Biol. Fertil. Soils* 22, 326-330
- WEIER, K.L., and J.W. GILLIAM. 1986: Effect of acidity on denitrification and nitrous-oxide evolution from atlantic coastal-plain soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50, 1202-1205
- WEIER, K.L., DORAN, J.W., POWER, J.F., and D.T. WALTERS. 1993: Denitrification and the Dinitrogen-Nitrous Oxide Ratio as Affected by Soil water, Available Carbon, and Nitrate. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57(1), 66-72
- WELL, R. 1993: Denitrifikation im Wurzelraum unterhalb der Ackerkrume. Mess-Methodik und Vergleich der ^{15}N -Bilanz- mit der ^{15}N -Gasfreisetzungsmethode. Diss. Fachber. Agrarwiss., Univ. Göttingen
- WELL, R., BECKER, K.W., and B. MEYER. 1993: Equilibrating of ^{15}N -gases by electrodeless discharge: a methode of indirect mass spectrometric analysis of 30N_2 for denitrification studies in soil. *Isotopenpraxis Environ. Health Stud.* 29, 175-180
- WELL, R., BECKER, K.W., LANGEL, R., MEYER, B., and A. REINEKING. 1998: Continuous flow equilibration for mass spectrometric analysis of dinitrogen emissions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62, 906-910
- WELL, R., and D.D. MYROLD. 1999: Laboratory evaluation of a new method for in situ measurement of denitrification in watersaturated soils. *Soil Biol. Biochem.* 31(8), 1109-1119
- WICKRAMASINGHE, K.N., RODGERS, G.A., and D.S. JENKINSONET. 1985: Transformations of nitrogen fertilizers in soil. *Soil Biol. Biogeochem.* 17, 625-630
- WILLIAMS, E.J., HUTCHINSON, G.L., and F.C. FEHSENFELD. 1992: NO_x and N_2O emissions from soil. *Global Biogeochemical Cycles* 6(4), 351-388
- YOSHIDA, T.M., and M. ALEXANDER. 1970: Nitrous oxide formation by *Nitrosomonas europaea* and heterotrophic microorganism. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 34, 880-882
- ZOU, X.M., VALENTINE, D.W., SANFORD, J.R.L., and D. BINKLEY. 1992: Resincore and buried-bag estimates of nitrogen transformations in Costa Rica lowland rainforests. *Plant Soil* 139, 275-283

Danksagung

Herrn Prof. Dr. M. Runge und Herrn Prof. Dr. H. Dierschke möchte ich herzlich für die Übernahme des Referates bzw. Korreferates und die vertrauensvolle Unterstützung danken.

Für den motivierenden Zuspruch und die stets eingeräumte Hilfsbereitschaft sei an dieser Stelle Herrn Prof. F. Beese herzlich gedankt.

Mit zahllosen Anregungen stand mir Dr. R. Brumme zur Seite. Ihm möchte ich für die intensiven Diskussionen, die gewährte Unterstützung und das rege Interesse am Fortgang der Arbeit herzlich danken.

Wenn es um methodische Detailfragen ging, war mir Dr. R. Well ein sehr zuverlässiger, gewissenhafter und innovativer Diskussionspartner. Ihm verdanke ich, als langjährigem Spezialisten, viele Einsichten in den Bereich der kniffligen Materie der ^{15}N -Equilibrierung.

Durch seine äußerst motivierte, produktive technische Unterstützung hat Herr Langel vom 'Isotopenlaboratorium für biologische und medizinische Forschung' wesentlich zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen. Für die nette, unkomplizierte Zusammenarbeit möchte ich mich herzlich bedanken.

Herr Dr. Russow und Herr Dr. Papen ermöglichten mir die methodischen Vergleichsmessungen. Für die Gastfreundschaft vor Ort sei Ihnen herzlich gedankt.

Dem Team des Zentrallabors ein 'Danke schön' für die engagierte Bearbeitung der Standardproben. Auch Oliver Malolepsy und Bettina Reiff sei für die z.T. sehr aufwendige Probenaufbereitung gedankt. Ohne ihre Hilfe hätten viele weitere Nächte zum Tag werden müssen.

Den Kampf gegen die Tücken der Hardware gewann ich mit Unterstützung von Dr. Rudolf Klinge, der mir auch durch seine aufmunternden Worte eine große Hilfe war. Zudem möchte ich mich herzlich bei Martin Egenolf, Dr. Martin Potthoff, Dr. Renate Baar, Dr. Werner Borken, Norbert Müller, Dr. Robert Teepe, Dr. Inken Wolf und Praveen Kumar für die nette Zeit bedanken, die wir gemeinsam im Institut verbrachten.

Angelika Tuscher hielt mir den Rücken frei, indem sie in flexibelster Weise die Kinderbetreuung übernahm. Ihre engagierte Fürsorge ließ mich guten Gewissens an der Fertigstellung dieses Werkes arbeiten. Ihr sei an dieser Stelle besonders herzlich gedankt.

Von ganzem Herzen danke ich meinen Eltern, die mir durch ihr Vertrauen und die in vielfältigster Weise gewährte fürsorgliche Unterstützung, eine nicht zu ersetzende Hilfe 'der besonderen Art' waren.

Mein Mann Dietmar Voß sowie unsere Söhne Aslak und Stian, die mir alle Kraft spendeten, mögen mir die Entbehrungen der vergangenen Monate verzeihen.

Lebenslauf

Familienstand: ledig, 2 Söhne (4 und 1 Jahr)
Staatsangehörigkeit: deutsch
Geburtsdatum: 11.02.1961
Geburtsort: Oslo/Norwegen

Schulausbildung

1967 - 1971 Besuch der 'Grundschule Gerlingsen', Iserlohn
1971 - 1981 Besuch des 'Gymnasium an der Stenner', Iserlohn

Beruflicher Werdegang

1982 - 1984 Ausbildung zur 'Biologisch Technischen Assistentin', Bückeberg
1984 - 1990 Studium der Biologie an der 'Georg-August-Universität', Göttingen
1990 - 1992 Anfertigung der Diplomarbeit zum Thema:
'Vergleichende Untersuchung der räumlichen Variabilität bodenchemischer Parameter in einem Buchen- und einem Fichtenbestand'
3/1992 - 12/1993 Tätigkeit als Wissenschaftliche Hilfskraft und Freie Mitarbeiterin im 'Forschungszentrum Waldökosysteme', Göttingen
Simulation zeitlich hochaufgelöster Wasserhaushaltsparameter
1/1994 - 12/1994 Tätigkeit als Wissenschaftliche Mitarbeiterin im 'Institut für Bodenkunde und Waldernährung' der Universität Göttingen
Dokumentation von Spurengasuntersuchungen
1/1995 Aufnahme des Promotionsvorhabens zum Thema:
'Prozesse und Regulation der N₂O- und N₂-Freisetzung aus Waldböden- Eine ¹⁵N-Tracerstudie unter Anwendung der ¹⁵N-Online-Equilibrierung'