

Institut für Bodenkunde und Standortslehre
Universität Hohenheim
Fachgebiet Biogeophysik
Prof. Dr. Thilo Streck

**Ein Vergleich zwischen Barometrischer Prozessseparation
(BaPS) und ^{15}N -Verdünnungsmethode zur Bestimmung der Brut-
tonitrifikationsrate im Boden**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
„Doktor der Agrarwissenschaften" (Dr. sc. agr. / Ph.D. in Agricultural Sciences)

An der Fakultät für Agrarwissenschaften

vorgelegt von

Ulrich Schwarz

2010

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig angefertigt, nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und inhaltlich oder wörtlich übernommene Stellen als solche gekennzeichnet habe. Ich habe noch keinen weiteren Promotionsversuch unternommen.

Stuttgart, den 15.03.2010

(Ulrich Schwarz)

Tag der mündlichen Prüfung:

07. Dezember 2010

1. Gutachter und Prüfer:

Prof. Dr. Thilo Streck

2. Gutachter und Prüfer:

PD. Dr. Claus Florian Stange

3. Prüfer und Vorsitzender der Promotionskommission:

Prof. Dr. Andreas Fangmeier

Dekan:

Prof. Dr. Joachim Sauerborn

Умные учатся на чужих ошибках, а дураки на своих
(Russisches Sprichwort)

Inhaltsverzeichnis

Abstract	I
Symbole und Abkürzungen	II
1 Einführung	1
1.1 Einleitung und Problemstellung	1
1.2 Ziel der vorliegenden Arbeit	2
2 Stand der Forschung	3
2.1 Grundlagen der Nitrifikation	3
2.2 Grundlagen der Denitrifikation	4
2.3 Publizierte Anwendungen der BaPS	5
3 Material und Methoden	10
3.1 Charakterisierung der Untersuchungsgebiete.....	10
3.2 BaPS-Methode	12
3.2.1 Allgemeine Berechnung.....	12
3.2.2 Erweiterungen	15
3.2.3 In der BaPS-Berechnung verwendete Werte und Verhältnisse.....	18
3.3 Sensitivitätsanalyse BaPS	19
3.3.1 Autotrophe und heterotrophe Nitrifikation	19
3.3.2 Respirationsquotient.....	21
3.3.3 pH-Wert.....	22
3.3.4 N ₂ und N ₂ O bei der Denitrifikation.....	24
3.3.5 Temperatur	25
3.4 ¹⁵ N-Verdünnungsmethode.....	29
3.5 ¹³ CO ₂ -Verdünnungsmethode.....	31
3.6 Bodenphysikalische und –chemische Bestimmungen.....	32
3.7 Gaschromatographische Messungen	33
3.8 Versuche.....	33
3.8.1 Referenzmessungen.....	34
3.8.2 Vorversuche	35
3.8.3 Hauptversuche	38
3.9 Statistik.....	40
4 Ergebnisse und Diskussion	41
4.1 Sensitivitätsanalyse BaPS	41
4.1.1 Autotrophe und heterotrophe Nitrifikation	41
4.1.2 Respirationsquotient.....	43
4.1.3 pH-Wert.....	43

4.1.4	N ₂ und N ₂ O bei der Denitrifikation.....	45
4.1.5	Temperatur	45
4.2	Versuche.....	48
4.2.1	Referenzmessungen.....	48
4.2.2	Vorversuche	58
4.2.3	Hauptversuche.....	84
4.3	Fehlerhafte Berechnung von k _{Nit} aufgrund von ε.....	101
4.4	Kritische Betrachtung zu BaPS-Berechnungen.....	102
5	Schlussbetrachtung	104
6	Zusammenfassung / Summary.....	106
7	Literatur.....	109
8	Verzeichnisse.....	115
8.1	Tabellenverzeichnis.....	115
8.2	Abbildungsverzeichnis	115
9	Anhang	121

Abstract

Besides the carbon cycle, the nitrogen cycle plays a central role in soil. A key process of this cycle is nitrification. In practice, nitrification is measured as gross or net nitrification. Net nitrification rates are measured by determining the net change in the nitrate or ammonium pool over a period of time. Net rates are difficult to interpret, because the net nitrification rate is the sum of nitrate producing and consuming processes. In contrast, gross nitrification quantifies the total production of nitrate via nitrification.

There are two methods for measuring gross nitrification: the ^{15}N -Pool dilution technique and Barometric Process Separation (BaPS). In the ^{15}N -Pool dilution technique, nitrate enriched with the heavier isotope ^{15}N is added to soil, and the dilution of the ^{15}N pool and the change in the nitrate pool are measured over time. The BaPS method measures changes in pressure and the oxygen- and carbon dioxide concentration of the atmosphere in a closed chamber. The gross nitrification rate can then be computed by a step-by-step solution of the gas balance equations.

In the present study, ^{15}N enriched nitrate was added to soil and then put into the BaPS-incubation chamber. By this procedure gross nitrification rates were measured simultaneously with both the ^{15}N -Pool dilution technique and the BaPS method.

The aim of the present study was to find out under which conditions the two methods yield similar results and under which conditions different results. In the latter case, the thesis aimed at elucidating the cause for the disagreement between both methods. For this purpose extensive research on two agricultural soils from North China and three soils from Southwest Germany was undertaken. The two methods were compared under the following conditions: 1) application of ammonium fertilizer, 2) addition of nitrification inhibitors, 3) varying soil water contents, and 4) different soil temperatures. Moreover, a new methodological approach was tested: the $^{13}\text{CO}_2$ -Pool dilution technique. Combining this method with the ^{15}N -Pool dilution technique and the Barometric Process Separation made it possible to exactly determine the pH and respiration coefficient in situ.

Both techniques corresponded well in soil with $\text{pH} < 6$. In soil with higher pH, both methods led to very different results. The reason is that pH has a strong impact on the calculation of the nitrification rate in the BaPS method. In nearly all experiments with neutral to alkaline soils, the BaPS technique yielded higher nitrification rates than the ^{15}N -Pool dilution technique if pH was determined in 0.01 M CaCl_2 . With pH determined in water, there was good agreement or nitrification rates were too low. Fertilization with ammonium did not induce an increase of nitrification in a sandy soil with $\text{pH} < 6$. A decrease in nitrification to less than 60% was achieved by the application of the nitrification inhibitor DCD. For both techniques a positive correlation between temperature and nitrification rates was found. There was no correlation between water filled pore space and nitrification rate.

Symbole und Abkürzungen

^{15}N -Messung	-	^{15}N -Verdünnungsmethode
A_{Nit}	-	autotrophe Nitrifikation
ATH	-	Allylthioharnstoff (Nitrifikationsinhibitor)
BaPS	-	Barometrische Prozessseparation
C_{carb}	[Gew. %]	karbonatischer Kohlenstoff
c_{nit}	$[\mu\text{g N kg}^{-1} \text{ Boden h}^{-1}]$	Nitratverbrauchsrate (Denitrifikation und Nitrat-Immobilisierung)
$\text{CO}_{2,\text{aq}}$	[mol]	Anzahl der im Wasser gelösten CO_2 -, HCO_3^- - und CO_3^{2-} -Moleküle
$\text{CO}_{2,\text{Den}}$	[mol]	Anzahl der entstandenen CO_2 -Moleküle bei der Denitrifikation
$\text{CO}_{2,\text{Nit}}$	[mol]	Anzahl der verbrauchten CO_2 -Moleküle bei der Nitrifikation
$\text{CO}_{2,\text{R}}$	[mol]	Anzahl der entstandenen CO_2 -Moleküle bei der Respiration
C_{org}	[Gew. %]	organischer Kohlenstoff
DCD	-	Dicyandiamid (Nitrifikationsinhibitor)
DMPP	-	3,4-Dimethylpyrazolphosphat (Nitrifikationsinhibitor)
GC	-	Gaschromatograph
H_0	$[\mu\text{g kg}^{-1} \text{ Boden}]$	$^{15}\text{NO}_3\text{-N}$ bzw. $^{13}\text{CO}_2\text{-C}$ zum Zeitpunkt t_0
H_1	$[\mu\text{g kg}^{-1} \text{ Boden}]$	$^{15}\text{NO}_3\text{-N}$ bzw. $^{13}\text{CO}_2\text{-C}$ zum Zeitpunkt t_1
inflow	$[\mu\text{g CO}_2\text{-C kg}^{-1} \text{ Boden h}^{-1}]$	$\text{CO}_{2,\text{R}}$ und $\text{CO}_{2,\text{Den}}$ bei der $^{13}\text{CO}_2$ -Verdünnungsmethode
k. A.	-	keine Angaben
k_{Den}	$[\mu\text{g N kg}^{-1} \text{ Boden h}^{-1}]$	Denitrifikationsrate
$K_{\text{H}_2\text{CO}_3}$	-	Gleichgewichtskonstante H_2CO_3 ($10^{-6,35}$) für die Berechnung des Kalk-Kohlensäuregleichgewicht
KH_{CO_2}	$[\text{mol l}^{-1} 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}]$	Henrykonstante CO_2
$K_{\text{HCO}_3^-}$	-	Gleichgewichtskonstante HCO_3^- ($10^{-10,33}$) für die Berechnung des Kalk-Kohlensäuregleichgewicht
KH_{O_2}	$[\text{mol l}^{-1} 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}]$	Henrykonstante O_2
k_{Nit}	$[\mu\text{g N kg}^{-1} \text{ Boden h}^{-1}]$	Nitrifikationsrate
k_{Res}	$[\mu\text{g C kg}^{-1} \text{ Boden h}^{-1}]$	Respirationsrate
$M(\text{C})$	$[\text{g mol}^{-1}]$	Molare Masse von C
$M(\text{N})$	$[\text{g mol}^{-1}]$	Molare Masse von N
M_0	$[\mu\text{g kg}^{-1} \text{ Boden}]$	$^{14}\text{NO}_3\text{-N} + ^{15}\text{NO}_3\text{-N}$ bzw. $^{12}\text{CO}_2\text{-C} + ^{13}\text{CO}_2\text{-C}$ zum Zeitpunkt t_0
M_1	$[\mu\text{g kg}^{-1} \text{ Boden}]$	$^{14}\text{NO}_3\text{-N} + ^{15}\text{NO}_3\text{-N}$ bzw. $^{12}\text{CO}_2\text{-C} + ^{13}\text{CO}_2\text{-C}$ zum Zeitpunkt t_1

n	[mol]	Anzahl der gasförmigen Moleküle
n.b.	-	nicht bestimmt
n _{aq}	[mol]	Anzahl der Wasserdampfmoleküle
N _x O _y	[mol]	Anzahl der N ₂ - und N ₂ O-Moleküle
O _{2,aq}	[mol]	Anzahl der im Wasser gelösten O ₂ -Moleküle
O _{2,Nit}	[mol]	Anzahl der verbrauchten O ₂ -Moleküle bei der Nitrifikation
O _{2,R}	[mol]	Anzahl der verbrauchten O ₂ -Moleküle bei der Respiration
outflow	[μg CO ₂ -C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	CO _{2,Nit} und CO _{2,aq} bei der ¹³ CO ₂ -Verdünnungsmethode
p	[Pa]	Druck
p ₀	[Pa]	Druck vor Volumenvergrößerung
p ₁	[Pa]	Druck nach Volumenvergrößerung
p _{aq}	[Pa]	Dampfdruck
p _{CO₂}	[Pa]	Partialdruck von CO ₂
p _{O₂}	[Pa]	Partialdruck von O ₂
R	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]	Boltzmannkonstante
RQ	[mol mol ⁻¹]	Respirationsquotient
sf	-	Methode zu Berechnung der BaPS-Raten (engl. straight forward)
SPINMAS	-	Massenspektrometer zum Messen von anorganischem Stickstoff
t	[h]	Zeit
t ₀	[h]	Startzeitpunkt des Versuchs
t ₁	[h]	Ende des Versuchs
T	[K]	Temperatur
T _{bod}	[°C]	Bodentemperatur
TG	[g]	Trockenmasse
T _{head}	[°C]	Temperatur im Headspace
UFZ	-	Umweltforschungszentrum
UMS	-	Umweltanalytische Mess-Systeme GmbH
V _{aq}	[ml]	Volumen des Wassers im Boden
V _{head}	[m ³]	Headspace-Volumen
V _S	[m ³]	bekanntes Volumen zur Bestimmung von V _{head}
WFPS	[%]	gefüllter Porenwasserraum (engl. water filled porespace)
WG grav.	[%]	gravimetrischer Wassergehalt
WG vol.	[%]	volumetrischer Wassergehalt
WHC	[%]	Speicherkapazität (engl. water-holding capacity)

X	-	Methode zu Berechnung der BaPS-Raten (unknown process)
z	-	Term aus Kalk-Kohlensäuregleichgewicht
α	[mol mol ⁻¹]	Verhältnis $\Delta\text{CO}_{2,\text{Den}}$ zu $\Delta\text{N}_x\text{O}_y$ (Wert zwischen 2 und 2,5)
γ	[mol mol ⁻¹]	Verhältnis $\text{CO}_{2,\text{R}}$ zu $-\text{O}_{2,\text{Nit}}$
ΔT	[K]	Temperaturmessfehler oder -ungenauigkeit
δ	[mol mol ⁻¹]	Verhältnis O_2 zu CO_2 bei der autotrophen Nitrifikation
ε	-	Faktor des Sauerstoffverbrauchs bei der Nitrifikation
λ	[mol mol ⁻¹]	Verhältnis $\text{CO}_{2,\text{Den}}$ zu $\text{CO}_{2,\text{R}}$
$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$	[g cm ⁻³]	Dichte von Wasser

1 Einführung

1.1 Einleitung und Problemstellung

Der Stickstoff (N) befindet sich im Boden in einem kontinuierlichen Kreislauf. Dieser Kreislauf spielt neben dem Kohlenstoffkreislauf eine zentrale Rolle. Stickstoff ist vor Kalium und Phosphor das Hauptnährelement der Pflanzen. Er ist nach Wasserstoff (H), Sauerstoff (O) und Kohlenstoff (C) mengenmäßig an vierter Stelle in den Lebewesen vertreten. N kann als organischer Dünger, Harnstoff, Ammonium (NH_4^+) und Nitrat (NO_3^-) zu Düngezwecken ausgebracht werden. Dies geschieht vor allem auf landwirtschaftlich genutzten Böden, da sie der Nahrungsmittelproduktion dienen und flächenmäßig einen großen Anteil einnehmen. In Deutschland wurde 2008 47% der Fläche landwirtschaftlich genutzt. Gut zwei Drittel entfielen auf Ackerland, knapp ein Drittel auf Grünland. Im Gegensatz dazu werden in China nur 10% der Gesamtfläche ackerbaulich genutzt. Der wachsende Bevölkerungsdruck und die Industrialisierung haben deshalb zu einer Intensivierung landwirtschaftlicher Produktion auf diesen Flächen geführt. Große Mengen an stickstoffhaltigem Dünger werden eingesetzt, um die Erträge zu steigern. So stieg in China der Mineraldüngereinsatz auf Getreideanbauflächen zwischen 1977 und 2005 von 7,1 auf 26,2 Millionen Tonnen, was einem Anstieg um 271% entspricht. Gleichzeitig stieg der Getreideertrag allerdings „nur“ von 283 auf 484 Millionen Tonnen, ein Anstieg um 71% (Ju et al., 2009). Die Diskrepanz zwischen stark zunehmendem Mineraldüngereinsatz und weniger stark ansteigendem Ertrag birgt logischerweise Risiken für die Umwelt.

Nitrat, das von Pflanzen oder Mikroorganismen nicht aufgenommen wird, kann im Boden nicht an Bodenpartikel gebunden werden. Bei Niederschlag wird es in tiefere Schichten verlagert (Nitratauswaschung) und ist somit für Pflanzen und einen Großteil der Mikroorganismen nicht mehr verfügbar. Gelangt es ins Grundwasser, wird dieses verschmutzt. Ab 50 mg l^{-1} ist es nicht mehr als Trinkwasser geeignet.

Wird ammoniumhaltiger Dünger auf alkalischen Böden ausgebracht, besteht die Gefahr der Ammoniak-Volatilization (Pacholski, 2003; Roelcke, 1994). Ammoniak-Volatilization bedeutet, dass gasförmiges Ammoniak (NH_3) von der Bodenoberfläche in die Atmosphäre übergeht (Kirk und Nye, 1991). Dies ist erstens mit einem Verlust von Stickstoffdünger auf der Fläche verbunden und zweitens mit der Gefahr, dass das Ammoniak an der deponierten Stelle zu Schäden führt.

Unter anaeroben Bedingungen kann Nitrat zu Luftstickstoff (N_2) denitrifiziert werden. Die wenigsten Pflanzen und Mikroorganismen sind in der Lage N_2 zu fixieren. Somit bedeutet die Denitrifikation einen Stickstoffverlust für die Fläche. Eine weitere Gefahr ist, dass bei der Denitrifikation das Zwischenprodukt Lachgas (N_2O) entsteht. Entweicht dieses aus dem Boden und gelangt es in die Atmosphäre, ist es als Treibhausgas aktiv. Sein relatives Treibhauspotential ist 300-mal größer als das von Kohlenstoffdioxid (CO_2 ; Olivier et al., 1998). Das bedeutet, dass ein Lachgasmolekül den gleichen Treibhauseffekt wie 300 Moleküle Kohlenstoffdioxid besitzt.

Eine genaue Kenntnis der Prozesse und Stoffflüsse ist somit wichtig, um Probleme erkennen und gegenzusteuern zu können. Mit Hilfe der Barometrischen Prozessseparation (BaPS) lassen sich sowohl die Umsätze der Nitrifikation als auch der Denitrifikation simultan bestimmen.

1.2 Ziel der vorliegenden Arbeit

Die Barometrische Prozessseparation (BaPS) ist eine relativ neue Methode zur simultanen Bestimmung der Bruttonitrifikations-, Bruttodenitrifikations- und der Respirationsraten in Böden (Ingwersen et al., 1999). Bis vor kurzem wurden meistens die Nettonitrifikationsraten gemessen. Bei den Nettonitrifikationsraten wird die Änderung des Nitrat- oder Ammoniumpools über eine festgelegte Messdauer bestimmt. Hingegen wird mit der Bruttonitrifikationsrate, der Gesamtfluss der Nitrifikation, ohne irritierenden Einfluss von verbrauchenden Prozessen (z. B. Nitrataufnahme durch Pflanzen oder Mikroorganismen; Immobilisierung), gemessen (Murphy et al., 2003). Die relativ leicht zu verwendende „buried-bag“ Technik (Eno, 1960) wird eingesetzt, um Nettonitrifikationsraten zu bestimmen. Jedoch liefert sie teilweise mehr als 10mal geringere Raten als die Bruttonitrifikationsraten (Dannenmann et al., 2007a; Gao et al., 2008b; Ingwersen et al., 1999; Rosenkranz et al., 2006; Sun et al., 2005; Sun et al., 2009). Als Standardmethode zur Bestimmung der Bruttonitrifikation gilt die ^{15}N -Verdünnungsmethode (Davidson et al., 1991; Kirkham und Bartholomew, 1954). Dies ist eine Technik, bei der ^{15}N -Isotope in den Boden eingebracht werden und die Konzentrationsänderungen in einem Massenspektrometer gemessen werden müssen. Sie ist im Vergleich zur BaPS-Technik kostenintensiver, zeitaufwendiger und schwieriger zu handhaben (Stange und Neue, 2009; UMS, 2000). Verschiedene Studien haben die BaPS-Methode mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode für Waldböden verglichen und eine gute Übereinstimmung gefunden (Breuer et al., 2002; Ingwersen et al., 1999; Kiese et al., 2002). Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die BaPS auf Ackerböden in Deutschland und China anzuwenden und zu untersuchen, unter welchen Bedingungen die beiden Techniken zu ähnlichen Ergebnissen gelangen, und bei etwaigen Abweichungen die Unterschiede zwischen den Ergebnissen zu erklären.

2 Stand der Forschung

Stickstoff kommt in organischen und anorganischen Verbindungen vor. Im Oberboden liegt meist mehr als 90% des Gesamtstickstoffs organisch gebunden vor (Scheffer et al., 2008). Organische N-Verbindungen können zu Ammonium (NH_4^+) mineralisiert und Ammonium kann zu Nitrat (NO_3^-) nitrifiziert werden. Durch die Immobilisierung werden NH_4^+ und NO_3^- zu organischen Verbindungen umgewandelt. Wird Nitrat zu molekularem Stickstoff (N_2) umgesetzt, spricht man von Denitrifikation. Die Zusammensetzung der Luft besteht zu 78 Volumenprozent (76% Massenanteil) aus molekularem Stickstoff. Lediglich ein geringer Teil von Mikroorganismen kann diesen nutzen und in seine Körpersubstanz einbauen oder an Pflanzen (Leguminosen) abgeben. Dieser Prozess wird als Stickstofffixierung bezeichnet. Mit der BaPS kann man zwei Prozesse des Stickstoffkreislaufs (Abbildung 1) untersuchen, die Nitrifikation und die Denitrifikation.

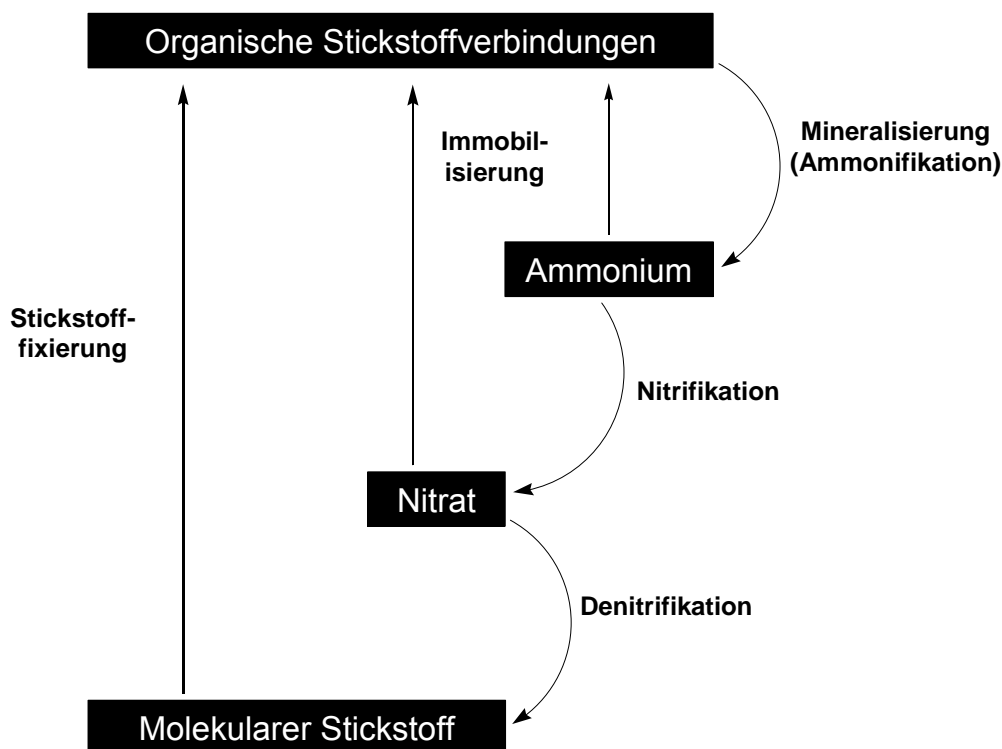
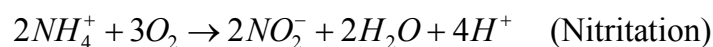


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Stickstoffkreislaufs.

2.1 Grundlagen der Nitrifikation

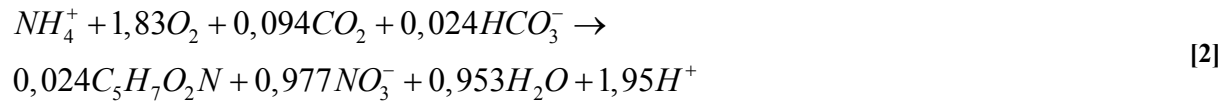
Unter Nitrifikation wird allgemein die Oxidation von Ammonium über Nitrit (NO_2^-) zu Nitrat verstanden. Sie wird in zwei Stufen durch einige chemolithoautotrophe Bakteriengattungen durchgeführt (Gleichung [1]). NH_4^+ wird durch die Nitrosobakterien oxidiert (Nitritation), NO_2^- durch die Nitrobakterien (Nitratation).



[1]

Im Gegensatz zu den heterotrophen Organismen, die organischen Kohlenstoff oxidieren und dadurch Energie für ihren Bau- und Stoffwechsel erhalten, gelangen die au-

totrophen Nitrifikanten über die Oxidation von NH_4^+ zu ihrer Energie (Rheinheimer, 1988). Sie verwenden zum Aufbau von Biomasse anorganischen Kohlenstoff. Dadurch wird Sauerstoff frei, der dann für die Oxidation zur Verfügung steht. Die Gesamtreaktion aus der Oxidation des Ammoniums zu Nitrat und dem Aufbau der Biomasse (Nährungsformel $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$) kann folgendermaßen dargestellt werden (Gleichung [2]; Ebeling et al., 2006):



Neben der chemolithoautotrophen Nitrifikation ist ebenso der Vorgang der heterotrophen Nitrifikation bekannt. Diese ist aber nicht mit Zellwachstum und Biomasseproduktion verknüpft. Es handelt sich vielmehr um eine Art Cooxidation, d.h. eine gemeinsame Oxidation von Ammonium und organischen Substraten. Elektronendonator und Kohlenstoffquelle sind verschiedene Verbindungen. Obwohl die heterotrophen Nitrifizierer zahlenmäßig den autotrophen überlegen sind und ihre Wachstumsraten bis zu einer Zehnerpotenz höher liegen, ist ihr Anteil an den natürlichen Nitrifikationsprozessen nur gering (Willke, 1998). Die Nitrifikationsrate der heterotrophen Organismen spielt jedoch bei schlechten Wachstumsbedingungen (niedriger pH-Wert, hohe Temperaturen) der autotrophen Nitrifikanten eine Rolle (Schlegel, 2006).

Mit Hilfe von Nitrifikationsinhibitoren kann man die Nitrifikation blockieren. Die meisten Inhibitoren blockieren den ersten Schritt, die Nitritation (Lin, 1995; Zerulla et al., 2001). Jedoch kommt es auch bei der Hemmung des zweiten Schrittes, der Nitrifikation, zum Erliegen der Nitrifikation, da Ammonium- und Nitritoxidierer sensitiv gegenüber ihrem eigenen Endprodukt sind (Frank, 1996).

2.2 Grundlagen der Denitrifikation

Bei der Denitrifikation wird Nitrat schrittweise zu molekularem Stickstoff reduziert. Hierbei können verschiedene Intermediate (NO_2^- , NO und N_2O) entstehen (Gleichung [3]). Die Denitrifikation ist der bekannteste biologische Prozess, durch den gebundener Stickstoff zu Stickstoffgasen zersetzt und letztlich wieder in den Stickstoffkreislauf der Atmosphäre zurückgeführt werden kann (Schlegel, 2006). Wie bei der Nitrifikation sind auch bei der Denitrifikation verschiedene bakterielle Enzyme beteiligt. Im Unterschied zu Nitrifikation kann die Denitrifikation jedoch von einem einzigen Organismus durchgeführt werden. Die Denitrifikanten, zu denen *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Thiobacillus*, *Propionibacterium* und andere gehören, sind fakultativ anaerob und nutzen NO_3^- statt O_2 als Elektronenakzeptor für die Atmung. Bei hohen O_2 -Konzentrationen wird der aerobe Metabolismus der Mikroorganismen gefördert, sodass kein Nitrat reduziert wird (Lamers, 2008; Wrage, 2003).



2.3 Publizierte Anwendungen der BaPS

Die BaPS wurde nach der Vorstellung der Methode von Ingwersen et al., 1999 weitere 18mal angewendet (Datenbank Scopus Oktober 2009) und die Ergebnisse veröffentlicht (Tabelle 1). Dabei zeigten sich z. T. erhebliche Schwierigkeiten beim Anwenden der Methode. Mit der BaPS wurden die Raten im Wald (zehnmal) im Grünland (fünfmal) und auf Ackerböden (viermal) untersucht. Größtenteils wurde mit Boden aus Deutschland (achtmal), China (sechsmal) und Australien (dreimal) gearbeitet. Bei jeweils einer Veröffentlichung stammte der Boden aus Dänemark (Brüggemann et al., 2005), Ungarn (Rosenkranz et al., 2006) oder Burkina Faso (Brümmer et al., 2008). Bei vier der 19 Anwendungen wurde neben den Nitrifikationsraten, die mit der BaPS berechneten Denitrifikationsraten angegeben (Gao et al., 2008a; Gao et al., 2008b; Sun et al., 2005; Sun et al., 2009). Hierbei haben Gao et al., 2008a; Gao et al., 2008b und Sun et al., 2005 die N_2O -Flüsse aus einem Verhältnis von N_2 zu N_2O abgeleitet. Die Bruttonitrifikationsraten bei den Veröffentlichungen lagen zwischen 0 und $3600 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ bzw. zwischen 0 und $37 \text{ mg N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Zur Bestimmung der Raten musste man Boden in die BaPS-Inkubationskammer füllen (Kapitel 3.8 Versuche). Dabei kamen unterschiedliche Kammern zum Einsatz. So wurden bei Breuer et al., 2002; Heidenfelder, 2002 und Ingwersen et al., 1999 noch Plexiglaszylinder verwendet, die man in ein Wasserbad stellen konnte. Heidenfelder, 2002 führte die erste Modifikation durch. Sie erweiterte die Berechnungen um das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht (Kapitel 3.2 BaPS-Methode). Anschließend kam es bei der BaPS zu Vermarktung durch die Firma Umweltanalytische Mess-Systeme GmbH (UMS; UMS, 2000). Bei diesem System besteht die Inkubationskammer aus Metall, das Kühlwasser fließt durch den Boden des Gehäuses, und es werden Online-Sensoren verwendet. Die Berechnung der Raten erfolgte nun über die mitgelieferte UMS-Software. Dabei kam es zu gravierenden Berechnungsfehlern, die erst durch Ingwersen et al., 2008 erkannt und behoben wurden. 14 der 19 Veröffentlichungen arbeiteten mit dieser fehlerhaften Berechnung.

Bei elf Veröffentlichungen wurde simultan zur BaPS-Technik, die Standardmethode zur Bestimmung der Bruttonitrifikationsraten, die ^{15}N -Verdünnungsmethode (Kapitel 3.4 ^{15}N -Verdünnungsmethode), angewendet. Hiervon haben Brümmer et al., 2008; Dannenmann et al., 2007a; Ingwersen et al., 2008 und Müller et al., 2004 die ^{15}N -Verdünnungsmethode bei jeder Messung verwendet. Dannenmann et al., 2007a konnten jedoch aufgrund von Homogenisierungsschwierigkeiten mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode keine Ergebnisse erzielen. Auch konnten die Nitrifikationsraten, die mit der BaPS-Technik gemessen wurden nicht verwendet werden. Bei Breuer et al., 2002; Heidenfelder, 2002; Ingwersen et al., 1999; Kiese et al., 2002; Matejek et al., 2008; Rosenkranz et al., 2006; und Stange und Neue, 2009 wurde die ^{15}N -Verdünnungsmethode nur zu Validierungszwecken eingesetzt und anschließend ausschließlich die BaPS-Technik angewandt. Bei der Bestimmung der Raten mit Hilfe der BaPS fließen Werte und Verhältnisse (Kapitel 3.2 BaPS-Methode) in die Berechnung ein. So sind der Respirationsquotient (RQ), der Anteil der autotrophen Nitrifikation (A_{Nit}), der pH-Wert und das Verhältnis von Stickstoff zu Lachgas (α) bei der Denitrifikation notwendig, um die Nitrifikationsraten zu ermitteln. A_{Nit} , α , RQ und pH des Bodens lassen sich selten eindeutig bestimmen. Durch Variieren dieser Werte und Verhältnisse kann man die Ergebnisse der Nitrifikationsraten, die mit der BaPS berechnet wurden, verändern (Kapitel 3.3 Sensitivitätsanalyse). Man hat dadurch die Möglichkeit, die BaPS-Nitrifikationsraten so anzupassen, dass diese mit den Nitrifikationsraten übereinstimmen, die aus der ^{15}N -Verdünnungsmethode berechnet wurden. Dies geschah mit Hilfe des RQs bei Breuer et al., 2002; Matejek et al., 2008; Müller et al., 2004 und Rosenkranz et al., 2006. Ingwersen et al., 2008 und Stange und Neue, 2009 konnten mit dem $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ ähnliche Ergebnisse zwischen der BaPS und ^{15}N -Verdünnungsmethode erzielen. Somit gelangte man bei der simultanen Messung zwischen BaPS und ^{15}N -

Verdünnungsmethode jedes Mal zu einer guten Übereinstimmung. Dies wurde bei acht der elf Veröffentlichungen, die simultan maßen, durch Verändern des RQs oder des Extraktionsmediums für den pH-Wert erreicht. In den Publikationen wurde das Extraktionsmedium für die Bestimmung des pHs (Wasser, Calciumchlorid oder Kaliumchlorid) selten erwähnt. Ingwersen et al., 2008 konnten jedoch einen großen Einfluss auf die Berechnung der Nitrifikationsraten feststellen. Bei den Veröffentlichungen wurden häufig die Werte und Verhältnisse, mit denen gerechnet wurde, nicht angegeben oder waren unvollständig. Es ist wahrscheinlich, dass bei Verwendung des UMS-BaPS-Systems die Standardwerte ($\alpha = 2,33$; $RQ = 1$; $A_{\text{Nit}} = 0,75$) benutzt wurden.

Gao et al., 2008b; Matejek et al., 2008; Rosenkranz et al., 2006; Sun et al., 2005 und Sun et al., 2009 haben zu den Bruttonitrifikationsraten gemessen mit der BaPS zusätzlich die Nettonitrifikationsraten mit Hilfe der „burried bag“-Methode nach Eno, 1960 bestimmt. Hierbei gelangten sämtliche Autoren zu dem Ergebnis, dass die Nettonitrifikationsraten geringer sind als die Bruttonitrifikationsraten. Die Raten sind teilweise bis zu 93mal kleiner. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass die Nettonitrifikationsraten im Feld und die Bruttonitrifikationsraten im Labor bestimmt wurden.

Es wird kontrovers diskutiert, ob Lachgasemissionen positiv mit höheren Nitrifikationsraten korrelieren. Breuer et al., 2002; Brümmer et al., 2008; Chen und Huang, 2006; Ingwersen et al., 1999; Kiese et al., 2008 und Kiese et al., 2002 fanden in den unterschiedlichen Regionen, Vegetationen und Landnutzungen diesen Zusammenhang, während bei Rosenkranz et al., 2006 und Stange und Neue, 2009 keine Korrelation gefunden werden konnte. Ein ähnlich heterogenes Bild zeichnete sich bei steigendem Wassergehalt ab. Hier maßen Breuer et al., 2002; Heidenfelder, 2002 und Ingwersen et al., 1999 fallende Nitrifikationsraten, während bei Gao et al., 2008a steigende Raten gemessen wurden. Brüggemann et al., 2005 berichteten von höheren Raten in der Auflage als im A_h -Horizont und machte den höheren Wassergehalt der Auflage dafür verantwortlich. Stange, 2007 fand bei Buchenstreu ein Optimum bei 290% gravimetrischem Wassergehalt (WG grav.) und 25°C, Kiese et al., 2008 ein Optimum von 65% gefülltem Porenwasserraum (WFPS) und Brümmer et al., 2008 maßen die höchsten Raten bei einer mittleren Speicherkapazität (WHC). Stange, 2007 erklärte fallende Nitrifikationsraten bei steigendem Wassergehalt mit Sauerstoffmangel. Es fällt schwer die Ergebnisse der Autoren zu vergleichen, da oft unterschiedliche Angaben zum Wasser im Boden gemacht wurden. So fanden sich in den Publikationen gravimetrischer Wassergehalt (WG grav.), volumetrischer Wassergehalt (WG vol.), gefüllter Porenwasserraum (WFPS), Speicherkapazität (WHC) und Matrixpotential, um den Anteil des Wassers im Boden auszudrücken. Beim Einfluss der Temperatur (T) auf die Nitrifikationsraten waren sich die Autoren allerdings einig. Breuer et al., 2002; Gao et al., 2008a; Ingwersen et al., 1999; Stange und Neue, 2009 und Sun et al., 2005 fanden bei steigenden Temperaturen steigende Nitrifikationsraten. Auch soll nach Stange und Neue, 2009 das Wasser des Bodens keinen so großen Einfluss auf die Nitrifikationsraten haben wie die Temperatur. Einen saisonalen Verlauf der Nitrifikation stellten Kiese et al., 2008 und Kiese et al., 2002 in Australien fest. Rosenkranz et al., 2006 fanden keinen saisonalen Verlauf in Ungarn und Stange und Neue, 2009 in Ackerböden in Mitteldeutschland nur teilweise.

Tabelle 1: Publikationen, die mit der BaPS arbeiteten und deren Ergebnisse

Studie	BaPS-System	Anwendungsgebiet	pH	Verhältnisse/ Werte				BaPS-Nitrifikationsrate	simultane ¹⁵ N-Messung	Ergebnisse	
				α	RQ	A _{Nit}	T [°C]				Bodenwasser
Ingwersen et al. (1999)	Ingwersen et al. (1999)	organische Auflage, Nadelwald; Süddeutschland	3,6-4	2,38	1	0	20	70% WG grav.	420-760 [$\mu\text{g N kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$]	ja	gute Übereinstimmung der beiden Methoden
		Nadelwald; Süddeutschland					5-25	14-37% WG vol.	3,1-17,4 [$\text{mg N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$]	nein	Nitrifikationsraten und Temperatur positiv korreliert
							15	35-52% WG vol.	3,4-20,2 [$\text{mg N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$]	nein	Nitrifikationsraten und Bodenwasser negativ korreliert
Breuer et al. (2002)	Ingwersen et al. (1999)	tropischer Regenwald; Queensland, Australien	6	k.A.	-	0,50	20	70% WG grav.	600 [$\mu\text{g N kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$]	ja	gute Übereinstimmung der beiden Methoden
			4,8-6				22% WG grav.	80 [$\mu\text{g N kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$]	nein	Nitrapyrin und Acetylen verringerten Nitrifikation um 40%	
							14-23	34% WFPS	2,0-20,0 [$\text{mg N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$]	nein	Nitrifikationsraten und Temperatur positiv korreliert
Heidenfelder (2002)	Ingwersen et al. (1999) und Modifikationen	Laubwald; Süddeutschland	7 (CaCl ₂)	k.A.	1	k.A.	8	k.A.	80 [$\mu\text{g N kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$]	ja	gute Übereinstimmung der beiden Methoden
			6,8-7 (CaCl ₂)				3-17	24-64% WG grav.	10-460 [$\mu\text{g N kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$]	nein	Nitrifikationsraten und Bodenwasser negativ korreliert
Kiese et al. (2002)	UMS	tropischer Bergregenwald; Queensland, Australien	5,2	k.A.	k.A.	k.A.	20	31-37% WG grav.	580 [$\mu\text{g N kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$]	ja	gute Übereinstimmung der beiden Methoden
		tropischer Tieflandregenwald; Queensland, Australien	4,1				150 [$\mu\text{g N kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$]	ja			
		tropischer Bergregenwald; Queensland, Australien	5,2				k.A.	k.A.	550-1000 [$\mu\text{g N kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$]	nein	ausgeprägter saisonaler Verlauf der Nitrifikation
		tropischer Tieflandregenwald; Queensland, Australien	4,1				k.A.	k.A.	350-550 [$\mu\text{g N kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$]	nein	
Müller et al. (2004)	UMS	Grünland; Mitteldeutschland	6,2	2,25	0,8	0,5	20	49% WG grav.	160-220 [$\mu\text{g N kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$]	ja	gute Übereinstimmung der beiden Methoden nach Veränderung des RQs
Sun et al. (2005)	UMS	schwach bewaldetes Hochland; Tibet, China	6,3	k.A.	k.A.	k.A.	5-18	36% WG grav.	150-430 [$\mu\text{g N kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$]	nein	
		Sträucherregion im Hochland; Tibet, China	6,4				30% WG grav.	200-500 [$\mu\text{g N kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$]	nein	Nitrifikationsraten und Temperatur positiv korreliert;	
		natürliche Weide im Hochland; Tibet, China	6,2				31% WG grav.	100-350 [$\mu\text{g N kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$]	nein	Bruttonitrifikationsraten 20-93fach höher als Nettonitrifikationsraten	
		eingezäunte Weide im Hochland; Tibet, China	6,2				34% WG grav.	120-460 [$\mu\text{g N kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$]	nein		
		bestellte Weide im Hochland; Tibet, China	6,3				37% WG grav.	200-1450 [$\mu\text{g N kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$]	nein		

Fortsetzung Tabelle 1

Studie	BaPS-System	Anwendungsgebiet	Verhältnisse/ Werte					BaPS-Nitrifikationsrate	simultane ¹⁵ N-Messung	Ergebnisse		
			pH	α	RQ	A _{Nit}	T [°C]				Bodenwasser	
Brügge- mann et al. (2005)	UMS	Fichtenwald; Dänemark	3,1-3,5 (CaCl ₂)					14-210% WG grav.	40-1700 [$\mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$]	nein	Nitrifikationsraten in der Auflage höher als im A _h Horizont; Fichtenwald höchste Nitrifikationsraten	
		Buchenwald; Dänemark	3,1-3,3 (CaCl ₂)					26-330% WG grav.	20-1300 [$\mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$]	nein		
		Lärchenwald; Dänemark	3,1-3,5 (CaCl ₂)	k.A.	k.A.	k.A.	12	19-270% WG grav.	20-800 [$\mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$]	nein		
		Eichenwald; Dänemark	3,2-3,3 (CaCl ₂)					27-170% WG grav.	30-500 [$\mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$]	nein		
		Kiefernwald; Dänemark	3,2-3,5 (CaCl ₂)					26-200% WG grav.	50-400 [$\mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$]	nein		
Chen und Huang (2006)	UMS	Ackerboden; China	5,2-7 (H ₂ O)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	21-37% WG vol.	50-350 [$\mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$]	nein	Nitrifikationsraten und Profiltiefe negativ korreliert; N ₂ O-Flüsse positiv korreliert mit Nitrifikationsraten	
Rosen- kranz et al. (2006)	UMS	Eichenwald; Ungarn	5,4 (CaCl ₂)	k.A.	0,9	k.A.	k.A.	5-20	30-50% WFPS	30-40 [$\mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$]	nein	gute Übereinstimmung der beiden Methoden nach Veränderung des RQs Bruttonitrifikationsraten 3-20fach höher als Nettonitrifikationsraten; kein saisonaler Verlauf der Nitrifikation
Stange (2007)	UMS	Buchenstreu; Mitteldeutschland	4,6 (CaCl ₂)	k.A.	k.A.	k.A.	1-35	130-440% WG grav.	100-3600 [$\mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$]	nein	optimale Temperatur und Feuchte für die Nitrifikation bei 25°C und 290% Wassergehalt (grav.)	
Danne- mann et al. (2007a)	UMS	Buchenwald; Süddeutschland	5,6-6	k.A.	1	k.A.	k.A.	67-143% WG grav.	k.A.	ja	Homogenisierung mit ¹⁵ N schlug fehl; BaPS-Nitrifikationsraten höher als Ammonifikationsraten	
Brümmer et al. (2008)	UMS	Naturschutzgebiet; Burkina Faso	4,9 (CaCl ₂)					13-106% WHC	20-170 [$\mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$]	ja	gute Übereinstimmung der beiden Methoden nach Veränderung des RQs; N ₂ O und NO-Flüsse positiv korreliert mit Nitrifikationsraten; höchste Raten bei mittlerem Wassergehalt	
		Ackerboden; Burkina Faso	6 (CaCl ₂)	k.A.	0,95	k.A.	k.A.	13-67% WHC	20-100 [$\mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$]	ja		
Matejek et al. (2008)	UMS	organische Auflage, Nadelwald; Süddeutschland	2,8-3,2	k.A.	0,9	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	ja	gute Übereinstimmung der beiden Methoden nach Veränderung des RQs	
									0,01-0,4 [$\text{mg N m}^{-2} \text{h}^{-1}$]	nein	Bruttonitrifikationsraten höher als Nettonitrifikationsraten	
Gao et al. (2008a)	UMS	Grünland im Hochland; Tibet, China	6	k.A.	k.A.	k.A.	13,3-16,6	29-37% WG grav.	290-800 [$\mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$]	nein	Nitrifikationsraten mit Temperatur und Bodenwasser positiv korreliert	

Fortsetzung Tabelle 1

Studie	BaPS-System	Anwendungsgebiet	pH	Verhältnisse/ Werte				BaPS-Nitrifikationsrate	simultane ¹⁵ N-Messung	Ergebnisse	
				α	RQ	A _{Nit}	T [°C]				Bodenwasser
Gao et al. (2008b)	UMS	Grünland im Hochland; Tibet, China	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	11,7	k.A.	9,4-14,3 [mg N m ⁻² h ⁻¹]	nein	Bruttonitrifikationsraten 37-80fach höher als Nettonitrifikationsraten
Kiese et al. (2008)	UMS	tropischer Bergregenwald; Queensland, Australien	5,2					20-80% WFPS	60-780 [µg N kg ⁻¹ h ⁻¹]	nein	saisonaler Verlauf der Nitrifikation erkennbar; während Regenzeit höhere Nitrifikationsraten; Optimum bei 65% WFPS; N ₂ O-Flüsse positiv beim Tieflandregenwald korreliert mit Nitrifikationsraten
		tropischer Tieflandregenwald; Queensland, Australien	4,1	k.A.	1	k.A.	k.A.	15-65% WFPS	60-200 [µg N kg ⁻¹ h ⁻¹]	nein	
Ingwersen et al. (2008)	Ingwersen et al. (2008)	Ackerboden; Nordchinesischen Tiefebene	7,6 (CaCl ₂); 8 (H ₂ O)	2,33	1	1	17	25% WG vol.	40-240 [µg N kg ⁻¹ h ⁻¹]	ja	gute Übereinstimmung der beiden Methoden nach Verwendung des pH(H ₂ O)
		Ackerboden; Mitteldeutschland	7,4 (CaCl ₂); 7,8 (H ₂ O)						20-40 [µg N kg ⁻¹ h ⁻¹]	ja	
Sun et al. (2009)	UMS	Weide im Hochland; Tibet, China	6-7	k.A.	k.A.	k.A.	25	k.A.	30-90 [µg N kg ⁻¹ h ⁻¹]	nein	Bruttonitrifikationsraten 5-10fach höher als Nettonitrifikationsraten
		gedüngter Acker (Mist); Mitteldeutschland	6,6-6,9 (H ₂ O)						10-30 [µg N kg ⁻¹ h ⁻¹]	ja	gute Übereinstimmung der beiden Methoden; bei der mit Mist gedüngten Variante erreichte ¹⁵ N-Verdünnungsmethode nur 70% der BaPS-Nitrifikationsraten; N ₂ O-Flüsse korrelierten nicht mit Nitrifikationsraten
		gedüngter Acker (Mineraldünger); Mitteldeutschland	6,5-6,7 (H ₂ O)				16		10-20 [µg N kg ⁻¹ h ⁻¹]	ja	
ungedüngter Acker; Mitteldeutschland	7,4-7,8 (H ₂ O)					k.A.	0-20 [µg N kg ⁻¹ h ⁻¹]	ja			
Stange und Neue (2009)	Ingwersen et al. (2008)	gedüngter Acker (Mist); Mitteldeutschland	6,6-6,9 (H ₂ O)						10-80 [µg N kg ⁻¹ h ⁻¹]	nein	Nitrifikationsraten und Temperatur positiv korreliert; Temperatur hat den größten Einfluss auf den saisonalen Verlauf der Nitrifikation unter Freilandbedingungen; N ₂ C Flüsse korrelierten nicht mit Nitrifikationsraten
		gedüngter Acker (Mineraldünger); Mitteldeutschland	6,5-6,7 (H ₂ O)	2,38	k.A.	1	k.A.		0-70 [µg N kg ⁻¹ h ⁻¹]	nein	
		ungedüngter Acker; Mitteldeutschland	7,4-7,8 (H ₂ O)						0-50 [µg N kg ⁻¹ h ⁻¹]	nein	
		gedüngter Acker (Mist); Mitteldeutschland	6,6-6,9 (H ₂ O)						30-80 [µg N kg ⁻¹ h ⁻¹]	nein	
		gedüngter Acker (Mineraldünger); Mitteldeutschland	6,5-6,7 (H ₂ O)				16	-30 kPa Matrixpotential	20-70 [µg N kg ⁻¹ h ⁻¹]	nein	
		ungedüngter Acker; Mitteldeutschland	7,4-7,8 (H ₂ O)					20-50 [µg N kg ⁻¹ h ⁻¹]	nein		

3 Material und Methoden

3.1 Charakterisierung der Untersuchungsgebiete

Für die Arbeit wurden 4 unterschiedliche Ackerstandorte herangezogen: „Dong Bei Wang“ in der Nordchinesischen Tiefebene sowie „Rastatt“, „Heidfeldhof“ und der „Goldene Acker“ im Südwesten Deutschlands. „Dong Bei Wang“ und „Heidfeldhof“ wurden jeweils zu 3 Zeitpunkten beprobt, „Rastatt“ und der „Goldene Acker“ jeweils einmal. Eine Darstellung der Eigenschaften der Standorte findet sich in Tabelle 2. Zu „Dong Bei Wang 2004“ lagen zum großen Teil keine Erkenntnisse über bodenphysikalische und –chemische Eigenschaften vor. Da es sich jedoch um denselben Standort wie bei „Dong Bei Wang 1a“ und „Dong Bei Wang 1b“ handelte, sollten ähnliche Ergebnisse zu erwarten gewesen sein. „Dong Bei Wang 2004“ unterschied sich darin, dass ein Plot mit der Düngevariante „farmer’s practise“ (550 kg N a^{-1}) gewählt wurde. Bei „Dong Bei Wang 1a“ und „Dong Bei Wang 1b“ war es der Plot „no fertilizer input“. In allen Fällen wurde etwa 20-40 kg der obersten 20 cm des Ackerbodens genommen. Dieser wurde, wenn nicht anders erwähnt, auf 2 mm gesiebt, homogenisiert, zu je 1,2 kg in PE-Beutel verpackt und bei -20° eingefroren. 3-5 Tage vor Versuchsbeginn wurde ein Beutel im Kühlschrank aufgetaut und für die Messung (Kapitel 3.8 Versuche) verwendet.

Der Standort „Goldener Acker“ befindet sich in Stuttgart-Hohenheim. Boden wurde am 18. August 2004 genommen, gesiebt und eingefroren. Die bodenphysikalischen und –chemischen Untersuchungen ergaben als Bodenart stark toniger Schluff (Ut4), ein pH in CaCl_2 von 6,6 und ein pH in H_2O von 7,2. Der Bodentyp war nach der deutschen Klassifikation eine Parabraunerde, nach der World Reference Base for Soil Resources (WRB) ein Haplic Luvisol. Nach dem Messen der Nitrifikationsraten lag der gravimetrische Wassergehalt bei 20%. Das Versuchsfeld „Dong Bei Wang“ liegt im Norden Pekings. Für die Experimente von „Dong Bei Wang 1a“ wurde Boden vom 20. April 2006 verwendet. Die Texturanalyse ergab einen lehmig-sandigen Schluff (Uls). Als Boden wurde Calcaric Cambisol bestimmt. Die pH-Wert Bestimmung ergab Werte von 7,6 (CaCl_2) bzw. 8,0 (H_2O). Der gravimetrische Wassergehalt lag nach dem Messen der Raten bei 9%. Die Korngrößenzusammensetzung, die pH-Werte und Bodentyp von „Dong Bei Wang 1b“ entsprechen „Dong Bei Wang 1a“. Die Probennahme fand am 24. Juli 2006 statt und der gravimetrische Wassergehalt nach dem Messen der Raten lag bei 13%. Der „Heidfeldhof“ ist eine Versuchstation der Universität Hohenheim in Stuttgart-Plieningen. Der Boden „Heidfeldhof 1a“ wurde am 03. Juni 2005 genommen. Die Bestimmung der Textur ergab einen stark tonigen Schluff (Ut4). Der Bodentyp war eine Parabraunerde bzw. ein Haplic Luvisol. Als pH-Wert wurde 6,8 (CaCl_2) bzw. 7,4 (H_2O) gemessen. Der Standort „Heidfeldhof 1b“ unterschied sich von „Heidfeldhof 1a“ darin, dass die Probennahme im Winter am 20. Dezember 2005 erfolgte, der pH-Wert in CaCl_2 7,2 und in H_2O 7,8 war. Nach dem Messen der Raten lag der gravimetrische Wassergehalt bei 20%. Der Boden vom Standort „Heidfeldhof 1c“ wurde im Frühjahr am 20. April 2007 beprobt. Er besitzt die gleiche Bodenart, Bodentyp und pH-Werte wie „Heidfeldhof 1a“. Der gravimetrische Wassergehalt lag nach dem Messen der Raten bei 12%. Das Versuchsfeld „Rastatt“ befindet sich im Südwesten Deutschlands, ca. 5 km östlich des Rheins. Der Standort wurde gewählt, weil es sich hierbei um einen Ackerstandort mit einer grobkörnigeren Textur handelt. Boden von diesem Standort wurde am 9. November 2006 geholt. Die bodenphysikalischen Untersuchungen ergaben bei der Texturanalyse einen schwach lehmigen Sand. Der pH-Wert in Calciumchlorid war 5,2, der in Wasser 5,9. Als Bodentyp wurde Arenic Luvisol bestimmt. Nach dem Messen der Raten lag der gravimetrische Wassergehalt bei 11%.

Tabelle 2: Die gewählten Standorte und deren Merkmale

Standorts- name	Geograph- ische Lage	Jahresmittel- temperatur [°C]	Nieder- schlagmenge [mm]	Bodentyp	Bodenart	C _{org} [Gew. %]	C _{carb} [Gew. %]	pH CaCl ₂	pH H ₂ O	WG grav. [%]	Tag der Probenahme
Goldener Acker	48°42,5' N 9°12,5' E	9 ‡	680 ‡	Haplic Luvisol §	Ut4	1,1	0,12	6,6	7,2	20	18.08.2004
Dong Bei Wang 2004	40°3,1' N, 116°16,5' E	11,8 ‡	580 ‡	Calcaric Cambisol §	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	22	08.10.2004
Dong Bei Wang 1a	40°3,1' N, 116°16,5' E	11,8 ‡	580 ‡	Calcaric Cambisol §	Uls	0,9	1,2	7,6	8	9	20.04.2006
Dong Bei Wang 1b	40°3,1' N, 116°16,5' E	11,8 ‡	580 ‡	Calcaric Cambisol §	Uls	1,1	1,06	7,6	8	13	24.07.2006
Heidfeld- hof 1a	48°42,4' N 9°11,5' E	9 ‡	680 ‡	Haplic Luvisol §	Ut4	1,3	0,2	6,8	7,4	18	03.06.2005
Heidfeld- hof 1b	48°42,4' N 9°11,5' E	9 ‡	680 ‡	Haplic Luvisol §	Ut4	1,1	0,19	7,2	7,8	20	20.12.2005
Heidfeld- hof 1c	48°42,4' N 9°11,5' E	9 ‡	680 ‡	Haplic Luvisol §	Ut4	1	0,13	6,8	7,4	12	20.04.2007
Rastatt	48°52,3' N 8°14,5' E	9,5 ‡	800 ‡	Arenic Luvisol §	Sl2	0,5	0,06	5,2	5,9	11	09.11.2006

‡ Schröder, 2000

§ World Reference Base soil classification (FAO, 1998)

3.2 BaPS-Methode

Die Barometrische Prozessseparation (BaPS) wurde 1996 von Joachim Ingwersen entwickelt und in seiner Diplomarbeit dargestellt. Sie wurde von Umweltanalytische Mess-Systeme GmbH (UMS) zur Marktreife weiterentwickelt. Seit dem Jahr 2000 wird ein BaPS-System durch UMS vertrieben. Abbildung 2 zeigt das in dieser Arbeit eingesetzte UMS-BaPS System.

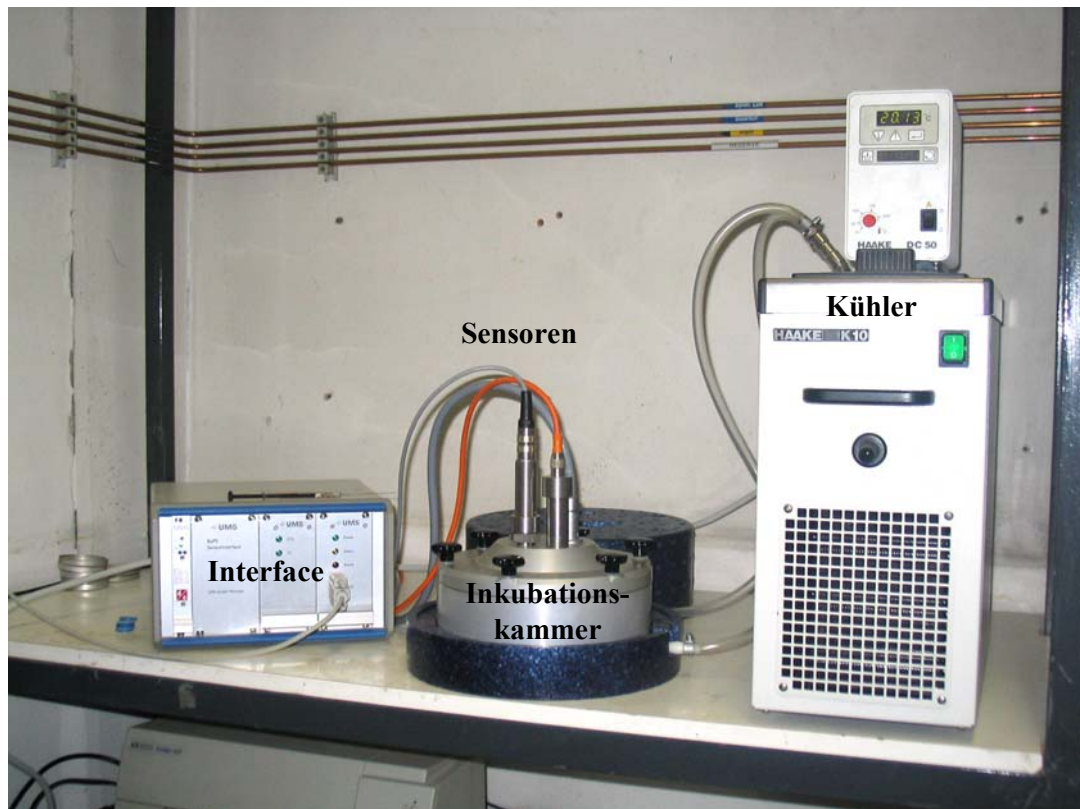


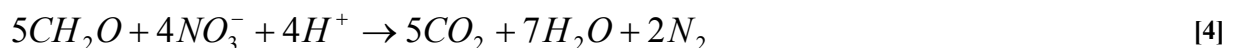
Abbildung 2: Die BaPS-Inkubationskammer mit Kühler und Interface aus der Biogeophysik (Universität Hohenheim).

Die in diesem Kapitel aufgezeigte Theorie ist vorwiegend eine Zusammenfassung der folgenden Publikationen: Ebeling et al., 2006; Ingwersen, 1996; Ingwersen et al., 1999; Ingwersen et al., 2008 und UMS, 2000. Erweiterungen oder Veränderungen wurden als solche vermerkt.

3.2.1 Allgemeine Berechnung

Die BaPS beruht auf der Annahme, dass in einem Boden drei wesentliche Prozesse ablaufen, die zu einer Änderung des Gashaushaltes führen: die Denitrifikation [4], die Respiration [5] und die Nitrifikation [6]. Diese Prozesse beeinflussen wiederum das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht [7] und den im Wasser gelösten Sauerstoff [8].

Denitrifikation



Respiration



Nitrifikation



Kalk- Kohlensäuregleichgewicht: Für die Bestimmung der Anzahl, der im Wasser gelösten CO_2 -, HCO_3^- - und CO_3^{2-} -Moleküle ($CO_{2,aq}$; mol) werden die Henrykonstante von CO_2 (KH_{CO_2} ; mol l⁻¹ 10⁻⁵ Pa⁻¹), der Partialdruck von CO_2 (p_{CO_2} ; Pa), das Volumen des Wassers im Boden (V_{aq} ; ml) und die Gleichgewichtskonstanten von H_2CO_3 ($K_{H_2CO_3}$) und von HCO_3^- ($K_{HCO_3^-}$) benötigt.

$$CO_{2,aq} = 10^{-8} \times KH_{CO_2} p_{CO_2} \left(1 + \frac{K_{H_2CO_3}}{(H^+)} + \frac{K_{H_2CO_3} K_{HCO_3^-}}{(H^+)^2} \right) \times V_{aq} \quad [7]$$

Sauerstofflöslichkeit: Für die Berechnung der Anzahl der im Wasser gelösten O_2 -Moleküle ($O_{2,aq}$; mol) werden die Henrykonstante von O_2 (KH_{O_2} ; mol l⁻¹ 10⁻⁵ Pa⁻¹), der Partialdruck von O_2 (p_{O_2} ; Pa) und das Volumen des Wassers im Boden (V_{aq} ; ml) herangezogen.

$$O_{2,aq} = 10^{-8} \times KH_{O_2} \times p_{O_2} \times V_{aq} \quad [8]$$

Fasst man die Prozesse [4]-[8] zusammen, kann man folgende Gleichung für den Gashaushalt schreiben [9]:

$$\Delta n = \Delta O_2 + \Delta CO_2 + \Delta N_2 \quad [9]$$

Durch Messen des Boden-pHs, des Volumens des Wassers im Boden, der Temperatur (T in K), der Anzahl der Gasmoleküle (n) im System, der Kohlenstoffdioxid- und der Sauerstoffkonzentration in einem geschlossenen Behälter zu Beginn (t_0) und am Ende des Versuchs (t_1), können durch sukzessives Auflösen die Denitrifikations- (k_{Den} in $\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}), die Respiration- (k_{Res} in $\mu\text{g C kg}^{-1}$ Boden h^{-1}) und die Nitrifikationsrate (k_{Nit} in $\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}) bestimmt werden (Gleichungen [10]-[17]). n; CO_2 ; O_2 ; die Anzahl der entstandenen CO_2 -Moleküle bei der Respiration ($CO_{2,R}$); die Anzahl der entstandenen CO_2 -Moleküle bei der Denitrifikation ($CO_{2,Den}$); die Anzahl der verbrauchten O_2 -Moleküle bei der Respiration ($O_{2,R}$); und die Anzahl der verbrauchten O_2 -Moleküle bei der Nitrifikation ($O_{2,Nit}$) sind in mol angegeben. M(C) (die Molare Masse von C) und M(N) (die Molare Masse von N) sind in g mol⁻¹ angegeben. Die Trockenmasse (TG) ist in g und die Zeit (t) in Stunden angegeben.

Denitrifikationsrate

$$\Delta N_2 = \Delta n - \Delta CO_2 - \Delta O_2 \quad [10]$$

$$k_{Den} = \frac{\Delta N_2 \times 2 \times M(N) \times 10^9}{\Delta t \times TG} \quad [11]$$

Respirationsrate

$$2,5 \times \Delta N_2 = \Delta CO_{2,Den} \quad [12]$$

$$\Delta CO_{2,R} = \Delta CO_2 - \Delta CO_{2,Den} - \Delta CO_{2,aq} \quad [13]$$

$$k_{Res} = \frac{\Delta CO_{2,R} \times M(C) \times 10^9}{\Delta t \times TG} \quad [14]$$

Nitrifikationsrate

$$\Delta CO_{2,R} = -\Delta O_{2,R} \quad [15]$$

$$\Delta O_{2,Nit} = \Delta O_2 - \Delta O_{2,R} - \Delta O_{2,aq} \quad [16]$$

$$k_{Nit} = \frac{-\Delta O_{2,Nit} \times M(N) \times 10^9}{2 \times \Delta t \times TG} \quad [17]$$

Die Henrykonstanten von CO₂ (KH_{CO₂}; Gleichung [18]) und O₂ (KH_{O₂}; Gleichung [19]), die für die Gleichungen [7] und [8] notwendig sind, werden empirisch über ein Näherungspolynom berechnet.

$$KH_{CO_2} = 3,09905 \times 10^{-5} \times T^2 - 0,01931T + 3,03553 \quad [18]$$

$$KH_{O_2} = T^2 \times (6,9509 \times 10^{-7} - \frac{4,3304 \times 10^{-4}}{T} + \frac{0,068576}{T^2}) \quad [19]$$

Die Ermittlung der gasförmigen Stoffmenge in der BaPS-Inkubationskammer erfolgt indirekt über den Druck (*p* in Pa). Hierfür wird die Universelle Gasgleichung (Gleichung [22]) verwendet (*R*: Boltzmannkonstante; J mol⁻¹ K⁻¹). Durch Messen der Temperatur und des Volumens in der BaPS (*V_{head}*; m³; Gleichungen [22]-[24]) ergibt sich, dass *p* proportional zu *n* ist (Gleichung [20]).

$$p = \frac{n \times R \times T}{V} \quad [20]$$

$$p \sim n$$

Für die Berechnung der Raten ist es notwendig, dass man den pH-Wert des Bodens, das Volumen des Wassers im Boden und das Gasvolumen der BaPS-Inkubationskammer (*V_{head}*; m³) kennt. Die Bestimmung des pH-Wertes wird im Kapitel 3.6 – Bodenphysikalische und – chemische Bestimmungen beschrieben. Die Berechnung des Volumens des Wassers im Boden erfolgt mit Gleichung [21]. Dabei wird die Masse vor dem Trocknen (*FG* in g), nach dem Trocknen (*TG* in g) und die Dichte von Wasser (*ρ* in g cm⁻³) benötigt. Die Ermittlung des Gasvolumens in der BaPS-Kammer wird mit Hilfe der Universellen Gasgleichung [22] und der daraus resultierenden Gleichung [24] bestimmt. Hierbei wird der Druck in der geschlossenen isothermen BaPS-Kammer vor (*p₀*; Gleichung [22]) und nach (*p₁*) einer bekannten Volumenvergrößerung (*V_s*; m³; Gleichung [23]) bestimmt.

$$V_{aq} = \frac{(FG - TG)}{\rho_{H_2O}} \quad [21]$$

$$p_0 \times V_{head} = n \times R \times T \quad [22]$$

$$p_1 \times (V_{head} + V_S) = n \times R \times T \quad [23]$$

$$V_{head} = \frac{V_S \times p_1}{(p_0 - p_1)} \quad [24]$$

3.2.2 Erweiterungen

$\Delta T \neq 0$

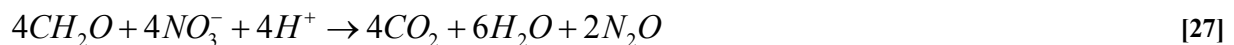
Die Anzahl der Wasserdampfmoleküle (n_{aq} in mol) im Headspace der BaPS-Inkubations-kammer ist temperaturabhängig. Ist die Temperatur zu Beginn und am Ende der Messung dieselbe ($\Delta T=0$), so ist eine Einbeziehung der Wasserdampfmoleküle nicht erforderlich. Ist $\Delta T \neq 0$ sollte eine Korrektur erfolgen, da sich die Menge der Wasserdampfmoleküle ändert. Hierfür subtrahiert man jeweils die Wasserdampfmoleküle ([25]) zu Beginn und zum Ende der Messung von den Gesamtgasmolekülen im System. Um die Anzahl der Wasserdampfmoleküle zu ermitteln, wird der Dampfdruck (p_{aq} in Pa) im System bestimmt (Gleichung [26]), wobei eine relative Luftfeuchte von 100% angenommen wird.

$$n_{aq} = \frac{p_{aq} \times V_{head}}{R \times T} \quad [25]$$

$$p_{aq} = 5,295 \times 10^{-4} \times (T - 273,15)^4 + 2,003 \times 10^{-2} \times (T - 273,15)^3 + 1,444 \times (T - 273,15)^2 + 45,36 \times (T - 273,15) + 609,3 \quad [26]$$

Intermediat N_2O bei der Denitrifikation

Da in einem Boden Nitrat nicht zwangsläufig vollständig, wie in Gleichung [4] dargestellt, zu Stickstoff reduziert werden muss, sondern das Intermediat N_2O entstehen kann, berücksichtigt man bei der BaPS-Berechnung die Gleichung [27].



Fasst man nun die Gleichungen [5]-[8] und [27] zusammen, lässt sich Gleichung [28] formulieren.

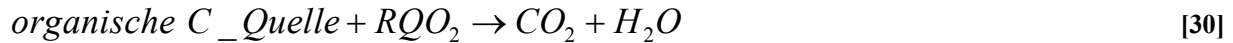
$$\Delta n = \Delta O_2 + \Delta CO_2 + \Delta N_x O_y \quad [28]$$

Wobei $N_x O_y$ die Summe aus N_2 und N_2O ist. Auf die Berechnung der Denitrifikationsrate hat dies keinen Einfluss. Bei der Berechnung der Respirationsrate muss nun Gleichung [12] durch [29] ersetzt werden, wobei der Faktor α zwischen 2 und 2,5 liegt.

$$\alpha \times \Delta N_x O_y = \Delta CO_{2, Den} \quad [29]$$

Respirationsquotient $\neq 1$

Falls im Boden ein Respirationsquotient (RQ) größer oder kleiner 1 vorliegt, kann man dies in der Berechnung der BaPS berücksichtigen. In diesem Fall wird Gleichung [5] durch [30] ersetzt.



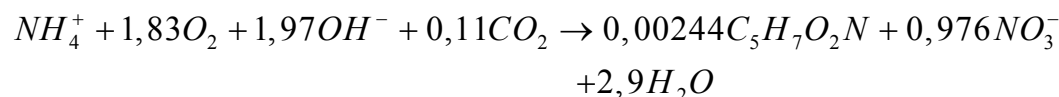
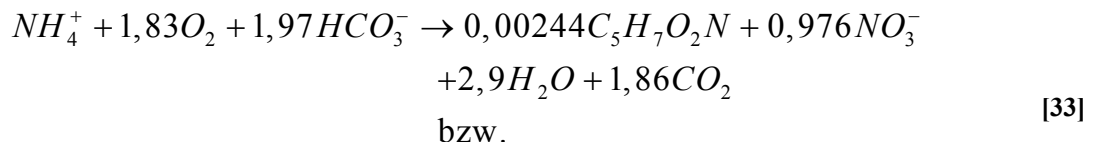
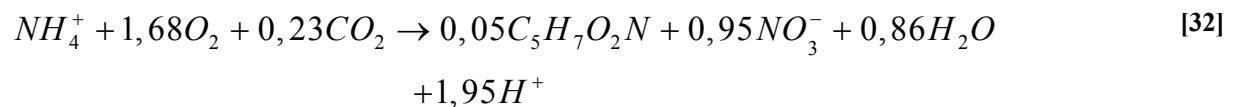
Aus der Formel [30] ergibt sich [31]

$$\Delta CO_{2,R} = -RQ\Delta O_{2,R} \quad [31]$$

Man kann nun Gleichung [15] durch [31] ersetzen. Aus den Formeln wird ersichtlich, dass der Respirationsquotient keinen Einfluss auf die Denitrifikations- und Respirationsrate hat sondern lediglich auf die Nitrifikationsrate.

Autotrophe Nitrifikation

In wenig sauren Böden kommen autotrophe Nitrifikanten, die dem System anorganischen Kohlenstoff entziehen, vor. Bei Zugrundelegung der Gleichung [33] von Ebeling et al., 2006 lässt sich in die Berechnung der BaPS die autotrophe Nitrifikation integrieren. In der vorliegenden Arbeit wurde im Gegensatz zu UMS und Ingwersen die Gleichung von Ebeling et al., 2006 gewählt und nicht die von Metcalf und Eddy, 1991 (Gleichung [32]).



Aus der Gleichung [33] kann man [34] ableiten. Dabei stellt δ das Verhältnis von der Anzahl der verbrauchten O_2 -Moleküle bei der Nitrifikation ($O_{2,Nit}$ in mol) zu Anzahl der verbrauchten CO_2 -Moleküle bei der Nitrifikation ($CO_{2,Nit}$ in mol) dar.

$$\frac{\Delta O_{2,Nit}}{\Delta CO_{2,Nit}} = \delta = \frac{1,83}{(1,97 - 1,86)} = 16,6 \quad [34]$$

Die CO_2 -Bilanz der Gleichung [13] muss nun ersetzt werden durch [35].

$$\Delta CO_{2,Nit} = \Delta CO_2 - \Delta CO_{2,R} - \Delta CO_{2,Den} - \Delta CO_{2,aq} \quad [35]$$

Fasst man die Gleichungen [9], [16] und [35] zusammen, erhält man die Formel für den Verbrauch an CO_2 durch die Nitrifikation [36].

$$\Delta CO_{2,Nit} = \Delta n - \Delta O_{2,R} - \Delta O_{2,Nit} - \Delta O_{2,aq} - \Delta N_x O_y - \Delta CO_{2,R} - \Delta CO_{2,Den} - \Delta CO_{2,aq} \quad [36]$$

Durch Umformen der Gleichung [36] und Ergänzen mit den Gleichungen [31] und [34], erhält man den Konsum an Kohlenstoffdioxid durch die autotrophen Nitrifikanten [37]. Diese Formel kann man verwenden, wenn der $RQ=1$ ist, da in diesem Fall die Unbekannte $\Delta CO_{2,R}$ aus der Gleichung entfällt.

$$\Delta CO_{2,Nit} = \frac{1}{1 + \delta} \times \left[\Delta n - \Delta O_{2,aq} - \Delta N_x O_y - \Delta CO_{2,Den} - \Delta CO_{2,aq} + \frac{\Delta CO_{2,R}}{RQ} - \Delta CO_{2,R} \right] \quad [37]$$

Wenn der $RQ \neq 1$ ist, muss man Gleichung [37] umstellen und mit [35] ergänzen. Dadurch erhält man Gleichung [38].

$$\Delta CO_{2,R} = \Delta CO_2 - \Delta CO_{2,Den} - \Delta CO_{2,aq} - \frac{1}{1 + \delta} \times \left[\Delta n - \Delta O_{2,aq} - \Delta N_x O_y - \Delta CO_{2,Den} - \Delta CO_{2,aq} + \frac{\Delta CO_{2,R}}{RQ} - \Delta CO_{2,R} \right] \quad [38]$$

Löst man nun die Gleichung [38] nach dem gebildeten CO_2 aus der Respiration ($CO_{2,R}$) auf, erhält man Gleichung [39]. Mit Hilfe dieser Gleichung lässt sich allgemeingültig die Respirationsrate [14] lösen.

$$\Delta CO_{2,R} = \frac{(1 + \delta) \times (\Delta CO_2 - \Delta CO_{2,Den} - \Delta CO_{2,aq})}{\delta + \frac{1}{RQ}} - \frac{(\Delta n - \Delta O_{2,aq} - \Delta N_x O_y - \Delta CO_{2,Den} - \Delta CO_{2,aq})}{\delta + \frac{1}{RQ}} \quad [39]$$

Durch die Gleichungen [39], [16], [31] und [34] kann die Nitrifikationsrate [40] für den Fall $RQ \neq 1$ und autotropher Nitrifikation berechnet werden.

$$k_{Nit} = \frac{-\Delta O_{2,Nit} \times M(N) \times 10^9}{1,83 \times \Delta t \times TG} \quad [40]$$

Negative Denitrifikationsraten

In verschiedenen Arbeiten wurde berichtet, dass das oben dargestellte Berechnungsverfahren in einigen Fällen zu negativen Denitrifikationsraten führt. Um diese negativen Denitrifikationsraten zu korrigieren, wurden von Ingwersen et al. 2008 drei Verfahren präsentiert: „straight forward“ (sf), „unknown process“ (X) und „distributed error“.

„Straight forward“ steht dafür, dass mit positiven aber auch negativen Raten gerechnet wird. Die negativen Raten können vor allem bei der Denitrifikation auftreten. Das bedeutet in diesem speziellen Fall, dass die Denitrifikation ein CO_2 -konsumierender Prozess ist. Dies lehnen die Berechnungsmethoden „unknown process“ und „distributed error“ ab. Bei „unknown process“ werden $N_x O_y$, egal ob positiv oder negativ, anderen unbekanntem Gas

konsumierenden oder produzierenden Prozessen gut geschrieben (X) und die Denitrifikation wird gleich Null gesetzt. Daraus leitet sich Gleichung [41] ab. Das hat zur Folge, dass [39] durch [42] ersetzt werden muss.

$$\Delta n = \Delta O_2 + \Delta CO_2 + \Delta X \quad [41]$$

$$\Delta CO_{2,R} = \frac{(1 + \delta) \times (\Delta CO_2 - \Delta CO_{2,aq}) - (\Delta n - \Delta O_{2,aq} - \Delta CO_{2,aq} - \Delta X)}{\delta + \frac{1}{RQ}} \quad [42]$$

„Distributed error“ findet ausschließlich bei negativen Denitrifikationsraten Anwendung. CO_2 , O_2 und der Druck werden gemessen und daraus N_xO_y berechnet. Kommt ein negativer N_xO_y -Wert zustande, ist er nach „distributed error“ auf Messfehler zurückzuführen, und der Messfehler wird gewichtet und auf ΔCO_2 , ΔO_2 und Δn verteilt. Für die Gewichtung wurde eine temperierte leere BaPS für 2 Stunden in Betrieb genommen und die Varianzen der Sensordaten ermittelt. Für ΔCO_2^* , ΔO_2^* und Δn^* wurde folgendes bestimmt (Gleichung [43]):

$$\begin{aligned} \Delta CO_2^* &= \Delta CO_2 + 0,52 \times N_xO_y \\ \Delta O_2^* &= \Delta O_2 + 0,27 \times N_xO_y \\ \Delta n^* &= \Delta n - 0,21 \times N_xO_y \end{aligned} \quad [43]$$

Die Berechnung „distributed error“ unterschied sich in dieser Arbeit von „distributed error“ von Ingwersen et al., 2008. Während Ingwersen et al., 2008 $\Delta CO_{2,aq}$ aus ΔCO_2 berechneten, erfolgte es hier über ΔCO_2^* .

3.2.3 In der BaPS-Berechnung verwendete Werte und Verhältnisse

Die BaPS-Inkubationskammer von UMS ist ausgestattet mit zwei Temperatursensoren. Der eine Sensor misst die Temperatur des Headspace (T_{head}), der andere die Temperatur des Bodens (T_{bod}). Zur Berechnung der Henrykonstanten (Gleichungen [18] und [19]) wurde T_{bod} verwendet, für die Bestimmung von n, der Wasserdampfmoleküle und des Dampfdrucks (Gleichungen [20], [25] und [26]) T_{head} .

Bei „straight forward“, wurden ein N_2 zu N_2O -Verhältnis von 2 zu 1 (Gleichungen [4] und [27]; $\alpha=2,33$; Gleichung [29]), ein Respirationsquotient von 1 (Gleichung [5]) und ausschließlich autotrophe Nitrifikanten (Gleichung [33]) mit einem δ -Wert von 16,6 angenommen. Bei „unknown process“ und „distributed error“ findet keine Denitrifikation statt. Es wurden hier dieselben Werte für den Respirationsquotient und das Verhältnis autotropher zu heterotrophen Nitrifikanten wie bei „straight forward“ verwendet.

3.3 Sensitivitätsanalyse BaPS

Bei der Berechnung der Bruttonitrifikationsraten mit der BaPS-Methode müssen bestimmte Werte und Verhältnisse geschätzt werden:

- das Verhältnis von N_2 zu N_2O bei der Denitrifikation,
- der Respirationsquotient und
- das Verhältnis von autotrophen zu heterotrophen Nitrifikanten.

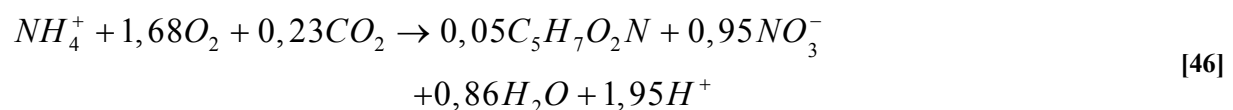
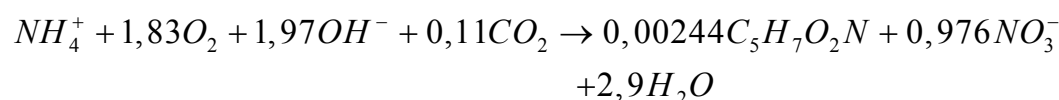
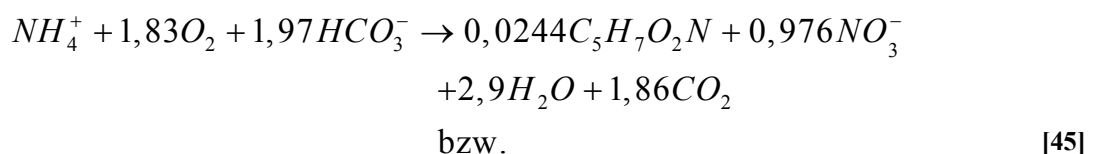
Zusätzlich findet man in der Literatur für die autotrophe Nitrifikation mehrere Gleichungen (z.B. Ebeling et al., 2006; Metcalf und Eddy, 1991). Diese führen zu unterschiedlichen Ergebnissen bei der Berechnung der Bruttonitrifikationsraten mit der BaPS-Methode. Für den pH-Wert des Bodens werden in der Literatur Werte für Wasser, KCl oder $CaCl_2$ angegeben. Dabei kommt man jeweils zu unterschiedlichen Messergebnissen bezüglich der Protonenkonzentration im Boden. Diese üben einen Einfluss auf die Höhe der Raten bei der Berechnung aus. Die Unsicherheiten und deren Gewicht auf die Ermittlung der Nitrifikationsraten werden in diesem Kapitel untersucht. Die relative Sensitivität wird mit Hilfe der Gleichung [44] berechnet. Hierbei steht der Index 1 für die Nitrifikationsrate, die mit den verwendeten Werten aus Kapitel 3.2 - BaPS-Methode arbeitet. Der Index 2 steht für die Nitrifikationsrate, bei denen die potentiell richtigen Werte verwendet werden. Da dieser nicht bekannt ist, wird ein Spektrum der sämtlich in Frage kommenden Werte (Alternativwerte) verwendet. Ein positives Vorzeichen bei der relativen Sensitivität sagt aus, dass die berechnete Nitrifikationsrate durch die Benutzung des Alternativwertes ansteigt. Ein negatives Vorzeichen zeigt an, dass die berechnete Nitrifikationsrate kleiner wird.

$$rel. \text{ Sensitivität} = \frac{k_{Nit_1} - k_{Nit_2}}{k_{Nit_2}} = \frac{k_{Nit_1}}{k_{Nit_2}} - 1 \quad [44]$$

Die genaue Herleitung der Formeln und das schrittweise Einsetzen, befinden sich im Anhang. In diesem Kapitel wird lediglich eine verkürzte Darstellung wiedergegeben.

3.3.1 Autotrophe und heterotrophe Nitrifikation

Für die Berechnung der autotrophen Nitrifikation wurde die Gleichung [45] von Ebeling et al., 2006 verwendet. Ingwersen et al., 1999; Ingwersen et al., 2008 und Umwelttechnische Messsysteme (UMS, 2000) arbeiteten hingegen mit der Gleichung [46], die Metcalf und Eddy, 1991 vorstellten.



Das Verhältnis von Sauerstoff zu anorganischem Kohlenstoff beträgt bei Gleichung [46] 7,3; bei Gleichung [45] dagegen 16,6. Dieses Verhältnis (δ) wird für die Berechnung von $\Delta CO_{2,Nit}$ gebraucht (Kapitel 3.2 BaPS-Methode). Bei der Berechnung von k_{Nit} bei autotropher Nitrifikation wird der Faktor (ε) von Sauerstoff aus der Gleichung [45] 1,83 bzw. aus Gleichung [46] 1,68 benötigt. Die Berechnung von k_{Nit} zeigt Gleichung [47].

$$k_{Nit} = \frac{-\Delta O_{2,Nit} \times M(N) \times 10^9}{\varepsilon \times \Delta t \times TG} \quad [47]$$

Die Summe des verbrauchten Sauerstoffs und des gebildeten Kohlenstoffdioxids ist bei der Nitrifikation und Respiration unabhängig von δ und ε . Somit lassen sich Gleichungen [48] und [49] formulieren.

$$\Delta O_{2,Nit_1} + \Delta O_{2,R_1} = \Delta O_{2,Nit_2} + \Delta O_{2,R_2} \quad [48]$$

$$\Delta CO_{2,Nit_1} + \Delta CO_{2,R_1} = \Delta CO_{2,Nit_2} + \Delta CO_{2,R_2} \quad [49]$$

Verwendet man die Formeln [50]-[52] (Kapitel 3.2 BaPS-Methode), so kann man die Gleichungen [48] und [49] zu den Gleichungen [53] bzw. [54] umformulieren.

$$\Delta CO_{2,Nit} = \frac{\Delta O_{2,Nit}}{\delta} \quad [50]$$

$$\Delta CO_{2,R} = -\gamma \Delta O_{2,Nit} \quad [51]$$

$$\Delta O_{2,R} = \frac{\Delta CO_{2,R}}{-RQ} \quad [52]$$

$$\Delta O_{2,Nit_1} + \frac{\gamma_1 \Delta O_{2,Nit_1}}{RQ} = \Delta O_{2,Nit_2} + \Delta O_{2,R_2} \quad [53]$$

$$\frac{\Delta O_{2,Nit_1}}{\delta_1} - \gamma_1 \Delta O_{2,Nit_1} = \Delta CO_{2,Nit_2} + \Delta CO_{2,R_2} \quad [54]$$

Setzt man in [54] die Formeln [50]-[52] ein, und setzt man wiederum diese Gleichung in [53] erhält man die Beziehung des Sauerstoffverbrauchs durch die Nitrifikation bei unterschiedlichen δ -Werten (Formel [55]).

$$\Delta O_{2,Nit_2} = \frac{\delta_2 (RQ \times \Delta O_{2,Nit_1} + \frac{\Delta O_{2,Nit_1}}{\delta_1})}{\delta_2 RQ + 1} \quad [55]$$

Die Sensitivität (Formel [56]) lässt sich in Abhängigkeit von δ und ε ausdrücken, indem man in [44] die Gleichungen [47] und [55] einsetzt.

$$\text{rel. Sensitivität} = \frac{\varepsilon_2(\delta_2 RQ + 1)}{\delta_2 \varepsilon_1 \left(RQ + \frac{1}{\delta_1}\right)} - 1 \quad [56]$$

Die heterotrophen Nitrifikanten spielen nur eine unbedeutende Rolle. Nur bei schlechten Wachstumsbedingungen für die autotrophen Mikroorganismen wächst ihr Einfluss (Schlegel, 2006). Schlechte Wachstumsbedingungen sind hierbei z.B. ein niedriger pH-Wert des Bodens. Für die Berechnung der Sensitivität wird die Gleichung [55] um den Anteil der autotrophen Nitrifikation (A_{Nit}) erweitert, diese wird in [44] und [47] eingesetzt. Daraus ergibt sich Formel [57].

$$\text{rel. Sensitivität} = \frac{\varepsilon_2}{A_{\text{Nit}} \varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - A_{\text{Nit}} \varepsilon_1) \left(\frac{\delta_1 \delta_2 RQ + \delta_2}{\delta_1 (\delta_2 RQ + 1)} \right)} - 1 \quad [57]$$

3.3.2 Respirationsquotient

In einem gut durchlüfteten Boden ist der Respirationsquotient 1 (Richter, 1987; Scheffer et al., 2008). Jedoch kann er unter ungünstigeren Bedingungen größer oder kleiner werden. Für die Berechnung der Sensitivität des Respirationsquotienten sind die Gleichungen [48], [49] gültig. Setzt man die Formeln [50]-[52] in diese ein, erhält man [58] und [59].

$$\Delta O_{2,\text{Nit}_1} + \frac{\gamma_1 \Delta O_{2,\text{Nit}_1}}{RQ_1} = \Delta O_{2,\text{Nit}_2} + \frac{\gamma_2 \Delta O_{2,\text{Nit}_2}}{RQ_2} \quad [58]$$

$$\frac{\Delta O_{2,\text{Nit}_1}}{\delta} - \gamma_1 \Delta O_{2,\text{Nit}_1} = \frac{\Delta O_{2,\text{Nit}_2}}{\delta} - \gamma_2 \Delta O_{2,\text{Nit}_2} \quad [59]$$

Durch Auflösen von [59] nach γ_2 und Einsetzen in [58] gelangt man zu der Beziehung zwischen dem Sauerstoffverbrauch durch die Nitrifikation für verschiedene RQ-Werte (Formel [60]).

$$\Delta O_{2,\text{Nit}_2} = \frac{\Delta O_{2,\text{Nit}_1}}{\delta RQ_2 + 1} \times \left(\delta RQ_2 + \frac{\gamma_1 \delta RQ_2}{RQ_1} + 1 - \gamma_1 \delta \right) \quad [60]$$

Die Sensitivität des Respirationsquotienten lässt sich nach Einsetzen von [47] und [60] in [44], durch Gleichung [61] ausdrücken.

$$\text{rel. Sensitivität} = \frac{\delta RQ_2 + 1}{\delta RQ_2 + \frac{\gamma_1 \delta RQ_2}{RQ_1} + 1 - \gamma_1 \delta} - 1 \quad [61]$$

3.3.3 pH-Wert

Der pH-Wert ist zur Berechnung des Kalk-Kohlensäuregleichgewichts (Kapitel 3.2 BaPS-Methode) notwendig. Abbildung 3 zeigt die Summe des gelösten anorganischen Kohlenstoffs im Wasser in Abhängigkeit vom pH-Wert des Bodens. Die gewählte Temperatur beträgt 15°C, der CO₂-Partialdruck 40 bzw. 400 Pa. Die beiden gewählten Drücke widerspiegeln sehr geringe bzw. sehr hohe gemessene CO₂-Konzentration in der BaPS. Aus Abbildung 3 wird ersichtlich, dass große Unsicherheit bei der Berechnung der Raten bei hohen CO₂-Partialdrücken und bei hohen pH-Werten auftreten.

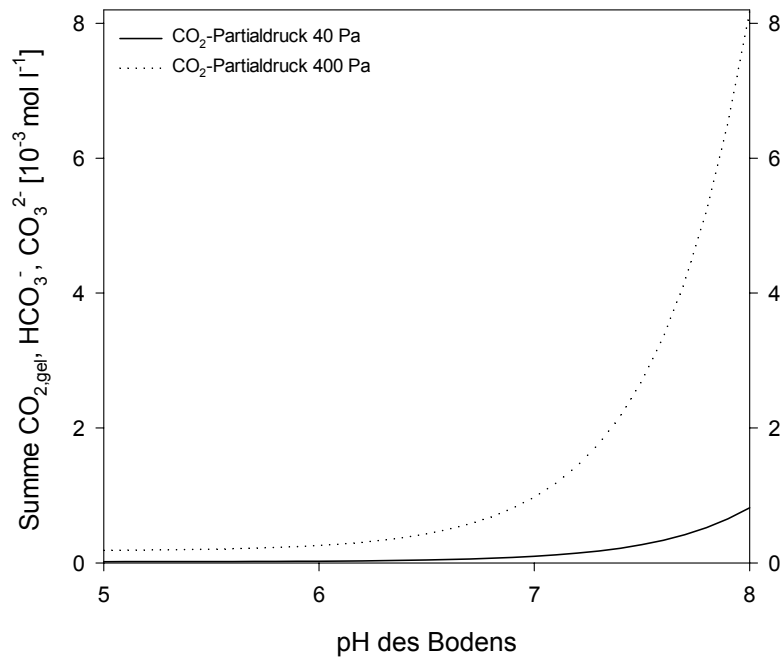


Abbildung 3: Summe CO_{2, gel.}, HCO₃⁻, CO₃²⁻ in Abhängigkeit des pH des Bodens bei einem CO₂-Partialdruck von 40 bzw. 400 Pa und einer Temperatur von 15°C.

Für die Berechnung der Sensitivität des pH-Wertes bezüglich der Nitrifikation werden Gleichungen [48] und [62] herangezogen.

$$\begin{aligned} \Delta CO_{2, Nit_1} + \Delta CO_{2, R_1} + \Delta CO_{2, aq_1} &= \Delta CO_{2, Nit_2} + \Delta CO_{2, R_2} + \Delta CO_{2, aq_2} \\ &= \Delta CO_2 - \Delta CO_{2, Den} \end{aligned} \quad [62]$$

Setzt man die Formeln [50]-[52] und [62] in [48] ein, kann man den Sauerstoffverbrauch durch die Nitrifikation wie folgt schreiben (Gleichung [63]):

$$\Delta O_{2, Nit_2} = \frac{\Delta O_{2, Nit_1} (\gamma_1 + RQ) + \Delta CO_2 - \Delta CO_{2, aq_2} - \Delta CO_{2, Den}}{RQ + \frac{1}{\delta}} \quad [63]$$

$\Delta CO_{2, aq}$ lässt sich in Abhängigkeit von ΔCO_2 durch Gleichung [64] ausdrücken (Kapitel 3.2 BaPS-Methode).

$$\Delta CO_{2, aq} = -10^{-8} \times V_{aq} \times KH_{CO_2} \times \frac{R \times T}{V_{head}} \times \left(1 + \frac{K_{H_2CO_3}}{(H^+)} + \frac{K_{H_2CO_3} K_{HCO_3}}{(H^+)^2} \right) \times \Delta CO_2 \quad [64]$$

An dieser Stelle wird die Variable z (Gleichung [65]), die für einen Teil des Kalk-Kohlensäuregleichgewichts steht, eingeführt. Dadurch werden die Gleichungen [66], [68], [69], [71] und [72] übersichtlicher gestaltet.

$$z = -10^{-8} \times V_{aq} \times KH_{CO_2} \times \frac{R \times T}{V_{head}} \times \left(1 + \frac{K_{H_2CO_3}}{(H^+)} + \frac{K_{H_2CO_3} K_{HCO_3}}{(H^+)^2} \right)$$

$$z_1 = -10^{-8} \times V_{aq} \times KH_{CO_2} \times \frac{R \times T}{V_{head}} \times \left(1 + \frac{K_{H_2CO_3}}{(H_1^+)} + \frac{K_{H_2CO_3} K_{HCO_3}}{(H_1^+)^2} \right) \quad [65]$$

$$z_2 = -10^{-8} \times V_{aq} \times KH_{CO_2} \times \frac{R \times T}{V_{head}} \times \left(1 + \frac{K_{H_2CO_3}}{(H_2^+)} + \frac{K_{H_2CO_3} K_{HCO_3}}{(H_2^+)^2} \right)$$

Setzt man [62] und [65] in [64] ein, lässt sich $\Delta CO_{2, aq_2}$ wie folgt formulieren ([66]):

$$\Delta CO_{2, aq_2} = z_2 \left(\Delta CO_{2, Nit_1} + \Delta CO_{2, R_1} + \Delta CO_{2, Den} + \frac{z_1 (\Delta CO_{2, Nit_1} + \Delta CO_{2, R_1} + \Delta CO_{2, Den})}{1 - z_1} \right) \quad [66]$$

Für die Berechnung der Sensitivität muss das Verhältnis von gebildetem CO_2 aus der Denitrifikation und von gebildetem CO_2 aus der Respiration (Gleichung [67]) berücksichtigt werden.

$$\frac{\Delta CO_{2, Den}}{\Delta CO_{2, R}} = \lambda \quad [67]$$

Der Sauerstoffverbrauch durch die Nitrifikation bei einem anderen pH-Wert als dem ursprünglich angenommenen, wird durch Gleichung [68] dargestellt. Er berechnet sich, indem man [50]-[52], [62], [66], und [67] in Gleichung [63] einsetzt.

$$\Delta O_{2, Nit_2} = \frac{\Delta O_{2, Nit_1}}{RQ + \frac{1}{\delta}} \left(RQ + \frac{1}{\delta} + \left(\frac{z_1}{1 - z_1} - z_2 - \frac{z_1 z_2}{1 - z_1} \right) \times \left(\frac{1}{\delta} - \gamma_1 - \gamma_1 \lambda \right) \right) \quad [68]$$

Die Abweichung der Raten zeigt Gleichung [69]. Hierfür wurden in [44] die Formeln [47] und [68] eingesetzt.

$$rel. \text{ Sensitivität} = \frac{RQ + \frac{1}{\delta}}{RQ + \frac{1}{\delta} + \left(\frac{z_1 - z_1 z_2}{1 - z_1} - z_2 \right) \left(\frac{1}{\delta} - \gamma_1 - \gamma_1 \lambda \right)} - 1 \quad [69]$$

3.3.4 N₂ und N₂O bei der Denitrifikation

Nach der Ermittlung von N_xO_y erfolgt unmittelbar die Berechnung von CO₂ aus der Denitrifikation. Dabei ist der Faktor α notwendig, der Werte zwischen 2 und 2,5 annehmen kann (Kapitel 3.2 BaPS-Methode). In diesem Abschnitt wird der Einfluss dieses Faktors auf die Nitrifikationsrate untersucht. Hierfür sind Gleichung [48] und [70] relevant.

$$\begin{aligned} \Delta CO_{2,Nit_1} + \Delta CO_{2,R_1} + \Delta CO_{2,Den_1} &= \Delta CO_{2,Nit_2} + \Delta CO_{2,R_2} + \Delta CO_{2,Den_2} \\ &= \Delta CO_2 - \Delta CO_{2,aq} \end{aligned} \quad [70]$$

Setzt man [50]-[52], [64], [65] und [67] in [70] ein, kann man ΔCO_2 wie folgt formulieren (Gleichung [71]):

$$\Delta CO_2 = \frac{\Delta O_{2,Nit_1}}{1-z} \left(\frac{1}{\delta} - \gamma_1(1 + \lambda_1) \right) \quad [71]$$

Der gelöste anorganische Kohlenstoff wird durch Gleichung [72] ermittelt. Dazu wurde [71] in [64] eingesetzt.

$$\Delta CO_{2,aq} = \frac{z \Delta O_{2,Nit_1}}{1-z} \left(\frac{1}{\delta} - \gamma_1(1 + \lambda_1) \right) \quad [72]$$

Das Verhältnis von gebildetem CO₂ bei der Denitrifikation zu dem Sauerstoff aus der Nitrifikation errechnet sich, indem die Formeln [51] und [67] zu [73] kombiniert werden.

$$\frac{\Delta CO_{2,Den}}{-\Delta O_{2,Nit}} = \gamma \lambda \quad [73]$$

Die Abhängigkeit von $\Delta N_x O_y$ lässt sich durch [74] formulieren.

$$\Delta N_y O_x = \frac{\Delta CO_{2,Den}}{\alpha} = \frac{-\gamma_1 \lambda_1 \Delta O_{2,Nit_1}}{\alpha_1} \quad [74]$$

Für einen anderen α -Wert als ursprünglich angenommen ergibt sich eine neue Denitrifikationsrate (Gleichung [75]).

$$\Delta CO_{2,Den_2} = \frac{-\alpha_2 \gamma_1 \lambda_1 \Delta O_{2,Nit_1}}{\alpha_1} \quad [75]$$

In Kapitel 3.2 – BaPS-Methode wird die Berechnung des gebildeten CO₂ aus der Respiration beschrieben (Gleichung [76]). Setzt man in [48] die Gleichungen [50]-[52], [71], [72], [75] und [76] ein, kann man den Sauerstoffverbrauch durch die Nitrifikation in Abhängigkeit von unterschiedlichen α -Werten ausdrücken (Gleichung [77]).

$$\Delta CO_{2,R} = \frac{(\delta + 1)(\Delta CO_2 - \Delta CO_{2,Den} - \Delta CO_{2,aq})}{\frac{1}{RQ} + \delta} - \frac{(\Delta CO_2 - \Delta CO_{2,Den} - \Delta CO_{2,aq} + O_{2,Nit} + O_{2,R})}{\frac{1}{RQ} + \delta} \quad [76]$$

$$\Delta O_{2,Nit-2} = \frac{\Delta O_{2,Nit-1}}{1 + \delta RQ} \left(1 + \delta RQ + \delta \gamma_1 \lambda_1 \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1} - 1 \right) \right) \quad [77]$$

Die Sensitivität von α lässt sich durch Einsetzen von [47] und [77] in [44], durch Gleichung [78] ausdrücken.

$$rel. \text{ Sensitivität} = \frac{1 + \delta RQ}{1 + \delta RQ + \delta \gamma_1 \lambda_1 \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1} - 1 \right)} - 1 \quad [78]$$

3.3.5 Temperatur

Bei der Berechnung der Raten ist die exakte Bestimmung der Temperatur außerordentlich wichtig. Sie ist bei der Ermittlung der Henrykonstanten von CO_2 und O_2 , bei n , n_{aq} und p_{aq} nötig. Ein Sensor befindet sich am Deckel der Inkubationskammer. Dieser misst die Temperatur des Headspace. Mit einem weiteren Sensor, einem Bodenföhler, wird die Bodentemperatur bestimmt. Während einer Messung über zwölf Stunden wurde trotz des Standortes im Labor, eines Kühlers und einer BaPS Thermobox, eine Temperaturschwankung von $0,5^\circ C$ gemessen. Der Unterschied zwischen der Temperatur im Boden und im Headspace lag bei ungefähr $1^\circ C$. Grund hierfür dürften mehrere Faktoren sein. Der Kühlkreislauf befindet sich im Boden der Inkubationskammer, die Thermobox ist an den Sensoren am Deckel nicht geschlossen und warme Luft steigt auf. Die Genauigkeit der Sensoren wurde vom Hersteller mit $0,1^\circ C$ angegeben.

Die Temperatur, bei der gemessen wurde, (z.B. $10^\circ C$; $15^\circ C$ oder $20^\circ C$) spielt für die Berechnung der Nitrifikationsraten hierbei keine große Rolle ($< 5 \mu g N kg^{-1} h^{-1}$ bei den Experimenten); entscheidend ist, ob die Temperatur zu Beginn und am Ende exakt bestimmt wurde. Eine Temperaturfehlmessung oder –ungenauigkeit wirkt sich zuerst auf die Denitrifikation aus. O_2 , n und n_{aq} werden dadurch falsch berechnet und der Fehler wird als $N_x O_y$ interpretiert. Dass der Sauerstoff falsch berechnet wird, liegt am Sensor, der die die Konzentration in Prozent bestimmt (Kohlenstoffdioxidensor ermittelt die Konzentration in $mol ml^{-1}$).

Bei einer BaPS-Messung über 24 Stunden und einer Abfrage der Messwerte alle 10 Minuten erhält man 145 Messpunkte. Für die Berechnung wurde die gleiche Temperatur bei einem möglichst großes Δt und geringen Temperaturschwankungen während dieser Zeit gewählt. Geht man davon aus, dass die Temperaturen T_x und T_y in der Inkubationskammer zu den Zeitpunkten t_0 bzw. t_1 (Δt) unterschiedlich waren (ΔT), dies jedoch vom Headspace-Sensor aufgrund fehlender Messgenauigkeiten oder unterschiedlichen Temperaturgradienten nicht erfasst wurde, so ergibt sich hieraus ein Abweichung in der Anzahl der Wasserdampf-, der gesamten Gas- und der Sauerstoffmoleküle in der Inkubationskammer. Legt man nun fest, dass die Temperatur T_x zum Zeitpunkt t_0 richtig bestimmt wurde, jedoch zum Zeitpunkt t_1 nicht die Temperatur T_x sondern T_y vorlag, so kann man den Fehler berechnen. Für die Be-

rechnung ist ΔT entscheidend; ob die Temperatur zum Zeitpunkt t_0 oder t_1 oder zu keinem Zeitpunkt richtig bestimmt wurde, hat einen sehr geringen Einfluss auf die Raten ($<5 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ bei den Experimenten).

Gleichung [80] ist notwendig, um die Änderung der Moleküle in der BaPS-Inkubationskammer bei unterschiedlichen Temperaturen zu bestimmen. Hierfür wurde die Universelle Gasgleichung mit der Gleichung [79] kombiniert.

$$\Delta T = T_y - T_x \quad [79]$$

$$\Delta n = \frac{\Delta p \times V_{head} \times T_x - \Delta T \times p(t_0) \times V_{head}}{R \times T_x \times (\Delta T + T_x)} \quad [80]$$

Für den oben beschriebenen Fall, dass die Temperatur T_x zum Zeitpunkt t_0 richtig bestimmt wurde, jedoch zum Zeitpunkt t_1 nicht die Temperatur T_x sondern T_y vorlag, kann die Gleichung [81] aufgestellt werden. Diese Gleichung besagt, wie groß der Fehler von n durch die Temperaturungenauigkeit oder -fehlmessung ausfiel.

$$\text{Fehler } n = \Delta n_2 - \Delta n_1 = n_2(t_1) - n_1(t_1) = \frac{-V_{head} \times \Delta T}{R \times T_x \times (\Delta T + T_x)} (p(t_0) + \Delta p) \quad [81]$$

In Kapitel 3.2 BaPS-Methode wird beschrieben, wie die Korrektur des Wasserdampfes erfolgt. Eine Temperaturfehlmessung führt zu einer fehlerhaften Korrektur des Wasserdampfes. Diese Abweichung zeigt [82].

$$\text{Fehler } n_{aq} = \Delta n_{aq_2} - \Delta n_{aq_1} = \Delta n_{aq_2} = \frac{p_{aq}(t_1) \times V_{head}}{R \times (\Delta T + T_x)} - \frac{p_{aq}(t_0) \times V_{head}}{R \times T_x} \quad [82]$$

Sauerstoff muss von Prozent in mol l^{-1} umgerechnet werden. Dies erfolgt über n . ΔO_2 kann man mit Hilfe der Gleichung [83] bestimmen.

$$\Delta O_2 = \frac{n(t_1) \times (O_2(t_0) [\%] - \Delta O_2 [\%]) - n(t_0) \times O_2(t_0) [\%]}{100} \quad [83]$$

Wird ein Fehler bei der Temperaturmessung gemacht, wirkt sich dies auf n (Gleichung [81]) und somit auch auf O_2 aus. Der Fehler, der dadurch entsteht, ist in Gleichung [84] dargestellt.

$$\begin{aligned} \text{Fehler } O_2 &= \Delta O_{2_2} - \Delta O_{2_1} = O_{2_2}(t_1) - O_{2_1}(t_1) \\ &= \frac{O_2(t_0) [\%] + \Delta O_2 [\%]}{100} \times (\Delta n_2 - \Delta n_1) \end{aligned} \quad [84]$$

Setzt man die Fehler von n , O_2 und n_{aq} in die Berechnung der Denitrifikationsrate (Kapitel 3.2 BaPS-Methode) ein, so erhält man den Gesamtfehler, der durch Temperaturmessschwierigkeiten zustande kommt (Gleichung [85]). Dabei werden die Denitrifikationsraten geringer bei $\Delta T > 0$ und größer bei $\Delta T < 0$. Für den Fall, dass zum Zeitpunkt t_0 die Temperatur T_x richtig bestimmt wurde, jedoch zum Zeitpunkt t_1 nicht die Temperatur T_x sondern T_y vorlag, ist Gleichung [86] gültig. Hierfür wurden in [85] die Gleichungen [81], [82] und [84] eingesetzt.

$$\text{Fehler } k_{Den} = \frac{(\Delta n_2 - \Delta n_1 - (\Delta O_{2_2} - \Delta O_{2_1}) - (\Delta n_{aq_2} - \Delta n_{aq_1})) \times 2M(N) \times 10^9}{\Delta t \times TG} \quad [85]$$

$$\text{Fehler } k_{Den} = \frac{-V_{head} \times 2M(N) \times 10^9}{R \times T_x \times (\Delta T + T_x) \times \Delta t \times TG} \times \left(\begin{array}{l} \left(1 - \frac{O_2(t_0)[\%] + \Delta O_2[\%]}{100}\right) \times \Delta T \times (p(t_0) + \Delta p) \\ + p_{aq}(t_1) \times T_x - p_{aq}(t_0) \times (\Delta T + T_x) \end{array} \right) \quad [86]$$

Die Auswirkungen von falsch interpretierten Denitrifikationsraten (z.B. Temperaturfehlmessungen und Ammoniak-Volatilization), auf die Nitrifikation lassen sich berechnen, indem man Gleichung [87] zugrunde lägt. Hierbei steht X für unbekannte Prozesse („unknown process“), die weder CO₂ und O₂ konsumieren noch freisetzen.

$$\Delta n = \Delta O_2 + \Delta CO_2 + \Delta X \quad [87]$$

Für den Fall, dass der Respirationsquotient 1 ist, lässt sich der Verbrauch an CO₂ durch die Nitrifikation bei „unknown process“ (X) wie folgt schreiben (Gleichung [88]; Kapitel 3.2 BaPS-Methode):

$$\Delta CO_{2,Nit_X} = \frac{1}{1 + \delta} \times (\Delta n - \Delta O_{2,aq_X} - \Delta X - \Delta CO_{2,aq}) \quad [88]$$

Mit Hilfe der Differenz des Sauerstoffverbrauchs durch die Nitrifikation bei „straight forward“ (sf) und „unknown process“ (Gleichung [89]) kann man die Auswirkungen auf die Nitrifikation berechnen. Hierzu wird in Gleichung [88] die Gleichung [50] eingesetzt und die Differenz gebildet.

$$\begin{aligned} \Delta O_{2,Nit_sf} - \Delta O_{2,Nit_X} = \\ \frac{\delta}{1 + \delta} \times (\Delta n - \Delta O_{2,aq_sf} - \Delta N_x O_{y_sf} - \Delta CO_{2,Den_sf} - \Delta CO_{2,aq_sf}) - \\ \frac{\delta}{1 + \delta} \times (\Delta n - \Delta O_{2,aq_X} - \Delta X - \Delta CO_{2,aq_X}) \end{aligned} \quad [89]$$

Da die Differenz zwischen $\Delta O_{2,aq_sf}$ und $\Delta O_{2,aq_X}$ bzw. zwischen $\Delta CO_{2,aq_sf}$ und $\Delta CO_{2,aq_X}$ bei den Messungen kleiner 1 ist, kann man die Gleichung [89] vereinfacht durch [90] ausdrücken

$$\Delta O_{2,Nit_sf} - \Delta O_{2,Nit_X} = \frac{-\delta}{1 + \delta} \times \Delta CO_{2,Den_sf} \quad [90]$$

Setzt man diese Gleichung in die Berechnung der Nitrifikationsrate ein, so erhält man [91]. Gleichung [91] sagt aus, wie groß die Änderung der Nitrifikationsraten ist, wenn es sich

nicht um CO₂ aus der Denitrifikation bei der Berechnungsmethode „straight forward“ gehandelt hat.

$$\Delta k_{Nit_sf-X} = \frac{\delta \times \Delta CO_{2,Den_sf} \times M(N) \times 10^9}{(1 + \delta) \times \varepsilon \times \Delta t \times TG} \quad [91]$$

3.4 ¹⁵N-Verdünnungsmethode

Als Referenzmethode zur BaPS-Technik für die Bestimmung der Bruttonitrifikationsraten diente die ¹⁵N-Verdünnungsmethode („¹⁵N pool dilution technique“). Sie wurde zum ersten Mal von Kirkham und Bartholomew 1954 zur Ermittlung des Phosphorhaushalts in Böden vorgestellt. Seitdem hat es zahlreiche Anwendungen und unzählige Veröffentlichungen gegeben. Davidson und Barraclough haben die Methode zu Beginn der Neunziger auf den Stickstoffhaushalt im Boden übertragen (Barraclough, 1995; Barraclough und Puri, 1995; Davidson et al., 1991). Stickstoff liegt in der Natur in unterschiedlichen Isotopen vor. Stickstoff kommt als stabiles (nicht radioaktives) Isotop mit der Nukleonenzahl 14 und 15 in der Umwelt vor. Wobei das schwerere Isotop mit einem Anteil von 0,3667% am Gesamtstickstoff in der Atmosphäre auftritt (Mariotti, 1983). Zur Ermittlung der Nitrifikationsrate wird der Nitratpool mit ¹⁵N-Nitrat markiert (Abbildung 4) und homogenisiert (Abbildung 5). Durch die Prozesse der Nitrifikation, Denitrifikation und Immobilisierung ändert sich der Nitratpool mit der Zeit (Abbildung 6). Wenn nach dem Homogenisieren (t_0) und zum Zeitpunkt t_1 eine Probe entnommen wird und die Größe des Nitratpools und das Verhältnis der Isotope bestimmt werden, kann mit Hilfe der Gleichung [92] die Bruttonitrifikationsrate und mit Gleichung [93] die Summe aus Denitrifikation und mikrobieller Immobilisierung berechnet werden. Dabei stehen in den Gleichungen M für die Summe der beiden Isotope (in diesem Fall ¹⁴NO₃⁻-N und ¹⁵NO₃⁻-N; μg kg⁻¹ Boden) und H für das weniger häufige Isotop (hier ¹⁵NO₃⁻-N; μg kg⁻¹ Boden). Die Index 0 und 1 stehen für die Zeitpunkte t_0 bzw. t_1 .

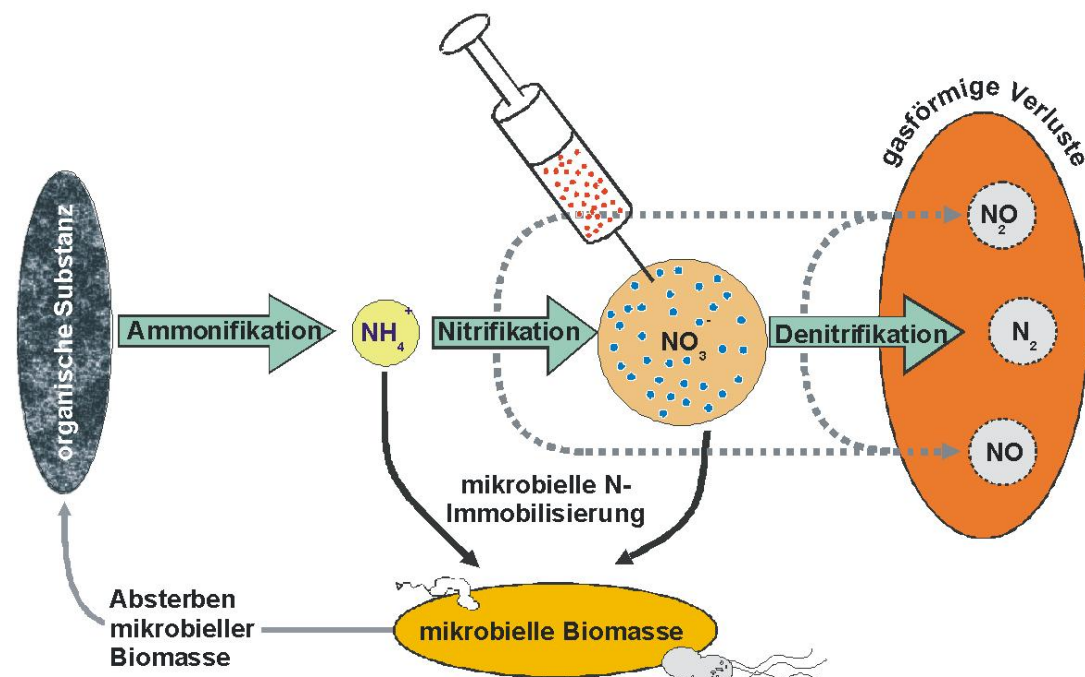


Abbildung 4: Bestimmung der Bruttonitrifikationsraten mit Hilfe der ¹⁵N-Verdünnungsmethode in Böden vor der Inkubation (Breuer, 2002).

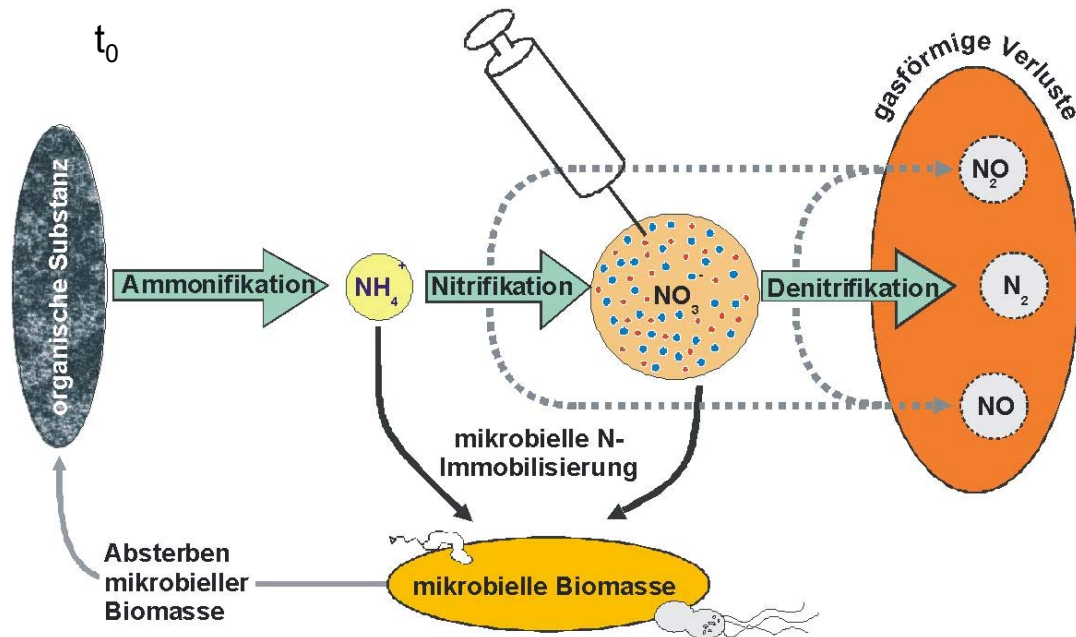


Abbildung 5: Bestimmung der Bruttonitrifikationsraten mit Hilfe der ¹⁵N-Verdünnungsmethode in Böden zum Zeitpunkt t_0 (Breuer, 2002).

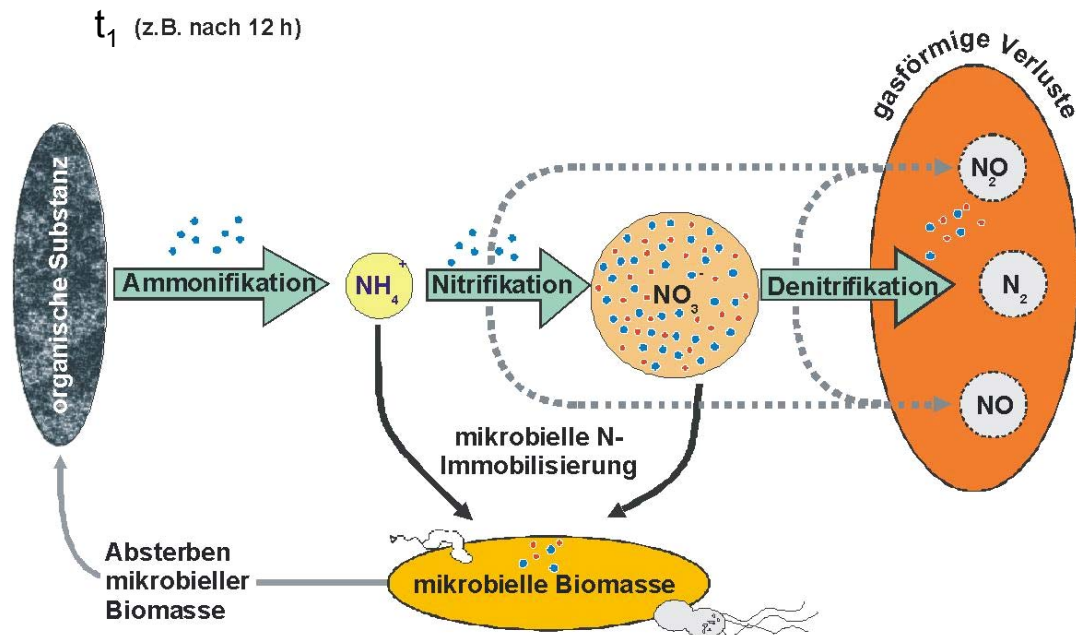


Abbildung 6: Bestimmung der Bruttonitrifikationsraten mit Hilfe der ¹⁵N-Verdünnungsmethode in Böden zum Zeitpunkt t_1 (Breuer, 2002).

$$k_{Nit} = \frac{M_0 - M_1}{\Delta t} \times \log \frac{H_0 \times M_1}{H_1 \times M_0} \times \left(\log \frac{M_0}{M_1}\right)^{-1} \quad [92]$$

$$c_{Nit} = \frac{M_0 - M_1}{\Delta t} \times \log \frac{H_0}{H_1} \times \left(\log \frac{M_0}{M_1}\right)^{-1} \quad [93]$$

Eine Beschreibung über die Einbringung des ¹⁵N-Nitrats und deren Menge findet sich in Kapitel 3.8. Das Verhältnis der beiden Isotope wurde am Umweltforschungszentrum (UFZ) in Halle gemessen. Bei der dort entwickelten SPINMAS-Technik wird Nitrat und Nitrit mit Hilfe von Vanadium III und Jodid im sauren Milieu zu NO reduziert (Russow, 1999; Stange et al., 2007). Das Stickoxid wird in den Massenspektrometer geleitet und das Verhältnis bestimmt. Diese Methode ist vollautomatisiert und bietet einen immensen Zeitvorteil gegenüber der Wasserdampfdestillation mit der anschließenden Überführung in einen Feststoff zur Analyse im Isotopenmassenspektrometer (Stange et al., 2007).

3.5 ¹³CO₂-Verdünnungsmethode

Die ¹³CO₂-Verdünnungsmethode („¹³CO₂ pool dilution technique“) wurde zum Ende der Arbeit entwickelt und sollte das Verständnis der CO₂-Flüsse vergrößern. Das Prinzip beruht im Wesentlichen auf der ¹⁵N-Verdünnungsmethode von Kirkham und Bartholomew, 1954, Kapitel 3.4 ¹⁵N-Verdünnungsmethode). Bei der ¹³CO₂-Verdünnungsmethode wird nicht der Stickstoffpool mit ¹⁵N markiert, sondern der Kohlenstoffdioxidpool mit ¹³CO₂. ¹³C ist ein stabiles Isotop von Kohlenstoff und besitzt eine Häufigkeit von 1,1%, während ¹²C eine Häufigkeit von 98,9% aufweist. Durch die Prozesse der Respiration und Denitrifikation als „inflow“ (in µg CO₂-C kg⁻¹ Boden h⁻¹) und die Prozesse der autotrophen Nitrifikation und das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht als „outflow“ (in µg CO₂-C kg⁻¹ Boden h⁻¹) findet eine Veränderung des ¹³CO₂-Pools statt (Abbildung 7.) Durch das Messen dieser Veränderung des Pools können „inflow“ (Gleichung [94]) und „outflow“ (Gleichung [95]) bestimmt werden. Dabei stehen in den Gleichungen M für die Summe der beiden Isotope (in diesem Fall ¹²CO₂-C und ¹³CO₂-C; µg kg⁻¹ Boden) und H für das schwerere Isotop (hier ¹³CO₂-C; µg kg⁻¹ Boden). Die Index 0 und 1 stehen für die Zeitpunkte t₀ bzw. t₁. Das Verhältnis ¹²CO₂ zu ¹³CO₂ wurde in Halle am UFZ gemessen.

$$\text{inflow} = \frac{M_0 - M_1}{\Delta t} \times \log \frac{H_0 \times M_1}{H_1 \times M_0} \times \left(\log \frac{M_0}{M_1}\right)^{-1} \quad [94]$$

$$\text{outflow} = \frac{M_0 - M_1}{\Delta t} \times \log \frac{H_0}{H_1} \times \left(\log \frac{M_0}{M_1}\right)^{-1} \quad [95]$$

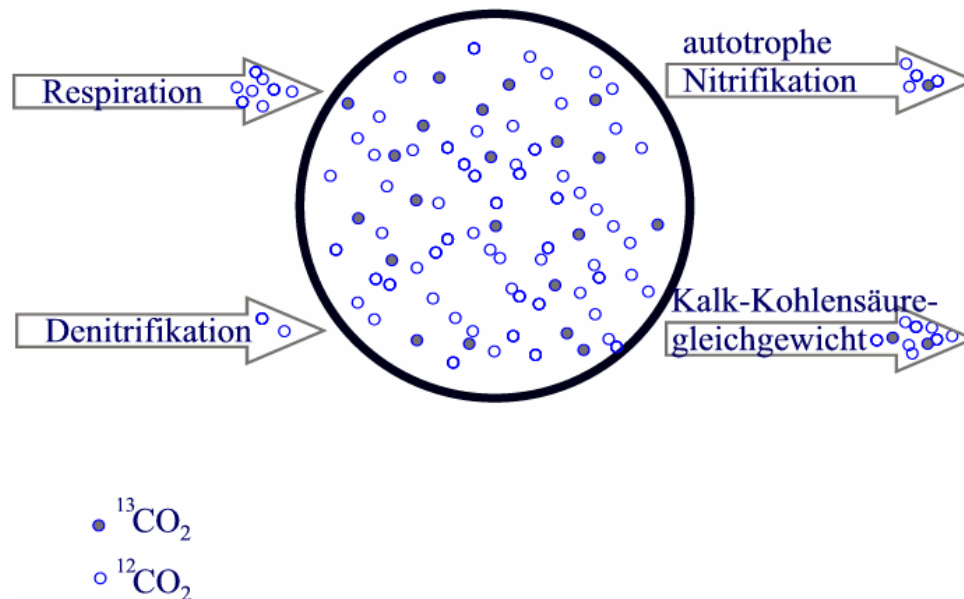


Abbildung 7: $^{13}\text{CO}_2$ markierter CO_2 -Pool mit „inflow“ und „outflow“.

3.6 Bodenphysikalische und –chemische Bestimmungen

Wassergehalt

Für die Bestimmung des gravimetrischen bzw. volumetrischen Wassergehalts wurde die DIN ISO 11465 (auf Grundlage der Masse) und die DIN ISO 11461 (auf Grundlage des Volumens) verwendet. Es wurde mit vier Wiederholungen gearbeitet, und die Stechzylinder ($V=100\text{ cm}^3$) mit dem feuchten Boden wurden bei 105°C in den Trockenschrank gestellt, bis eine konstante Masse erreicht wurde. Die wassergefüllten Porenraumteile (engl. „water filled pore space“, WFPS) wurden berechnet über die Dichte von Quarz; $2,65\text{ g cm}^{-3}$.

Textur

Die Körnung wurde an lufttrockener Feinerde bestimmt. Für die Humuszerstörung wurde H_2O_2 , für die Dispergierung $0,05\text{ M NH}_4\text{OH}$ verwendet. Die Sandfraktion wurde mittels Nasssiebung, die Ton und Schlufffraktion mittels Pipettanalyse nach Schlichting et al., 1995 ermittelt.

pH-Wert

Für die Bestimmung des pH-Wertes in den Bodenproben wurde 4 g gesiebter (2 mm) Boden in $10\text{ ml } 0,01\text{ M CaCl}_2$ bzw. $10\text{ ml H}_2\text{O}$ extrahiert und intensiv von Hand geschüttelt. Die Proben wurden anschließend mindestens eine Stunde stehen gelassen. Vor der Messung wurde die Probe nochmals gründlich geschüttelt und nachdem sich die groben Partikel abgesetzt hatten, wurde die pH-Elektrode in die überstehende Suspension getaucht und der Wert, nachdem er konstant war, abgelesen. Es wurden jeweils zwei Wiederholungen je Extraktionsmittel durchgeführt.

Carbonat und C_{org}

Anorganischer und organischer Kohlenstoff wurden coulometrisch am C-Analyzer (Leco RC 412, Fa. Leco) nach der DIN ISO 10694 bestimmt.

N_{\min}

Bei der automatischen Bestimmung von Nitrat/Nitrit nach DIN EN ISO 13395 am Countinuous-Flow-Analyzer der Firma Bran&Luebbe wurde die Probe kontinuierlich mit einer Pufferlösung vermischt. Nitrat in der Probe wurde mit Hilfe einer Cadmiumsäule zu Nitrit reduziert. Anschließend wurde ein ebenfalls kontinuierlich fließender Strom einer phosphorsauren Reagenzlösung zugemischt. Bereits in der Probe enthaltenes Nitrit und durch die Nitratreduktion entstandenes Nitrit reagierten in saurer Lösung mit Sulfanilamid zu Diazoniumsalz, welches anschließend durch Weiterreaktion mit N-(1-Naphthyl)ethyldiamin zu einem roten Farbstoff umgesetzt wurde. Dieser wurde photometrisch bei einer Wellenlänge von 550 nm gemessen.

Ammonium wurde am zweiten Kanal des Countinuous-Flow-Analyzers der Firma Bran&Luebbe nach DIN EN ISO 11732 bestimmt. Hier reagierte das Ammonium mit Salicylant und Dichlorisocyanharstoff zu einem blauen Reagenz, welches bei 660 nm gemessen wurde. Nitroprussid diente hierbei als Katalysator.

3.7 Gaschromatographische Messungen

Die Lachgaskonzentrationen in der Kammeratmosphäre wurde für die Versuche „Heidfeldhof 1a“ und teilweise bei den Versuchen „Goldener Acker“ und „Heidfeldhof 1b“ zu Beginn und am Ende der BaPS-Messung ermittelt. Dies geschah mit einem Varian 3800 Gaschromatographen. Mit einer 1 ml gasdichten Spritze wurde durch das im Deckel befindliche Septum der BaPS-Inkubationskammer gestochen. Luftproben aus dem Headspace der BaPS-Inkubationskammer wurden entnommen (drei Wiederholungen) und direkt in den Gaschromatographen (GC) injiziert. Der GC war mit einem ^{63}Ni -Elektroneneinfangdetektor (ECD) ausgestattet. Die Geräteeinstellungen waren wie folgt: Ofentemperatur 70°C , Detektortemperatur 360°C , Trägergas N_2 5.0 ECD Qualität, Flussrate 50 ml min^{-1} , make-up Gas Argon/Methan, Flussrate 35 ml min^{-1} . Die Kalibration erfolgte mit externen Standards (0,31; 1,15; und 1,34 ppm N_2O ; Linde AG, Deutschland). Die N_2O Flussraten wurden über die zeitliche Konzentrationsänderung berechnet.

3.8 Versuche

Dieser Abschnitt soll einen Überblick über den Aufbau der Versuche geben. Die Experimente der Referenzmessungen, Vor- und Hauptversuche wurden wenn nicht anders erwähnt, wie in Abbildung 8 durchgeführt. Hierbei war in den meisten Fällen das Ziel, die beiden Methoden zur Bestimmung der Bruttonitrifikationsraten zu vergleichen. In dieser Abbildung wurde nicht dargestellt, dass für jeden Standort 20-40 kg Boden beprobt, auf 2 mm gesiebt, homogenisiert, in 1,2 kg Beutel abgepackt und bei -20°C eingefroren wurde. Drei bis fünf Tage vor Versuchsbeginn wurde jeweils ein Beutel im Kühlschrank aufgetaut.

Im ersten Schritt wurde der Boden mit 99atom%-igen ^{15}N - KNO_3 markiert (①). Hierbei wurde versucht den Gesamtnitratpool auf 10% ^{15}N anzureichern. Dies geschah indem KNO_3 in ca. 20 ml destilliertem Wasser gelöst und mit einem Zerstäuber gleichmäßig und unter ständigem Wenden des Bodens aufgebracht wurde. Anschließend wurde der Boden abgedeckt und zwei Stunden gewartet. Dieses Vorgehen sollte eine gründlichere Homogenisierung des Nitratpools gewährleisten. Es wurde nun parallel der Boden in sieben Stechzylinder je 100 cm^3 eingewogen (②) und viermal 12,5 g Boden mit 50 ml 1 M KCl (③) für die t_0 -Bestimmung des Nitrat- und Ammoniumpools (④) und ^{15}N -Nitratgehalts (⑤) versetzt. Das Gemisch wurde eine Stunde geschüttelt, zentrifugiert, filtriert, gewogen und schließlich eingefroren. In die Stechzylinder wurde ca. 150 g markierter Boden gefüllt und mit Hilfe eines Stempels auf eine Trockenraumdichte von ca. $1,3 \text{ g cm}^{-3}$ verdichtet (⑥). Nach dem Wiegen

der gefüllten Zylinder fand die Messung zwischen 12 und 24 Stunden in der BaPS-Inkubationskammer bei ungefähr 15°C statt (④). Die Stechzylinder wurden nach Abschluss der BaPS-Messung aufgeteilt. Drei Stechzylinder (⑤) wurden für die t_1 -Messung des Nitrat- und Ammoniumpools am Flowanalyser (⑦; Kapitel 3.6 Bodenphysikalische und –chemische Bestimmungen) und ^{15}N -Nitratgehalt am SPINMAS (⑧; Kapitel 3.4 ^{15}N -Verdünnungsmethode) verwendet. Die verbleibenden vier wurden zur Wassergehaltsbestimmung herangezogen (⑧; Kapitel 3.6 Bodenphysikalische und –chemische Bestimmungen). Aus jedem der drei Stechzylinder (⑤) wurde dreimal 12,5 g Boden mit 50 ml 1M KCl versetzt, so dass 9 t_1 -Proben für die Messungen am Flowanalyser (⑦) und SPINMAS (⑧) zur Verfügung standen.

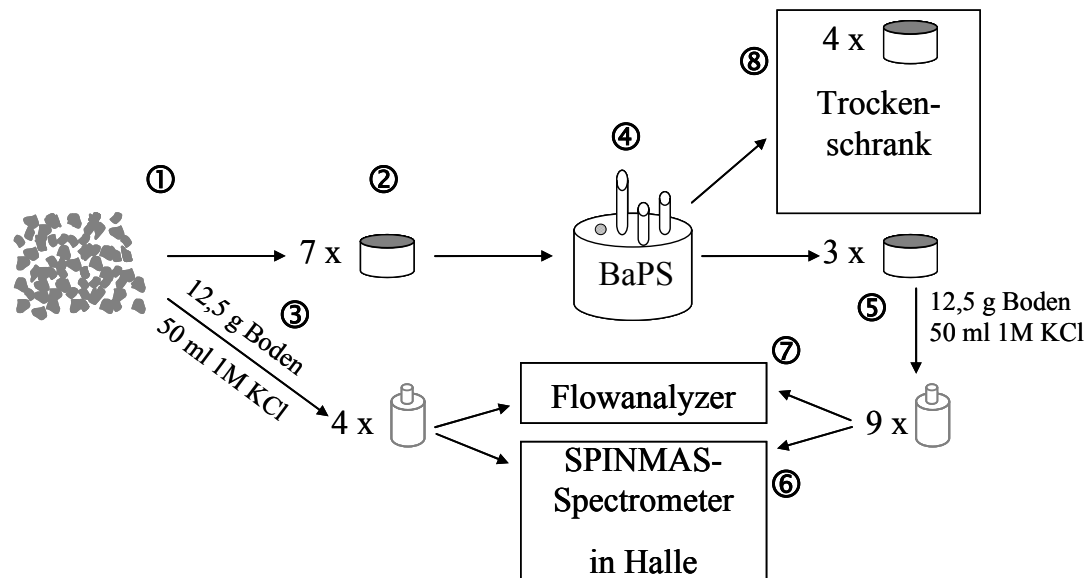


Abbildung 8: Versuchsdurchführung. Homogenisierter Boden wird mit ^{15}N -Nitrat markiert (①) und anschließend in der BaPS-Inkubationskammer (④) und im SPINMAS (⑧) gemessen.

3.8.1 Referenzmessungen

Die Referenzmessungen wurden neben dem Vergleich der beiden Methoden zu Bestimmung der Bruttonitrifikationsraten verwendet, um die Ergebnisse den Haupt- und Vorversuchen des jeweiligen Standortes gegenüber zu stellen. In Kapitel 3.1 wurden die Eigenschaften der Standorte gezeigt.

Tabelle 3: Übersicht über die Anzahl der Referenzmessungen an den verschiedenen Standorten, die mit Hilfe der BaPS-Technik und ^{15}N -Verdünnungsmethode gemacht wurden.

Standort	simultane Bestimmung mit BaPS-Technik und ^{15}N -Verdünnungsmethode	ausschließlich BaPS-Technik
Goldener Acker	1	2
Dong Bei Wang 2004	0	8
Dong Bei Wang 1a	4	0
Dong Bei Wang 1b	3	0
Heidfeldhof 1a	3	1
Heidfeldhof 1b	8	0
Heidfeldhof 1c	5	4
Rastatt	4	1

Diese Standorte wurden zu verschiedenen Zeitpunkten beprobt und es fanden unterschiedlich viele Wiederholungen statt. Tabelle 3 gibt eine Übersicht der Referenzmessungen über die Anzahl der Wiederholungen und der BaPS-Messungen bzw. ^{15}N -Messungen. So lässt sich aus Tabelle 3 ablesen, dass am Standort „Heidfeldhof 1a“ bei drei Messungen die BaPS-Technik und ^{15}N -Messungen kombiniert wurden und dass bei einer Messung ausschließlich die BaPS-Technik angewendet wurde. Es gibt unterschiedliche Gründe weshalb nicht jedes Mal die Ergebnisse der beiden Messungen verwendet wurden: So gab es bei „Dong Bei Wang 2004“ Probleme mit den Messungen in Nanjing, beim „Goldenen Acker“ wurde die Technik erst eingeführt und es gab Probleme mit der Wasserdampfdestillation, bei „Heidfeldhof“ und „Rastatt“ gab es zeitweise Schwierigkeiten mit dem Homogenisieren.

Am Anfang des Kapitels wurde das Versuchsdesign beschrieben. Es gilt für sämtliche Referenzmessungen mit Ausnahme der zwei Wiederholungen des „Goldenen Ackers“. In diesen beiden Fällen fand das Markieren mit ^{15}N -Nitrat nicht statt und somit auch keine ^{15}N - bzw. Flowanalyzermessungen.

3.8.2 Vorversuche

Die Vorversuche dienten in der Regel zur vorläufigen Prüfung einzelner Arbeitshypothesen. Wenn sich die Arbeitshypothese erhärtete, wurden weitere Untersuchungen mit Wiederholungen durchgeführt. Bei vielen Vorversuchen ergaben sich interessante Ergebnisse, die aber nicht für das Ziel der Modifikation der BaPS und dem Vergleich der beiden Methoden relevant waren. Es wurde oft nur mit einer Wiederholung gearbeitet, womit der Aussagegehalt geringer ist.

Säurefalle ohne Boden

Dieser Vorversuch unterscheidet sich im Design komplett von der Beschreibung am Anfang des Kapitels (Abbildung 8). In diesem Versuch wurde ohne Boden gearbeitet. In eine leere BaPS-Inkubationskammer wurde ein offenes Gläschen mit 20 ml 5%-iger Phosphorsäure gestellt. Die BaPS-Kammer wurde gasdicht verschlossen, mit dem Kühler auf Raumtemperatur gebracht und es wurde der Druck gemessen. Anschließend wurde durch das Septum der BaPS-Kammer 10 ml Ammoniak injiziert. Der Druck wurde über 40 Minuten kontinuierlich gemessen. Die Anwendung dieser Säurefalle sollte zeigen, dass Ammoniak vollständig aus der Luft entfernt werden kann und somit die BaPS-Messung durch NH_3 nicht beeinflusst wird. Dieses Experiment war der Vorversuch zu dem Hauptversuch „Säurefalle mit Boden“.

Bruttonitrifikationsraten des ungestörten Bodens

In diesem Versuch wurde der Vorteil, den die BaPS gegenüber der ^{15}N -Technik besitzt, genutzt. Es wurde mit ungestörten Bodenproben gearbeitet. Somit unterscheidet sich dieses Versuchsdesign von der Beschreibung zu Beginn des Kapitels in mehreren Punkten. Die ungestörten Stechzylinderproben wurden vom „Goldenen Acker“ geholt, sofort in die BaPS-Inkubationskammer eingesetzt und die Raten bestimmt. Es wurde somit auf Sieben, Einfrieren, Auftauen und Markieren verzichtet. Untersucht werden sollte der Effekt, den das Sieben und Einfrieren auf die Prozesse im Boden hat.

Bruttonitrifikationsraten nach Applikation von Nitrifikationsinhibitoren

Als Nitrifikationsinhibitoren wurden DMPP (3,4-Dimethylpyrazolphosphat), DCD (Dicyandiamid) und ATH (Allylthioharnstoff) in unterschiedlichen Konzentrationen und Kombinationen ausprobiert. Eine Übersicht findet sich in Tabelle 4. Die Inhibitoren wurden in Wasser gelöst und sofort nach dem ^{15}N -Nitrat in den Boden appliziert. Ziel war es die Nitrifikation auszuschalten und somit den Respirationkoeffizienten zu ermitteln (siehe Kapitel 3.2 BaPS-Methode). Eine N_2O -Bestimmung, wie sie in Kapitel 3.7 – Gaschromatographische Messungen beschrieben ist, fand bei allen Messungen statt.

Tabelle 4: Übersicht der Nitrifikationsinhibitoren und ihre Konzentrationen bei den unterschiedlichen Standorten.

Standort	Nitrifikationsinhibitor	Konzentration [mg kg ⁻¹ Boden]	Wiederholungen
Goldener Acker	DMPP	48	1
Goldener Acker	DMPP	1195	1
Goldener Acker	DMPP	11950	1
Goldener Acker	DCD	11	1
Heidfeldhof 1a	DCD	11	1
Heidfeldhof 1a	DCD	110	2
Heidfeldhof 1a	ATH	11	1
Heidfeldhof 1a	ATH	110	1
Heidfeldhof 1a	ATH und DCD	110 bzw. 110	1
Heidfeldhof 1a	DCD und DMPP	220 bzw. 1195	1

Bruttonitrifikationsraten nach Ammoniumdüngung

Der Boden „Heidfeldhof 1a“ (eine Wiederholung) und „Heidfeldhof 1b“ (zwei Wiederholungen) wurde mit 48 mg $\text{NH}_4\text{-N kg}^{-1}$ Boden $\text{NH}_4\text{-N}$ gedüngt. Dies entspricht bei einer Lagerungsdichte von 1,3 g cm^{-3} und Pflugtiefe von 30 cm 190 kg N ha^{-1} . Der Stickstoff wurde in Wasser gelöst und wie das ^{15}N -Nitrat appliziert. Gaschromatographische Messungen fanden bei „Heidfeldhof 1a“ statt.

Bruttonitrifikationsraten nach Ammoniumdüngung und ATH-Zugabe

Hier wurde wie unter „Bruttonitrifikationsraten nach Ammoniumdüngung“ verfahren. Zusätzlich wurde der Nitrifikationshemmstoff ATH (110 mg kg^{-1} Boden) verwendet. Als Boden wurde „Heidfeldhof 1a“ (eine Wiederholung) genommen. Dieses Experiment sollte die Wirksamkeit des Inhibitors nach einer NH_4^+ -Zugabe testen. Untersucht wurde, wie sich die Nitrifikationsraten der beiden Methoden nach der Ammoniumapplikation zueinander verhalten.

Bruttonitrifikationsraten des gemahlten Bodens

In diesem Vorversuch wurde Boden „Heidfeldhof 1a“ (eine Wiederholung) und „Heidfeldhof 1b“ (zwei Wiederholungen) luftgetrocknet und anschließend mit der Scheibenschwingmühle mechanisch zerkleinert. Es wurde fortgefahren wie zu Beginn des Kapitels beschrieben, mit der Unterscheidung, dass der Boden in den Stechzylindern eine Lagerungsdichte von 1,2 g cm^{-3} im Gegensatz zu den üblichen 1,3 g cm^{-3} aufwies. Die N_2O -Konzentrationen wurden zu Beginn und am Ende mit Hilfe eines Gaschromatographen beim

Standort Heidfeldhof 1a bestimmt. Durch das mechanische Zerkleinern sollte eine bessere Homogenisierung von ^{15}N -Nitrat erreicht werden.

Einfluss des Mahlens und DMPP- + DCD-Zugabe auf die Bruttonitrifikationsraten

Dieses Experiment unterschied sich vom Vorversuch „Bruttonitrifikationsraten des gemahlten Bodens“ in dem Punkt, dass zusätzlich DCD (240 mg kg^{-1} Boden) und DMPP (1260 mg kg^{-1} Boden) appliziert wurden. Der verwendete Boden stammte von Heidfeldhof 1a (eine Wiederholung). Ziel war es festzustellen, ob der Inhibitor durch das Zermahlen an Effektivität gewann.

Bruttonitrifikationsraten nach Autoklavieren

Bodenproben vom „Heidfeldhof 1a“ (zwei Wiederholungen) und „Heidfeldhof 1b“ (eine Wiederholung) wurden, wie am Anfang des Kapitels beschrieben, verwendet. Nach dem Markieren wurde der Boden bei 120°C autoklaviert. Die BaPS-Inkubationskammer wurde mit Ethanol desinfiziert. Die Lachgaskonzentration wurde bei allen Böden bestimmt. Durch das Autoklavieren sollten sämtliche biologischen Prozesse zum Erliegen gebracht werden.

Bruttonitrifikationsraten nach Zugabe von Natriumazid

Bei diesem Experiment wurde nach dem Markieren mit ^{15}N -Nitrat Natriumazid (NaN_3 ; 570 mg kg^{-1} Boden) zum Boden vom „Heidfeldhof 1a“ (eine Wiederholung) gegeben. Hier sollten wie bei „Bruttonitrifikationsraten nach Autoklavieren“ die biologischen Prozesse ausgeschaltet werden. Lachgasmessungen fanden statt.

$^{13}\text{CO}_2$ -Verdünnungsmethode

Die Markierung mit $^{13}\text{CO}_2$ wurde bei den Standorten „Goldener Acker“ (eine Wiederholung), „Heidfeldhof 1b“ (eine Wiederholung) und „Heidfeldhof 1c“ (zwei Wiederholungen) durchgeführt. Abbildung 9 stellt den Versuchsaufbau der Markierung mit $^{13}\text{CO}_2$ dar. Zu diesem Zeitpunkt war die BaPS bereits mit gefüllten Stechzylindern bestückt. Durch die Pumpe (①) wurde Luft in ein Reagenzglas eingeleitet (②), welches mit 1 M Natronlauge (NaOH) gefüllt war. Über das gasdicht verschlossene Reagenzglas gelangte die nun CO_2 -freie Luft in ein weiteres Gefäß (③). Dieses enthielt das ^{13}C -Carbonat, das mit Hilfe einer Injektion (④) von 5 ml 50%-iger Schwefelsäure in $^{13}\text{CO}_2$ -umgesetzt wurde. Über einen weiteren Schlauch, der mit der BaPS verbunden war, wurde die nun mit $^{13}\text{CO}_2$ angereicherte Luft, durch das Septum in die BaPS-Inkubationskammer (⑤) gepumpt. Das Septum der Kammer wurde mit einer weiteren Kanüle zum Überdruckabbau durchstochen. Nachdem sich das Carbonat aufgelöst hatte, wurden die beiden Kanülen aus dem Septum der BaPS (⑤) gezogen. Im Gefäß (③) befanden sich 0,3-0,4 mg $\text{Na}_2^{13}\text{CO}_3$. Das bedeutete, dass zwischen 0,6-1,1 ml $^{13}\text{CO}_2$ entstanden (15-25°C; 850-1050 hPa). Die t_0 - CO_2 -Probe für die massenspektroskopische Messung in Halle wurde nach einer Stunde mit Hilfe einer Doppelkanüle und eines evakuierten Vials genommen, die t_1 -Probe am Ende des Versuchs. Ziel dieses Experiment war es, die CO_2 -Flüsse zu quantifizieren (Kapitel 3.5).

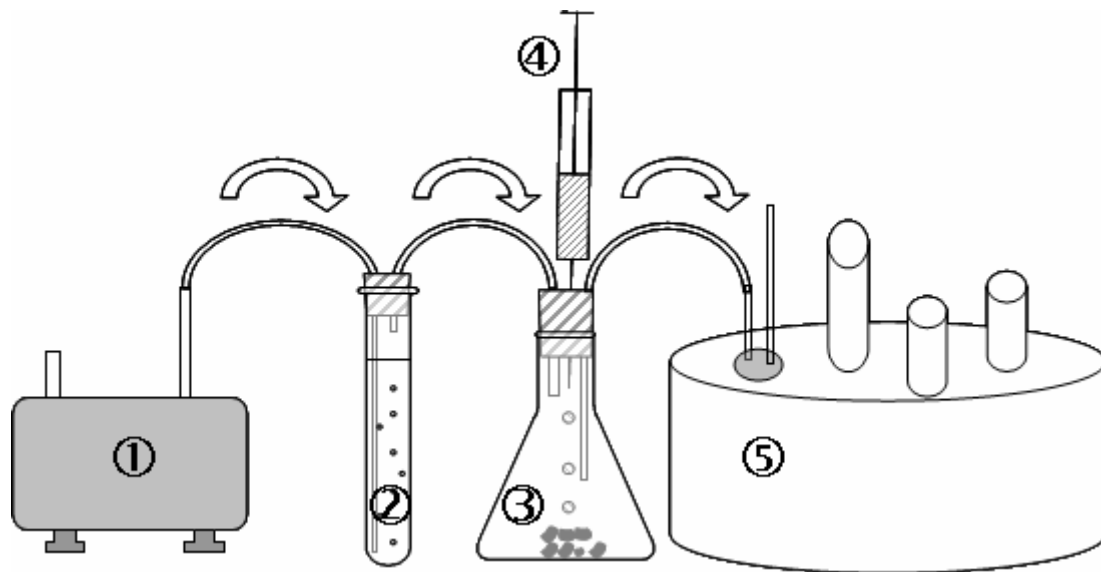


Abbildung 9: Versuchsaufbau der $^{13}\text{CO}_2$ -Markierung. CO_2 freie Luft (②) wird mit $^{13}\text{CO}_2$ (③) angereichert und mit Hilfe eines Kompressors (①) in die BaPS-Inkubationskammer (⑤) gepumpt.

3.8.3 Hauptversuche

Bei den Hauptversuchen fanden unterschiedliche Experimente, wenn nicht anders erwähnt, in dreifacher Wiederholung statt. In der Regel waren diese Experimente eine Erweiterung und Überprüfung aus den Vorversuchen von Kapitel 3.8.2. Gaschromatographische Messungen fanden bei den Experimenten Bruttonitrifikationsraten nach „DCD-Applikation“ und „Ammoniumdüngung“ statt.

Säurefalle mit Boden

Dieses Experiment war eine Fortführung des Vorversuches „Säurefalle ohne Boden“. Boden von „Dong Bei Wang 2004“ wurde, wie zu Beginn des Kapitels beschrieben, verwen-

det. Jedoch wurde die ^{15}N -Konzentration nicht bestimmt. Im ersten Fall (acht Wiederholungen) wurde ein Gläschen mit 20 ml 5%-iger Phosphorsäure in eine der für die Stechzylinder vorgesehenen Stellen platziert. In dem anderen Fall (acht Wiederholungen) blieb dies aus. Für den Versuch waren nur die Denitrifikationsraten, die mit der BaPS bestimmt wurden, entscheidend (Vgl. Kapitel 3.2 BaPS-Methode). Hier sollte überprüft werden, ob volatilisiertes Ammoniak mit Hilfe einer Säurefalle der Luft entzogen werden kann.

Bruttonitrifikationsraten des feldfrischen Bodens

Drei Wiederholungen wurden jeweils vom Standort „Dong Bei Wang 1b“ und „Rastatt“ genommen. Dieser Boden wurde gesiebt, homogenisiert und anschließend die Raten in der BaPS gemessen. Es fand kein Einfrieren und Auftauen des Bodens statt und er wurde nicht mit ^{15}N -Nitrat markiert. Ziel war es festzustellen, welchen Einfluss ein Frost-Tau-Zyklus auf die Prozesse im Boden hat.

Bruttonitrifikationsraten nach DCD-Applikation

Dieses Experiment leitet sich aus den Vorversuchen „Bruttonitrifikationsraten nach Applikation von Nitrifikationsinhibitoren“ ab. Der Nitrifikationsinhibitor DCD wurde in zwei unterschiedlichen Konzentrationen (11 und 110 mg kg⁻¹ Boden) im Boden „Heidfeldhof 1b“ nach dem Markieren eingebracht. Es fanden jeweils vier Wiederholungen statt. In diesem Versuch sollte die Effektivität des Nitrifikationshemmstoffs DCD untersucht werden.

Bruttonitrifikationsraten nach Ammoniumdüngung

Boden aus „Rastatt“ wurde mit 48 mg NH₄-N kg⁻¹ Boden nach dem Markieren mit ^{15}N -Nitrat gedüngt. Dies entspricht bei einer Lagerungsdichte von 1,3 g cm⁻³ und Pflugtiefe von 30 cm 190 kg N ha⁻¹. Untersucht wurde, wie sich die Nitrifikationsraten der beiden Methoden nach der Ammoniumapplikation zueinander verhalten, und ob eine Steigerung der Raten im Vergleich zu den Referenzmessungen erreicht werden konnte.

Einfluss von unterschiedlichem WFPS auf die Bruttonitrifikationsraten

Beim Boden von „Dong Bei Wang 1b“ wurde Wasser in unterschiedlichen Mengen nach dem Markieren mit ^{15}N -Nitrat aufgebracht. Hieraus resultierten unterschiedliche wassergefüllte Porenraumteile (engl. „water filled pore space“, WFPS; berechnet über die Dichte von Quarz; 2,65 g cm⁻³). Es ergaben sich WFPS: 33±1; 41±1; 56±1; und 70±4 %. Bei diesem Experiment sollte untersucht werden, wie sich BaPS und ^{15}N -Nitrifikationsraten bei unterschiedlichem WFPS zueinander verhalten.

Einfluss von unterschiedlichem WFPS und Temperaturregimen auf die Bruttonitrifikationsraten

Dieses Experiment unterscheidet sich zu dem Hauptversuch „Einfluss von unterschiedlichem WFPS auf die Bruttonitrifikationsraten“ darin, dass zusätzlich zu dem WFPS noch die Temperatur variiert wurde. Für jeden der drei WFPS (22±2; 34±2 und 50±2 %) wurden drei unterschiedliche Temperaturen (12±0,4; 17±0,2 und 21,6±0,2°C) gewählt (insgesamt neun Variationen). Als Boden wurde „Dong Bei Wang 1a“ verwendet. Die Zielsetzung war, die Abweichungen zwischen den beiden Bruttonitrifikationsmessmethoden in Beziehung zu Temperatur und WFPS zu untersuchen.

3.9 Statistik

Die statistische Analyse der Versuche erfolgte mit den Software Programmen SPSS 10.0 und Sigma Plot 2000 (beide: SPSS Inc., Chicago, USA). Die zu überprüfenden Gruppen wurden auf Normalverteilung mit dem Kolmogoroff-Smirnov-Test ($p < 0,05$) getestet. Um signifikante Differenzen zwischen den einzelnen Datengruppen festzustellen, kam für die normalverteilte Datensätze eine einfaktorielle ANOVA mit Post Hoc LSD zur Anwendung. Bei nicht normalverteilten Datensätzen wurde eine einfaktorielle ANOVA mit Post Hoc Tamhane angewendet. Als signifikant verschieden wurden Datensätze angesehen, wenn $p \leq 0,05$ war.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Sensitivitätsanalyse BaPS

Im Kapitel 3.3 – Sensitivitätsanalyse BaPS erfolgte die Herleitung der relativen Sensitivität. Hierbei steht der Index 1 für die Nitrifikationsrate, die mit den verwendeten Werten aus Kapitel 3.2 - BaPS-Methode arbeitet. Der Index 2 steht für die Nitrifikationsrate, bei denen die potentiell richtigen Werte verwendet werden. Da dieser nicht bekannt ist, wird ein Spektrum sämtlicher in Frage kommenden Werte (Alternativwerte) verwendet. Ein positives Vorzeichen bei der relativen Sensitivität sagt aus, dass die berechnete Nitrifikationsrate durch die Benutzung des Alternativwertes ansteigt. Ein negatives Vorzeichen zeigt an, dass die berechnete Nitrifikationsrate kleiner wird.

4.1.1 Autotrophe und heterotrophe Nitrifikation

Der Einfluss von δ und ε auf die Sensitivität der Nitrifikationsrate ist in Gleichung [96] beschrieben.

$$\text{rel. Sensitivität} = \frac{\varepsilon_2(\delta_2 RQ + 1)}{\delta_2 \varepsilon_1 (RQ + \frac{1}{\delta_1})} - 1 \quad [96]$$

Abbildung 10 zeigt die Sensitivität der Nitrifikationsrate bei einem RQ von 1, für den Fall, dass im Boden δ -Werte zwischen 5 und 20 bzw. ε -Werte von 1,5; 1,68 oder 2 vorliegen. Der Fehler liegt zwischen -19% bis 25%. Die berechneten Bruttonitrifikationsraten nach der Gleichung von Ebeling et al., 2006 unterscheiden sich von denen nach der Gleichung von Metcalf und Eddy, 1991 um -1,6%.

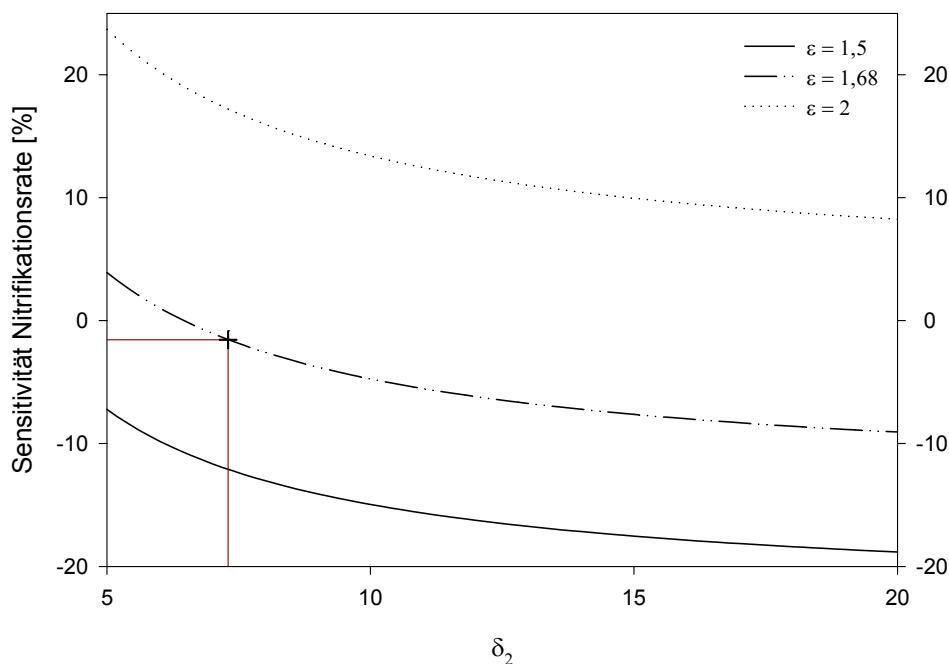


Abbildung 10: Sensitivität der Bruttonitrifikationsraten in Abhängigkeit von δ_2 bei unterschiedlichen ε und $\delta_1 = 16,6$; $\varepsilon_1 = 1,83$; $RQ = 1$.

Die Gleichung [97] ist die Erweiterung um den Anteil der autotrophen Nitrifikation.

$$\text{rel. Sensitivität} = \frac{\varepsilon_2}{A_{\text{Nit}}\varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - A_{\text{Nit}}\varepsilon_1) \left(\frac{\delta_1\delta_2RQ + \delta_2}{\delta_1(\delta_2RQ + 1)} \right)} - 1 \quad [97]$$

Bei der heterotrophen Nitrifikation wird kein anorganischer Kohlenstoff benötigt. Somit ergibt sich ein δ -Wert, der gegen unendlich strebt (δ_2). Der ε -Wert beträgt für die heterotrophe Nitrifikation 2 (ε_2). Setzt man diese Werte und einen Respirationsquotient von 1 in [97] ein, kann man den Fehler der Nitrifikationsrate in Abhängigkeit zum Anteil der autotrophen Nitrifikation graphisch darstellen (Abbildung 11).

Bei der Berechnung der Nitrifikationsraten mit Hilfe der BaPS-Methode hat die Entscheidung zwischen autotropher oder heterotropher Nitrifikation im Boden einen geringen Einfluss auf die Nitrifikationsraten. Aus Abbildung 11 ist zu erkennen, dass bei ausschließlich heterotropher Nitrifikation sich die Rate um 3,1% von derjenigen bei ausschließlich autotropher Nitrifikation unterscheidet.

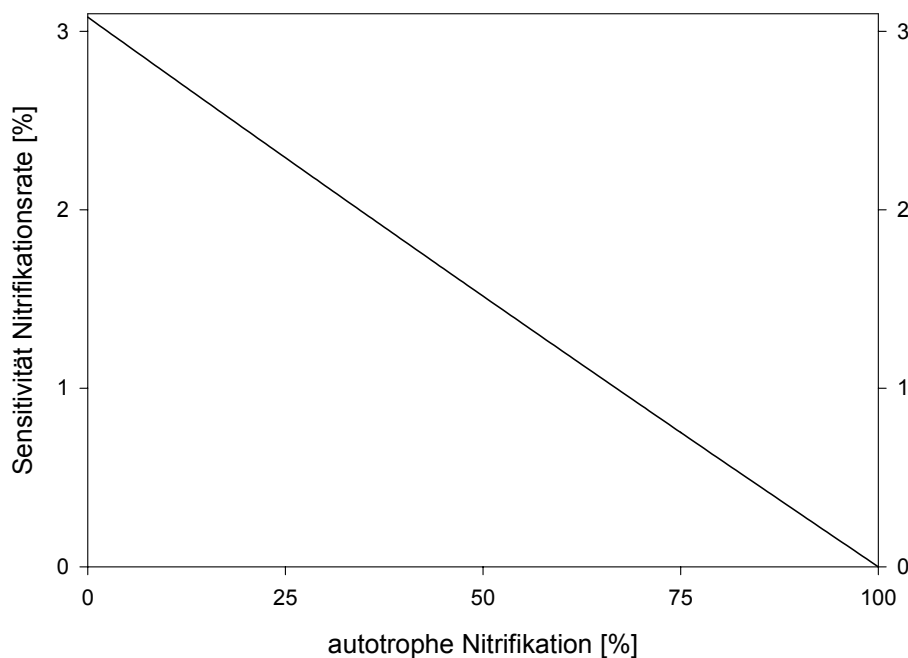


Abbildung 11: Sensitivität der Bruttonitrifikationsraten in Abhängigkeit von der autotrophen Nitrifikation (A_{Nit}) bei $\delta_1 = 16,6$; $\delta_2 = \infty$; $\varepsilon_1 = 1,83$; $\varepsilon_2 = 2$; $RQ = 1$.

4.1.2 Respirationsquotient

Die Sensitivität des Respirationsquotienten lässt sich durch Gleichung [98] ausdrücken. Die graphische Darstellung für einen $RQ_1=1$ zeigt Abbildung 12. Hierbei wird der Einfluss des Verhältnisses von $CO_{2,R}$ zu $-O_{2,Nit}$ (γ) ersichtlich. Bei einem hohen Verbrauch an Sauerstoff durch die Nitrifikation und einer niedrigen CO_2 -Bildung durch die Respiration spielt der Respirationsquotient eine untergeordnete Rolle.

$$rel. \text{ Sensitivität} = \frac{\delta RQ_2 + 1}{\delta RQ_2 + \frac{\gamma_1 \delta RQ_2}{RQ_1} + 1 - \gamma_1 \delta} - 1 \quad [98]$$

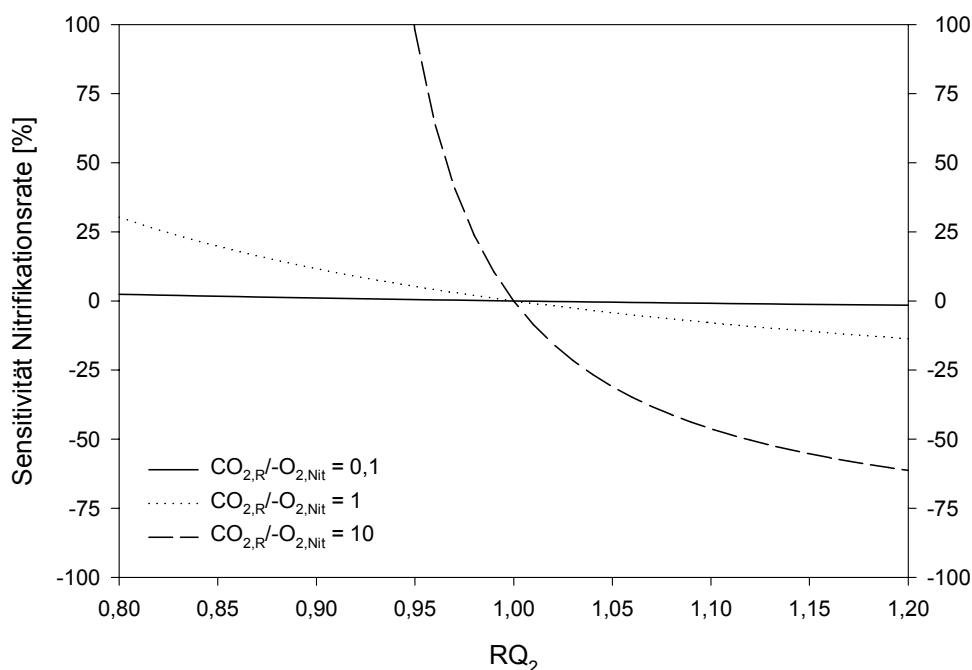


Abbildung 12: Sensitivität des Respirationsquotienten auf die Berechnung der BaPS-Nitrifikationsraten bei $\delta = 16,6$; $RQ_1 = 1$ und verschiedenen $CO_{2,R}/-O_{2,Nit}$ -Verhältnissen.

4.1.3 pH-Wert

Die relative Sensitivität zeigt Gleichung [99].

$$rel. \text{ Sensitivität} = \frac{RQ + \frac{1}{\delta}}{RQ + \frac{1}{\delta} + \left(\frac{z_1 - z_1 z_2}{1 - z_1} - z_2\right) \left(\frac{1}{\delta} - \gamma_1 - \gamma_1 \lambda\right)} - 1 \quad [99]$$

Für die graphische Darstellung (Abbildung 13) der Gleichung [99] wurden die folgenden in der BaPS häufig vorkommenden Werte verwendet: 15°C , 150 ml H_2O , 800 ml Headspace und $N_xO_y=0$. Die abgebildeten pH-Werte stellen die gemessenen Werte der Standorte „Rastatt“, „Goldener Acker“, „Heidfeldhof“ und „Dong Bei Wang“ dar. Hierbei sind die ersten Werte (5,2; 6,6; 6,8; 7,2; 7,6) die pH-Werte, gemessen in $CaCl_2$, die zweiten Werte sind die jeweiligen pH-Werte gemessen in H_2O (5,9; 7,2; 7,4; 7,8; 8,0). Aus Abbildung 13 wird die Bedeutung des pH-Wertes auf die Berechnung der Nitrifikationsraten ersichtlich.

Man erkennt, dass die Abweichung der Nitrifikationsraten bei hohen pH-Werten und einem großen $\text{CO}_{2,\text{R}}/\text{-O}_{2,\text{Nit}}$ -Verhältnis schneller erfolgt.

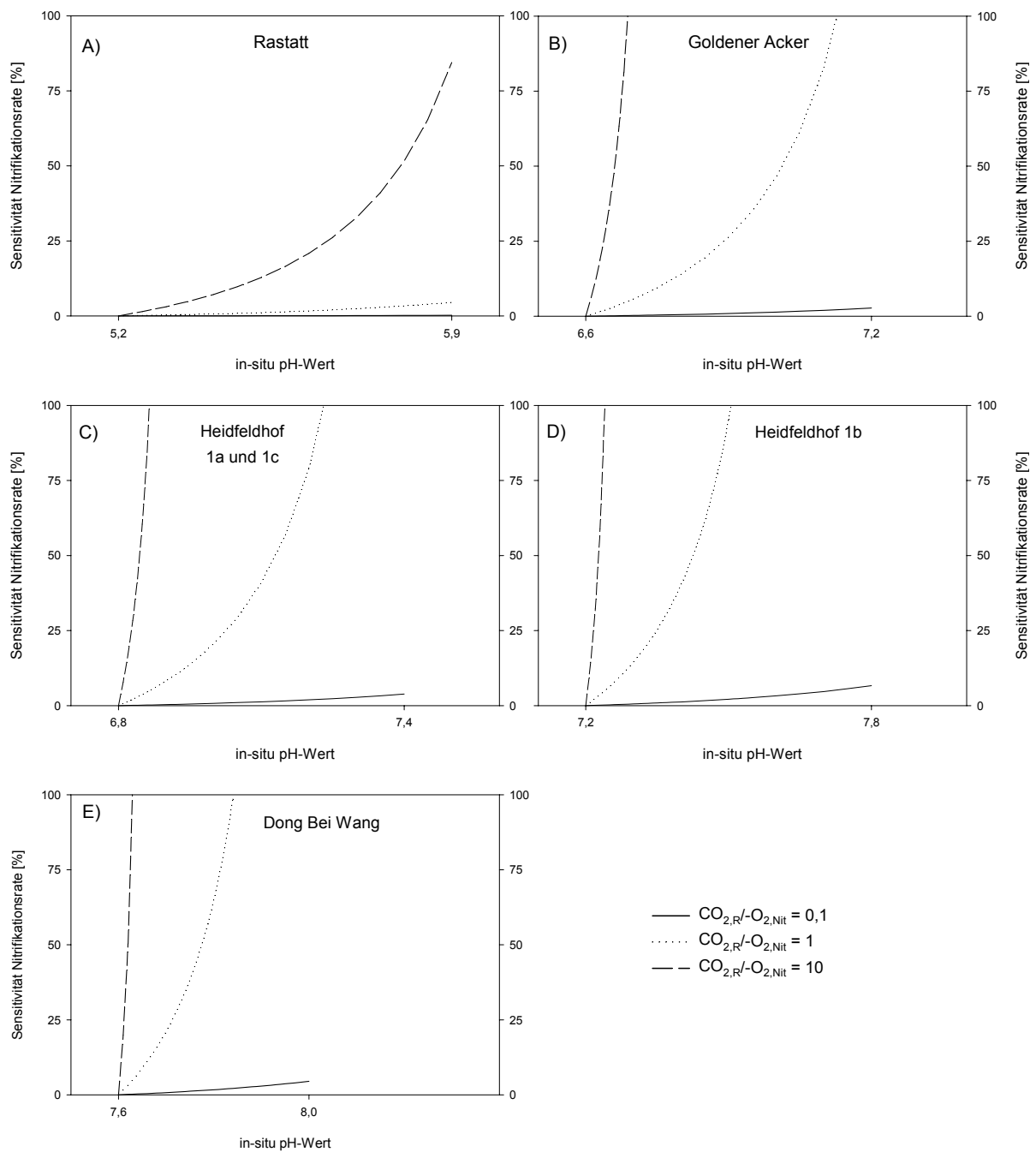


Abbildung 13: Sensitivität des pH-Wertes bei der Berechnung der BaPS-Nitrifikationsraten (150 ml H_2O ; 800 ml Headspace; 15°C ; $\text{N}_x\text{O}_y = 0$; $\delta = 16,6$; $\text{RQ} = 1$; verschiedene $\text{CO}_{2,\text{R}}/\text{-O}_{2,\text{Nit}}$ -Verhältnisse).

4.1.4 N₂ und N₂O bei der Denitrifikation

Die Sensitivität von α lässt sich durch Gleichung [100] ausdrücken. Die graphische Darstellung für unterschiedliche $\text{CO}_{2,\text{Den}}$ zu $\text{O}_{2,\text{Nit}}$ und einem $\text{RQ}=1$ zeigt Abbildung 14. Bei einem Verhältnis von $\text{CO}_{2,\text{Den}}$ zu $-\text{O}_{2,\text{Nit}}$ von 1 zu 1,6 (0,625) sind die Raten von Nitrifikation und Denitrifikation identisch. Das führt bei der falschen Annahme von $\alpha=2,33$ zu einem Fehler der Nitrifikationsrate zwischen -4,2 bis 9,2%. Somit spielt α eine vernachlässigbare Rolle, wenn die Denitrifikationsraten geringer sind als die Nitrifikationsraten.

$$\text{rel. Sensitivität} = \frac{1 + \delta RQ}{1 + \delta RQ + \delta \gamma_1 \lambda_1 \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1} - 1 \right)} - 1 \quad [100]$$

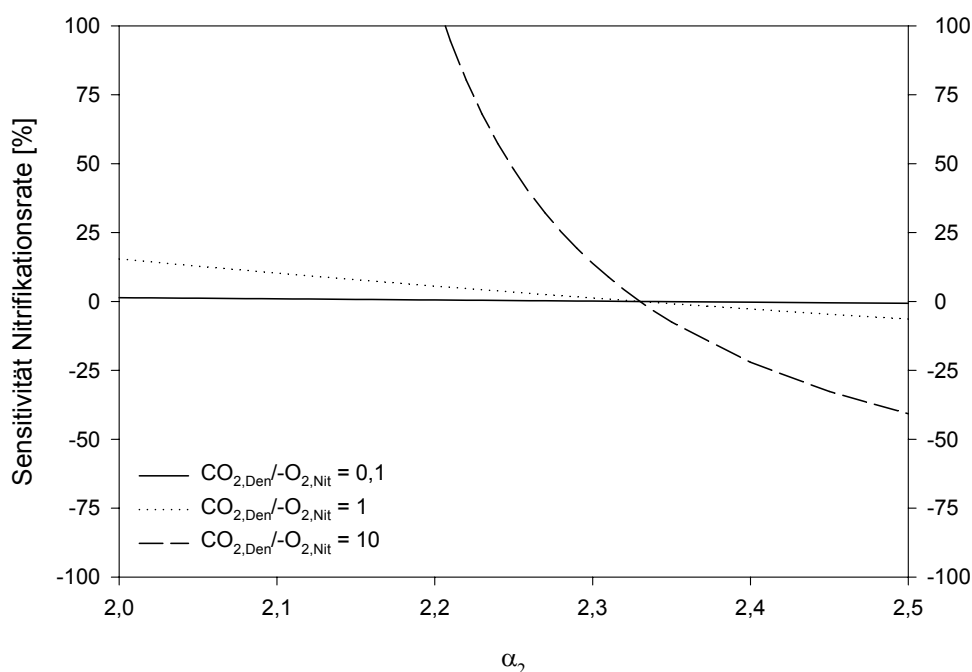


Abbildung 14: Sensitivität von α_2 bei der Berechnung der BaPS-Nitrifikationsraten für $\alpha_1=2,33$; $\delta = 16,6$; $\text{RQ} = 1$ und verschiedene $\text{CO}_{2,\text{Den}}/-\text{O}_{2,\text{Nit}}$ -Verhältnisse.

4.1.5 Temperatur

Der Gesamtfehler, der durch Temperaturmessfehler zustande kommt, ist in Gleichung [101] dargestellt. Dabei werden die Denitrifikationsraten geringer bei $\Delta T > 0$ und größer bei $\Delta T < 0$. Für den Fall, dass zum Zeitpunkt t_0 die Temperatur T_x richtig bestimmt wurde, jedoch zum Zeitpunkt t_1 nicht die Temperatur T_x sondern T_y vorlag, ist Gleichung [102] gültig. Einen graphischen Überblick über den Fehler der Denitrifikationsrate für dieses Szenario gibt die Abbildung 15.

$$\text{Fehler } k_{\text{Den}} = \frac{(\Delta n_2 - \Delta n_1 - (\Delta O_{2_2} - \Delta O_{2_1}) - (\Delta n_{\text{aq}_2} - \Delta n_{\text{aq}_1})) \times 2M(N) \times 10^9}{\Delta t \times TG} \quad [101]$$

$$\text{Fehler } k_{Den} = \frac{-V_{head} \times 2M(N) \times 10^9}{R \times T_1 \times (\Delta T + T_1) \times \Delta t \times TG} \times \left(\left(1 - \frac{O_2(t_0)[\%] + \Delta O_2[\%]}{100} \right) \times \Delta T \times (p(t_0) + \Delta p) + p_{aq}(t_1) \times T_1 - p_{aq}(t_0) \times (\Delta T + T_1) \right) \quad [102]$$

Ein Messfehler oder eine Ungenauigkeit von 0,1 K (ΔT) führt zu einem Unter- ($T_y < T_x$) bzw. Überschätzen ($T_y > T_x$) der Denitrifikationsrate von $16 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ (800 ml Headspace; 12 Stunden; 900 g Trockenmasse, $p(t_0)$ 95000 Pa; $O_2(t_0)$ 20,5%; Δp -1000 Pa; ΔO_2 -2%; T_x 15°C) Ist ΔT 0,5 K, so lassen sich positive und negative Denitrifikationsraten von $160 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ erklären. Der Einfluss von p ; Δp ; O_2 und ΔO_2 auf die Sensitivität der Denitrifikationsraten ist dabei gering (Gleichung [102]; Abbildung 15). Ingwersen et al., 2008 schlugen vor, negative Denitrifikationsraten durch einen unbekanntem gaskonsumierenden Prozess („unknown process“) zu erklären. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass es sich hierbei nicht um einen unbekanntem Prozess, sondern lediglich um Temperaturfehlmessungen und –ungenauigkeiten handelt.

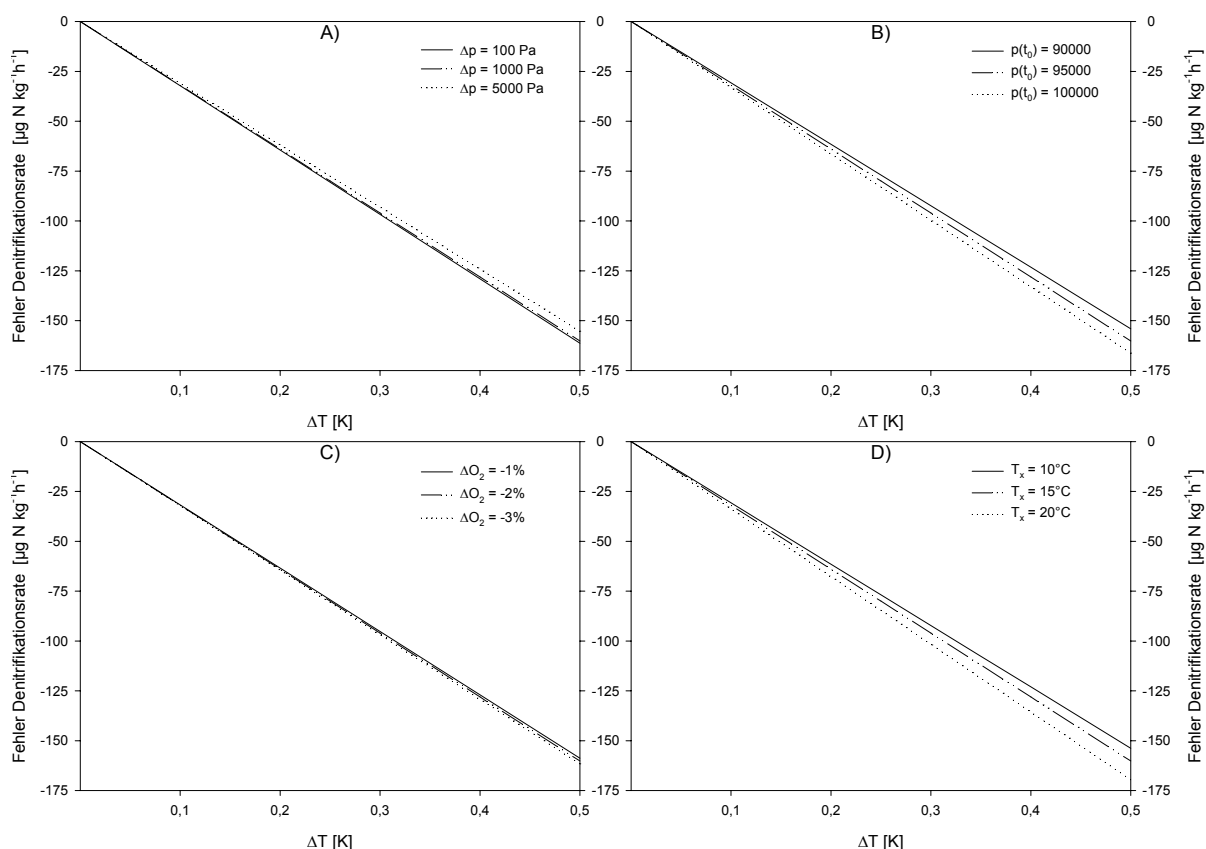


Abbildung 15: Vermeintliche Denitrifikationsraten, die durch Temperaturfehlmessungen (ΔT) verursacht werden (Headspace = 800 ml; $\Delta t = 12\text{h}$; $TG = 900$ g, $p(t_0) = 95000$ Pa; $O_2(t_0) = 20,5\%$; $\Delta p = -1000$ Pa; $\Delta O_2 = 2\%$; $T_x = 15^\circ\text{C}$). Variationen von Δp (A); $p(t_0)$ (B); ΔO_2 (C) und T_x (D).

Gleichung [103] sagt aus, wie groß die Änderung der Nitrifikationsraten ist, wenn es sich nicht um CO_2 aus der Denitrifikation bei der Berechnungsmethode „straight forward“ gehandelt hat. Graphisch ist die Gleichung in Abbildung 16 dargestellt.

$$\Delta k_{\text{Nit}_{sf-X}} = \frac{\delta \times \Delta \text{CO}_{2, \text{Den}_{sf}} \times M(N) \times 10^9}{(1 + \delta) \times \varepsilon \times \Delta t \times TG} \quad [103]$$

Aus der Graphik erkennt man, dass Denitrifikationsraten von z.B. $30 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ die Nitrifikationsrate um $18 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ beeinflussen. Das bedeutet, dass der Unterschied zwischen den Nitrifikationsraten bei „unknown process“ und „straight forward“ von der Denitrifikationsrate bei „straight forward“ abhängt. Bei positiven Denitrifikationsraten sind die Nitrifikationsraten bei „unknown process“ geringer als bei „straight forward“. Aus der Abbildung 15 erkennt man den Einfluss von Temperaturfehlmessungen, die fälschlicherweise als Denitrifikationsraten gedeutet werden. In Abbildung 16 führen diese falsch interpretierten Denitrifikationsraten zu überhöhten Nitrifikationsraten ($k_{\text{Den}} > 0$) bzw. zu niedrigeren Nitrifikationsraten ($k_{\text{Den}} < 0$).

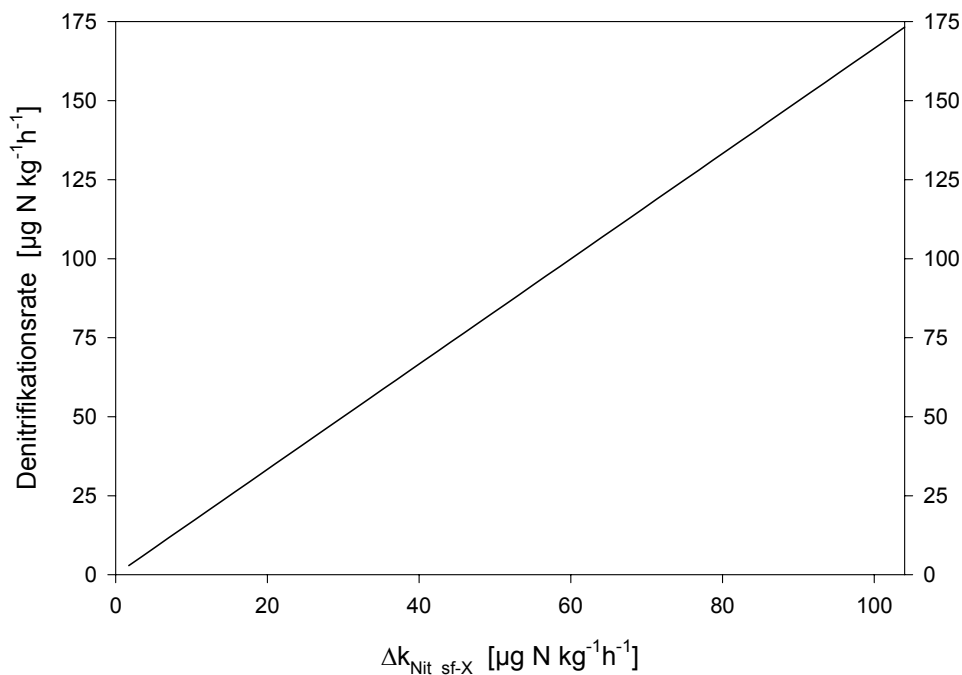


Abbildung 16: Änderung der Nitrifikationsrate durch den Einfluss der Denitrifikation ($\alpha = 2,33$; $\delta = 16,6$; $\varepsilon = 1,83$; $RQ = 1$)

Resümee

Durch die Sensitivitätsanalyse wurde festgestellt, wie sich unterschiedliche Annahmen der Werte und Verhältnisse (δ , ε , A_{Nit} , RQ , α), Messfehler oder –ungenauigkeiten (T) oder Messmethoden (pH) auf die Messung der Nitrifikationsrate auswirkten. Dabei konnte gezeigt werden, dass beim RQ und pH -Wert das Verhältnis CO_2 -Produktion aus der Respiration zu O_2 -Verbrauch aus der Nitrifikation ($\Delta\text{CO}_{2,\text{R}}/-\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$) entscheidend war (Abbildung 12 und Abbildung 13). Für α spielte das Verhältnis der CO_2 -Produktion aus der Denitrifikation zu O_2 -Verbrauch aus der Nitrifikation ($\Delta\text{CO}_{2,\text{Den}}/-\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$) eine wichtige Rolle (Abbildung 14). δ , ε und A_{Nit} besaßen jeweils einen Einfluss auf die Nitrifikationsraten von unter 25% (Abbildung 10 und 11). Bei Respirationsquotienten zwischen 0,82 und 1,5 musste das Verhältnis $\Delta\text{CO}_{2,\text{R}}/-\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}} > 1$ sein, um in der BaPS-Berechnung die Nitrifikationsraten um mehr als 25% zu beeinflussen. Bei einem pH -Wert zwischen 5,2 und 5,9 musste das Verhältnis $> 4,5$ sein. Stieg der pH -Wert, so war ab pH 6,6 nur noch ein Verhältnis $\Delta\text{CO}_{2,\text{R}}/-\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$ von 0,4 nötig, um die Nitrifikationsraten bei einer fehlerhaften Messung von einer halben pH -Einheit um mehr als 25% zu verändern. Bei α war ein $\Delta\text{CO}_{2,\text{Den}}/-\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$ -Verhältnis von $> 1,5$ notwendig um diese Veränderung herbeizuführen. Je größer diese Verhältnisse sind, desto stärker werden die berechneten Nitrifikationsraten durch eine fehlerhafte Bestimmung des pH -Wertes, des RQ s oder α beeinflusst. Das bedeutete z. B., wenn bei einem $\Delta\text{CO}_{2,\text{R}}/-\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$ -Verhältnis von 2 und einem in-situ pH von 6,8 irrtümlicherweise ein pH -Wert von 6,6 gemessen wurde, dann würden die Nitrifikationsraten um 33% überschätzt werden. Bei einem Verhältnis von 4 würde man die Nitrifikationsraten um 106% überschätzen. Ein RQ im Boden, der von eins abwich, führte zu einer veränderten Sensitivität des pH -Wertes auf die Nitrifikationsraten (Gleichung [99]). Jedoch wirkte sich dies im Vergleich zu einem falsch bestimmten pH gering aus. Ausnahmen sind Standorte mit niedrigeren pH -Werten (z.B. Rastatt). Bei Rastatt besaß eine Abweichung des RQ s um 0,1 einen stärkeren Einfluss als eine Abweichung des pH -Wertes um 0,7 Einheiten. Es konnte gezeigt werden, dass durch eine fehlerhafte oder ungenaue Temperaturbestimmung sehr hohe positive und negative Denitrifikationsraten zustande kommen. Eine fehlerhafte Bestimmung von $1 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ in der Denitrifikationsrate führt zu einer Abweichung in der Nitrifikationsrate von $0,6 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$.

4.2 Versuche

4.2.1 Referenzmessungen

Im vorangegangenen Kapitel Sensitivitätsanalyse (4.1) wurde gezeigt, dass die Betrachtung von $\Delta\text{CO}_{2,\text{R}}/-\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$ und $\Delta\text{CO}_{2,\text{Den}}/-\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$ für die Berechnung der Raten wichtig ist. Eine Übersicht über die $\Delta\text{CO}_{2,\text{R}}/-\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$ und $\Delta\text{CO}_{2,\text{Den}}/-\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$ -Verhältnisse bei den Referenzmessungen zeigt Tabelle 5. Die Messungen an den Standorten wurden unterteilt anhand der pH -Werte Wasser und Calciumchlorid und den drei Berechnungsmethoden („straight forward“, „unknown process“ und „distributed error“; Kapitel 3.2 BaPS-Methode). Ein $\Delta\text{CO}_{2,\text{Den}}/-\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$ -Verhältnis wurde ausschließlich bei der Berechnungsmethode „straight forward“ aufgeführt, da bei „unknown process“ und „distributed error“ $\Delta\text{CO}_{2,\text{Den}}$ gleich Null ist. Leere Felder gab es bei der Berechnungsmethode „distributed error“. Sie bedeuten, dass keine negativen Denitrifikationsraten ermittelt wurden. Negative Verhältnisse ($\Delta\text{CO}_{2,\text{R}}/-\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$ oder $\Delta\text{CO}_{2,\text{Den}}/-\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$) resultierten aus berechneten negativen Nitrifikations-, Respirations- oder Denitrifikationsraten. Aus den Ergebnissen der Tabelle 5 ergibt sich, dass z.B. am Standort „Goldener Acker“ der Respirationsquotient bei der Bestimmung des pH -Wertes mittels CaCl_2 keinen großen Einfluss auf die Berechnung der Nitrifikationsraten hatte. Bei der pH -Bestimmung in H_2O nahm jedoch $\Delta\text{CO}_{2,\text{R}}/-\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$ Werte größer 1 an, und somit spielte der RQ wiederum eine wichtigere Rolle. In Kapitel 3.1 - Charakterisierung der Untersu-

chungsgebiete wurden die pH-Werte der Standorte aufgeführt. Der pH-Wert des Bodens aus „Rastatt“ beträgt 5,2 in CaCl_2 bzw. 5,9 in H_2O . Nur an diesem Standort besaß der pH-Wert einen geringen Einfluss auf die Nitrifikationsraten. Jedoch war hier wiederum der exakte RQ wichtig, da die Verhältnisse größer eins waren. Bei den übrigen Standorten mit Ausnahme von „Dong Bei Wang 1b“ übte der RQ beim $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Nitrifikationsraten aus. Die genaue Kenntnis von α spielte bei den Referenzmessungen nur bei den chinesischen Böden eine Rolle, da hier hohe positive und negative Denitrifikationsraten auftraten.

In Tabelle 5 finden sich neben den $\Delta\text{CO}_{2,\text{R}}/\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$ - und $\Delta\text{CO}_{2,\text{Den}}/\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$ -Verhältnissen die Lachgasmessungen wieder. Mit der BaPS-Methode ließen sich die Denitrifikationsraten nach der Berechnungsmethode „straight forward“ ermitteln. Aus einem Verhältnis von N_2 zu N_2O bei den Denitrifikationsraten konnte man die Lachgasraten berechnen (Kapitel 3.2). Neben der Berechnung mit Hilfe der BaPS-Methode wurden bei den Referenzversuchen teilweise die N_2O -Raten mit Hilfe eines Gaschromatographen (GC) bestimmt. Die Werte nach der BaPS-Methode und die Messungen mit dem GC unterscheiden sich sehr voneinander. Während nach der BaPS-Methode negative und positive Raten an den Standorten auftraten, waren sie bei der GC-Messung durchgängig positiv. Die GC-Messungen wiesen Raten auf, die im Vergleich zu den positiven BaPS Denitrifikationsraten um 2 Zehnerpotenzen geringer waren. Dies könnte bedeuten, dass ein wesentlich höheres N_2 zu N_2O Verhältnis vorlag als angenommen (Kapitel 3.2.3 In der BaPS-Berechnung verwendete Werte und Verhältnisse). Wahrscheinlicher erscheint jedoch eine andere Schlussfolgerung. In gut durchlüfteten Böden ist die Denitrifikation gering. Hinzu kommt, dass aus energetischer Sicht Denitrifikanten lieber weiteres N_2O erzeugen als N_2O zu N_2 zu reduzieren. Die Standardabweichung der BaPS- N_2O -Werte war bei den meisten Fällen höher als der Mittelwert. Die Denitrifikationsraten mittels der BaPS-Methode an den unterschiedlichen Ackerstandorten waren positiv und negativ. Dies legte den Schluss nahe, dass:

1. die BaPS nicht geeignet ist, genaue Denitrifikationsraten in gut durchlüfteten Ackerböden zu bestimmen,
2. keine N_2O -Raten aus der Denitrifikation bestimmt werden können, wie geschehen bei Gao et al., 2008a; Gao et al., 2008b und Sun et al., 2005,
3. die positiven und negativen Denitrifikationsraten vorwiegend durch Temperaturfehlmessungen und –ungenauigkeiten zustanden kommen (siehe Kapitel 4.1.5 Temperatur),
4. „unknown process“ die bevorzugte Berechnungsmethode ist.

Vergleicht man die GC N_2O -Raten mit der Literatur, so findet sich eine gute Übereinstimmung. Die Raten bei den Referenzmessungen, Vorversuchen und Hauptversuchen lagen zwischen 0,0001 und 0,006 $\mu\text{mol N}_2\text{O h}^{-1}$ bzw. zwischen 0,2 und 12 $\text{g N}_2\text{O-N ha}^{-1} \text{d}^{-1}$. Brown et al., 2002 haben auf einem Ackerboden im Süden Englands mit Winterweizen Raten von 0-8 $\text{g N}_2\text{O-N ha}^{-1} \text{d}^{-1}$ gemessen. Bei Dobbie und Smith, 2003 finden sich Ergebnisse von drei Ackerböden in England. Dabei sind Raten von 0-60 $\text{g N}_2\text{O-N ha}^{-1} \text{d}^{-1}$ über das Jahr verteilt bestimmt worden. Flessa et al., 2002 haben auf einem süddeutschen Ackerboden von Mai bis September Lachgasraten von 0-264 $\text{g N}_2\text{O-N ha}^{-1} \text{d}^{-1}$ gemessen, wobei Raten über 72 $\text{g N}_2\text{O-N ha}^{-1} \text{d}^{-1}$ nur bei einem WFPS größer 60% auftraten.

Tabelle 5: Verhältnisse von CO₂-Produktion aus der Respiration zu O₂-Verbrauch aus der Nitrifikation ($\Delta\text{CO}_{2,\text{R}}/\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$); CO₂-Produktion aus der Denitrifikation zu O₂-Verbrauch aus der Nitrifikation ($\Delta\text{CO}_{2,\text{Den}}/\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$) und N₂O-Messungen bei den Referenzversuchen. Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung.

	$\Delta\text{CO}_{2,\text{R}}/\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$						$\Delta\text{CO}_{2,\text{Den}}/\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$		N ₂ O-Messung		
	straight forward	pH(CaCl ₂)		distributed error	straight forward	pH(H ₂ O)		straight forward		$\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta t$ [$\mu\text{mol}/\text{h}$]	
		unknown process	distributed error			unknown process	distributed error	pH(CaCl ₂)	pH(H ₂ O)	GC	BaPS*
Goldener Acker	0,6 \pm 0,0	0,7 \pm 0,1	-	1,9 \pm 0,3	2,1 \pm 0,4	-	0,0 \pm 0,0	0,1 \pm 0,1	0,0002 \pm 0,0002	0,1 \pm 0,1	
Dong Bei Wang 1a	1,0 \pm 1,2	0,4 \pm 0,1	0,2 \pm 0,1	26,4 \pm 50,7	1,1 \pm 0,3	0,5 \pm 0,3	-0,4 \pm 0,8	-11,0 \pm 21,8	n.b	-0,2 \pm 0,5	
Dong Bei Wang 1b	5,4 \pm 5,1	1,0 \pm 0,0	0,4 \pm 0,2	-5,3 \pm 1,6	275 \pm 497	1,3 \pm 1,0	-2,2 \pm 2,6	1,1 \pm 0,1	n.b	-0,9 \pm 0,5	
Heidfeldhof 1a	0,5 \pm 0,1	0,8 \pm 0,8	0,5	3,9 \pm 5,2	-0,3 \pm 3,3	1,4	0,2 \pm 0,2	1,1 \pm 2,1	0,0003 \pm 0,0001	0,2 \pm 0,2	
Heidfeldhof 1b	0,9 \pm 1,1	0,7 \pm 0,1	0,4 \pm 0,2	0,7 \pm 28,8	2,3 \pm 45,5	8,0 \pm 11,4	-0,1 \pm 0,7	1,1 \pm 1,0	0,0010 \pm 0,0006	0,3 \pm 2,0	
Heidfeldhof 1c	0,4 \pm 0,1	0,5 \pm 0,1	0,4 \pm 0,0	0,9 \pm 0,3	1,1 \pm 0,2	0,9 \pm 0,0	0,1 \pm 0,1	0,1 \pm 0,1	n.b	0,2 \pm 0,2	
Rastatt	-3,0 \pm 3,7	3,2 \pm 1,0	1,9 \pm 0,0	-2,7 \pm 3,4	3,7 \pm 1,3	2,1 \pm 0,0	1,4 \pm 0,9	1,3 \pm 0,8	0,0008 \pm 0,0001	-0,6 \pm 1,3	

*mit straight forward berechnet

Goldener Acker

Bei einer Messung wurde am „Goldenen Acker“ simultan mit der BaPS-Methode und der ^{15}N -Verdünnungsmethode gearbeitet. Bei zwei Messungen wurde ausschließlich die BaPS-Technik angewendet. Ein Vergleich der beiden Methoden zur Bestimmung der Bruttonitrifikationsraten an diesem Standort fiel somit schwer. Die Berechnungsmethode „distributed error“ fand bei ausschließlich positiven Denitrifikationsraten bei den Referenzmessungen am „Goldenen Acker“ keine Anwendung. Einen genauen Überblick über die Nitrifikationsraten nach der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik nach den Berechnungsmethoden „straight forward“ und „unknown process“ bietet die Abbildung 17. Hierbei wurde unterschieden zwischen pH(CaCl_2) und pH(H_2O). Bei „straight forward“ betragen die Raten 101 ± 6 (pH in CaCl_2) bzw. $58 \pm 4 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ (pH in H_2O). Bei „unknown process“ lagen sie bei 97 ± 4 (pH in CaCl_2) bzw. $54 \pm 4 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ (pH in H_2O). Dabei konnten signifikante Unterschiede zwischen den Nitrifikationsraten bei pH(CaCl_2) und pH(H_2O) festgestellt werden, jedoch nicht zwischen den beiden Berechnungsmethoden. Dies verdeutlichte, wie auch in Tabelle 5 ersichtlich, die Bedeutung des Boden-pHs auf die Berechnung der Nitrifikationsraten. Mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode (^{15}N -Messung) ergab sich ein geringerer Wert ($13 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$), im Vergleich zur BaPS-Methode.

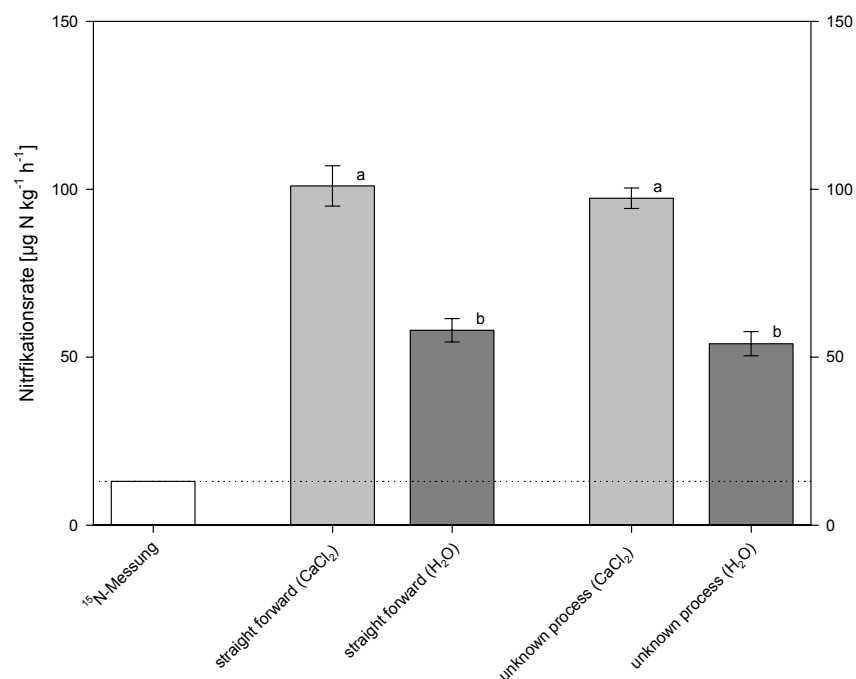


Abbildung 17: Bruttonitrifikationsraten der Referenzmessung am Standort „Goldener Acker“ gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O . Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung (^{15}N -Messung: n=1; BaPS: n=3). Unterschiedlicher Buchstaben: Unterschiedlicher Mittelwert ($P < 0,05$, ANOVA + Post Hoc LSD).

Dong Bei Wang 1a

Die Nitrifikationsraten wurden am Versuchsstandort „Dong Bei Wang 1a“ in vier Wiederholungen gemessen. Dabei handelte es sich um eine simultane Bestimmung der Nitrifikationsraten mit der BaPS-Technik und der ^{15}N -Verdünnungsmethode. Dreimal wurden negative Denitrifikationsraten berechnet. In der Abbildung 18 wurden die Nitrifikationsraten dargestellt. Die Beschriftung der x-Achse erfolgte in ^{15}N - und BaPS-Messung. Dabei wurde die

BaPS-Messung unterteilt nach dem pH in CaCl₂ und pH in H₂O und den 3 Berechnungswegen „straight forward“, „unknown process“ und „distributed error“. Die Nitrifikationsrate gemessen mit der ¹⁵N-Verdünnungsmethode wies den geringsten Wert (68±24 µg N kg⁻¹ h⁻¹) auf. Mit der BaPS-Technik wurden für „straight forward“, „unknown process“ und „distributed error“ bei einem pH von 7,6 Nitrifikationsraten von 160±56, 169±31 bzw. 167±25 µg N kg⁻¹ h⁻¹ berechnet. Bei einem pH von 8,0 lagen die Raten bei 107±52, 117±28 bzw. 121±35 µg N kg⁻¹ h⁻¹. Dabei konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Mittelwerten aus der ¹⁵N-Messung und der BaPS-Technik bei Messung des pH in Wasser gefunden werden. Die Nitrifikationsraten unterschieden sich nicht signifikant zwischen der Berechnung mit einer pH-Messung in CaCl₂ und H₂O. „Straight forward“, „unknown process“ und „distributed error“ wiesen keine signifikant unterschiedlichen Mittelwerte auf gleichgültig ob der pH-Wert in Wasser oder Calciumchlorid gemessen wurde.

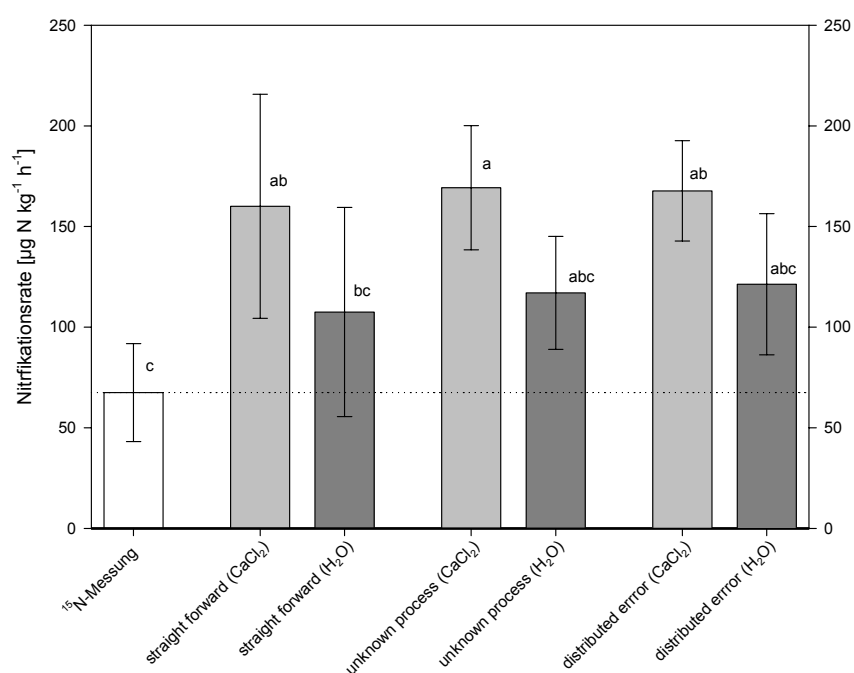


Abbildung 18: Bruttonitrifikationsraten der Referenzmessung am Standort „Dong Bei Wang 1a“ gemessen mit der ¹⁵N-Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl₂ und H₂O. Jeweils Mittelwerte ±Standardabweichung (n=4). Unterschiedliche Buchstaben: Unterschiedlicher Mittelwert (P<0,05, ANOVA + Post Hoc LSD).

Dong Bei Wang 1b

Die Nitrifikationsraten wurden dreimal simultan mit der BaPS-Technik und der ¹⁵N-Verdünnungsmethode bestimmt (Abbildung 19). Bei der ¹⁵N-Messung lagen die Raten bei 29±11 µg N kg⁻¹ h⁻¹. „Straight forward“ führte zu 38±21 (CaCl₂) bzw. -50±31 (H₂O) µg N kg⁻¹ h⁻¹, „unknown process“ zu 89±14 (CaCl₂) bzw. 0±3 (H₂O) µg N kg⁻¹ h⁻¹ und „distributed error“ zu 138±44 (CaCl₂) bzw. 97±60 (H₂O) µg N kg⁻¹ h⁻¹. Keine signifikanten Unterschiede der Mittelwerte konnten zwischen der ¹⁵N-Messung, „straight forward“ für CaCl₂ und „unknown process“ für H₂O festgestellt werden. Die Nitrifikationsrate um Null bei „unknown process“ H₂O führt zu einem sehr hohen Wert bei ΔCO_{2,R}/-ΔO_{2,Nit} (Tabelle 5). Bei den Berechnungswegen „straight forward“ und „unknown process“ wirkt sich der pH-Wert sehr stark auf die Nitrifikationsraten aus. Hohe negative Denitrifikationsraten führten zu unterschiedlichen Nitrifikationsraten bei den Berechnungsmethoden „straight forward“ und „distri-

buted error“. Die höheren negativen Denitrifikationsraten im Vergleich zu „Dong Bei Wang 1a“ resultierten vermutlich aus Temperaturfehlmessungen (Kapitel 4.1.5 Temperatur). Die Referenzmessungen von „Dong Bei Wang 1a“ fanden im Frühling, Ende April, statt, während „Dong Bei Wang 1b“ im Sommer, Anfang August, gemessen wurde. Da die Klimaanlage im Labor selten in Betrieb genommen wurde und die Fenster offen standen, waren nur geringfügig niedrigere Temperaturen als im Freien anzutreffen. Die Unterschiede zwischen den Temperaturmessungen des Bodensensors und des Headspace-Sensors lagen in der wärmeren Jahreszeit bei ungefähr $0,5^{\circ}\text{C}$, im Frühling war es 1°C .

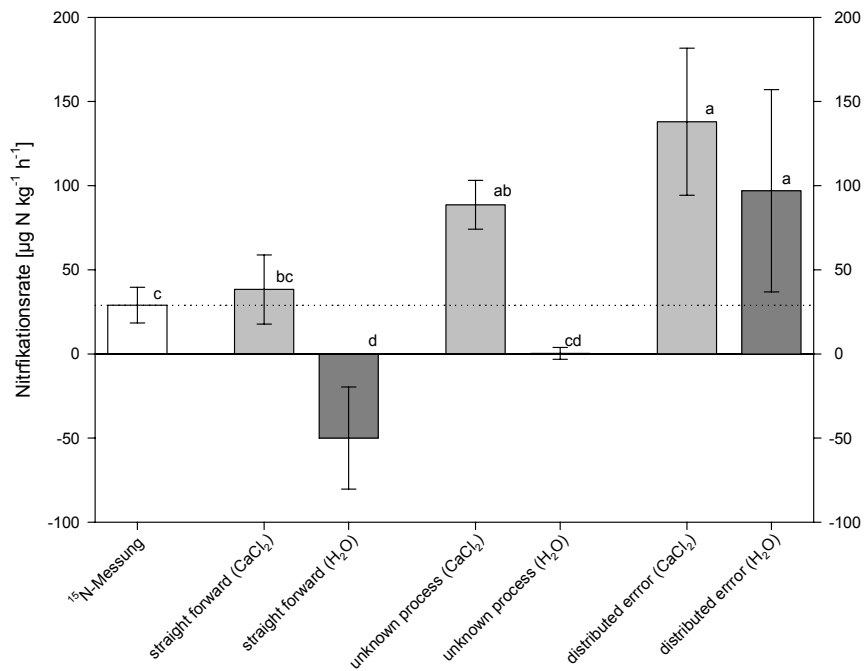


Abbildung 19: Bruttonitrifikationsraten der Referenzmessung am Standort „Dong Bei Wang 1b“ gemessen mit der ¹⁵N-Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl₂ und H₂O. Jeweils Mittelwerte ±Standardabweichung (n=3). Unterschiedliche Buchstaben: Unterschiedlicher Mittelwert (P<0,05, ANOVA + Post Hoc LSD).

Heidfeldhof 1a

Mit dem Boden von „Heidfeldhof 1a“ wurden bei den Referenzmessungen dreimal simultan die BaPS-Technik und ^{15}N -Verdünnungsmethode eingesetzt, bei einer Messung dagegen nur die BaPS-Technik. Mit der BaPS-Methode wurden eine negative und drei positive Denitrifikationsraten bestimmt. Die Nitrifikationsraten dargestellt in Abbildung 20 ergaben mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode $16 \pm 11 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$. Bei „straight forward“ wurde 96 ± 27 (CaCl_2) bzw. 53 ± 31 (H_2O) $\mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ gemessen, bei „unknown process“ 87 ± 40 (CaCl_2) bzw. 44 ± 44 (H_2O) $\mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ und bei „distributed error“ 120 (CaCl_2) bzw. 73 (H_2O) $\mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$. Die Mittelwerte der Nitrifikationsraten wiesen keine signifikanten Unterschiede zwischen der ^{15}N -Messung, „straight forward“ für H_2O und „unknown process“ für H_2O auf. Es konnte kein unterschiedlicher Mittelwert der Nitrifikationsraten bei „straight forward“ für H_2O und CaCl_2 bzw. für „unknown process“ für H_2O und CaCl_2 berechnet werden. Ein Vergleich mit „distributed error“ fällt schwer, da nur ein Messergebnis vorliegt.

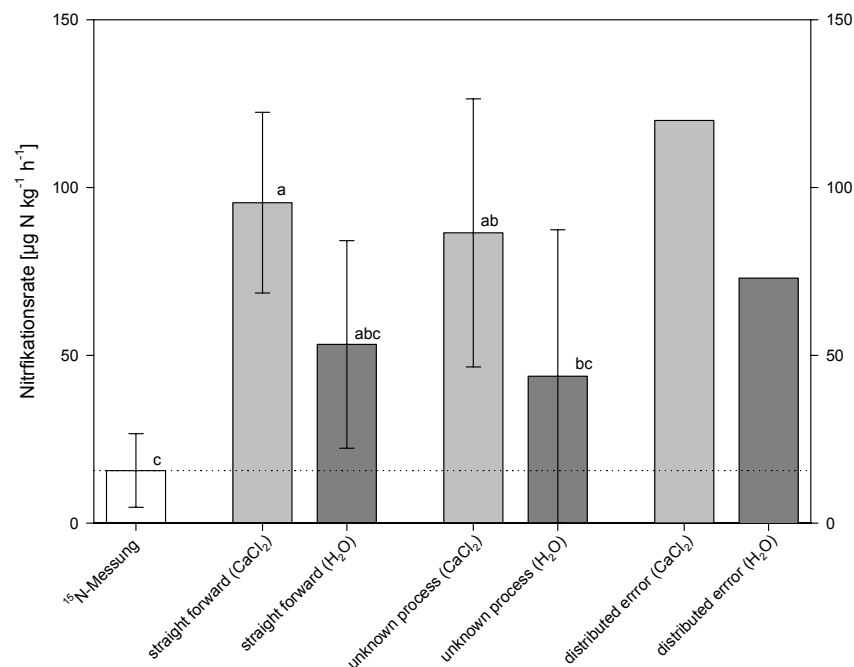


Abbildung 20: Bruttonitrifikationsraten der Referenzmessung am Standort „Heidfeldhof 1a“ gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O . Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung (^{15}N -Messung: $n=3$; BaPS: $n=4$). Unterschiedliche Buchstaben: Unterschiedlicher Mittelwert ($P < 0,05$, ANOVA + Post Hoc LSD).

Heidfeldhof 1b

Achtmal wurden gleichzeitig die Nitrifikationsraten mit der BaPS-Technik und der ^{15}N -Verdünnungsmethode am Standort „Heidfeldhof 1b“ bestimmt. Mit der BaPS-Methode wurden dabei vier positive und vier negative Denitrifikationsraten ermittelt. Die Nitrifikationsraten des Standortes „Heidfeldhof 1b“ wurden in Abbildung 21 graphisch dargestellt. Mit Hilfe der ^{15}N -Messung ergab sich eine Nitrifikationsrate von $32 \pm 11 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$. Signifikant höher waren sie, wenn die Berechnungsmethoden „straight forward“ in CaCl_2 (200 ± 90), „unknown process“ in CaCl_2 (185 ± 35), „distributed error“ in Wasser (116 ± 105) und CaCl_2 ($265 \pm 55 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$) angewendet wurden. Kein signifikanter Unterschied zwischen den Mittelwerten wurde zwischen der ^{15}N -Messung und „straight forward“ in Wasser (-3 ± 99) und „unknown process“ in H_2O ($-18 \pm 36 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$) festgestellt. Aus den geringen Nitrifikationsraten bei den beiden letztgenannten resultieren die hohen Standardabweichungen des Verhältnisses von CO_2 -Produktion aus der Respiration zu O_2 -Verbrauch aus der Nitrifikation ($\Delta\text{CO}_{2,\text{R}}/\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$; Tabelle 5).

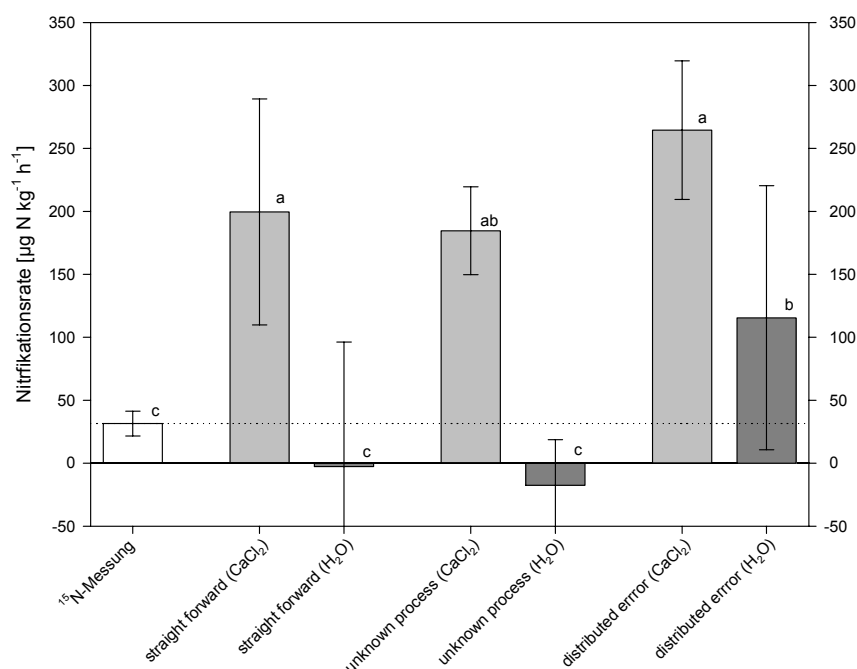


Abbildung 21: Bruttonitrifikationsraten der Referenzmessung am Standort „Heidfeldhof 1b“ gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O . Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung ($n=8$). Unterschiedliche Buchstaben: Unterschiedlicher Mittelwert ($P < 0,05$, ANOVA + Post Hoc LSD).

Heidfeldhof 1c

Mit dem Boden von „Heidfeldhof 1c“ wurden fünfmal simultan die Nitrifikationsraten mit Hilfe der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik bestimmt. Bei vier weiteren Messungen wurde ausschließlich die BaPS-Methode angewandt. Es fand kein statistischer Vergleich der Mittelwerte von den Nitrifikationsraten bei dem Berechnungsweg „distributed error“ statt. Grund hierfür war, dass lediglich zwei Messungen negative Denitrifikationsraten aufwiesen. Die Nitrifikationsrate, die mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode bestimmt wurde, ergab $22 \pm 11 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$. Mit der Berechnungsmethode „straight forward“ wurde 128 ± 28 (CaCl_2) bzw. 94 ± 24 (H_2O) $\mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ gemessen, bei „unknown process“ 119 ± 23 (CaCl_2) bzw. 85 ± 19 (H_2O) $\mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ und bei „distributed error“ 121 ± 4 (CaCl_2) bzw. 92 ± 2 (H_2O) $\mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$. Aus der Abbildung 22 wird ersichtlich, dass die beiden Methoden signifikant unterschiedliche Nitrifikationsraten ergeben. Keine statistisch signifikanten Unterschiede konnten zwischen „straight forward“ und „unknown process“ ausgemacht werden.

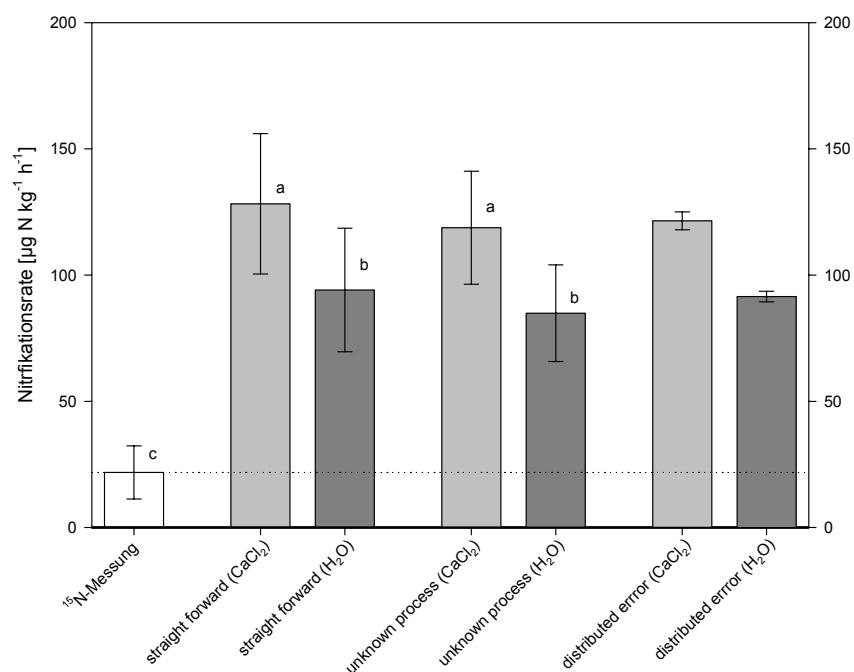


Abbildung 22: Bruttonitrifikationsraten der Referenzmessung am Standort „Heidfeldhof 1c“ gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O . Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung (^{15}N -Messung: $n=5$; BaPS: $n=9$). Unterschiedliche Buchstaben: Unterschiedlicher Mittelwert ($P < 0,05$, ANOVA + Post Hoc LSD).

Rastatt

Die Nitrifikationsraten wurden bei den Referenzmessungen am Standort „Rastatt“ viermal simultan mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik bestimmt. Bei einer Messung wurde die Nitrifikationsrate ausschließlich mit der BaPS-Methode berechnet. Die Denitrifikationsraten waren bei der Anwendung der BaPS-Technik dreimal negativ. Die Raten lagen bei der ^{15}N -Technik bei $39 \pm 15 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$. Der Berechnungsweg „straight forward“ führte zu 26 ± 95 (CaCl_2) bzw. 21 ± 95 (H_2O) $\mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$, „unknown process“ zu 57 ± 24 (CaCl_2) bzw. 52 ± 23 (H_2O) $\mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ und „distributed error“ zu 71 ± 1 (CaCl_2) bzw. 67 ± 1 (H_2O) $\mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$. Zwischen den beiden Techniken zur Bestimmung der Bruttonitrifikationsraten konnten keine signifikanten Unterschiede bei den Mittelwerten festgestellt werden (Abbildung 23).

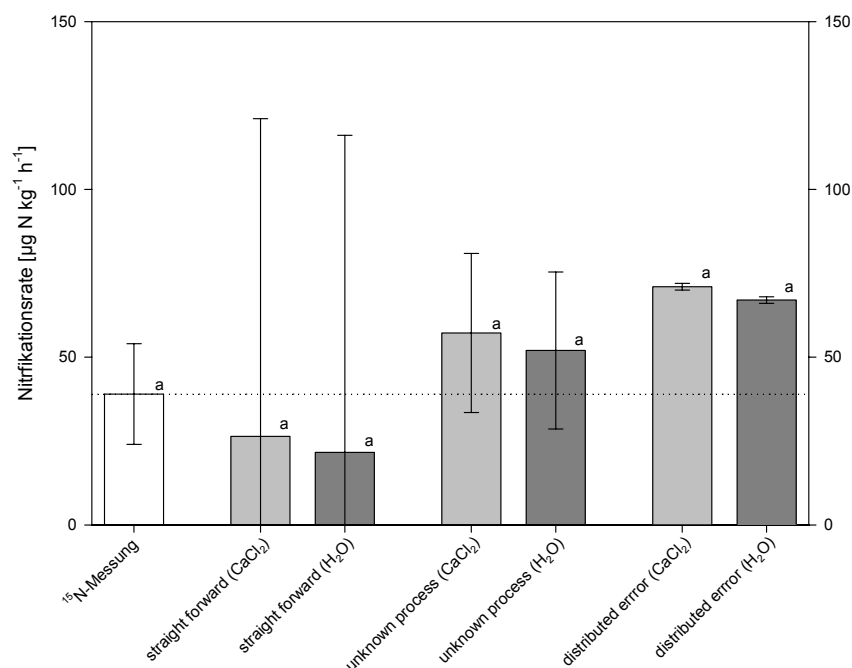


Abbildung 23: Bruttonitrifikationsraten der Referenzmessung am Standort „Rastatt“ gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O . Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung (^{15}N -Messung: $n=4$; BaPS: $n=5$). Unterschiedliche Buchstaben: Unterschiedlicher Mittelwert ($P < 0,05$, ANOVA + Post Hoc LSD).

Resümee

Bei den Referenzmessungen konnte bei allen Standorten mit Ausnahme von „Heidfeldhof 1c“ (^{15}N -Verdünnungsmethode lieferte geringere Ergebnisse als die BaPS-Technik) und „Goldener Acker“ (nur eine ^{15}N -Messung) eine gute Übereinstimmung der ^{15}N -Verdünnungsmethode mit den Berechnungswegen „straight forward“ und „unknown process“ für einen pH gemessen in CaCl_2 oder H_2O erzielt werden. Dabei zeigte sich der starke Einfluss des pH-Wertes auf die Berechnung der Nitrifikationsraten mit der BaPS-Methode. Bei der Berechnungsart nach „distributed error“ wurden meistens signifikante Unterschiede zu der ^{15}N -Verdünnungsmethode festgestellt. Grund hierfür war, dass durch diese Art der Berechnung ΔCO_2 geringer und ΔO_2 erhöht wurde. Dies führte zu niedrigeren Respirationsraten und höheren Nitrifikationsraten (Kapitel 3.2 BaPS-Methode).

In den Ackerböden der Referenzmessungen wurden mit der BaPS-Technik 20 positive und 16 negative Denitrifikationsraten gefunden. Dies bestätigt die vier Schlussfolgerungen, die zu Anfang des Kapitels getroffen wurden. Die Denitrifikation ist gering in gut durchlüfteten Böden und somit ist das Verhältnis zwischen positiven und negativen Denitrifikationsraten gemessen mit der BaPS-Technik leicht auf der Seite der positiven Raten. Müller et al., 2004 konnten Denitrifikation nachweisen, obwohl mit der BaPS-Messung negativen Denitrifikationsraten berechnet wurden. Stange und Neue, 2009 jedoch bestimmten Denitrifikationsraten mit dem GC und der BaPS-Methode in einer ähnlichen Größenordnung.

Lachgasraten wurden gaschromatographisch an den Standorten „Goldener Acker“, „Heidfeldhof 1a“ und 1b und „Rastatt“ gemessen. Signifikant höhere N_2O -Raten wurden lediglich am Standort „Heidfeldhof 1b“ gemessen. Hier fanden sich die zweithöchsten Nitrifikationsraten bestimmt mit der ^{15}N -Messung und die höchsten Raten berechnet mit der BaPS-Methode. Am Standort „Rastatt“ wurden die zweithöchsten N_2O -Raten mit dem GC gemessen. Hier fanden sich die höchsten Nitrifikationsraten mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode, jedoch die niedrigsten Raten mit der BaPS-Methode. Ein klarer Zusammenhang zwischen hohen Lachgasemissionen und hohen Nitrifikationsraten wie bei den Untersuchungen durch Rosenkranz et al., 2006 und Stange und Neue, 2009 war nicht erkennbar.

Bei Stange und Neue, 2009 findet sich eine Auflistung der Bruttonitrifikationsraten in Ackerböden gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode. Dabei traten bei $16^\circ C$ und Feldkapazität Raten zwischen 31 und $305 \mu g N kg^{-1} h^{-1}$ auf. Mit der BaPS-Technik wurden in Ackerböden Nitrifikationsraten zwischen 0 und $350 \mu g N kg^{-1} h^{-1}$ (Kapitel 2 Stand der Forschung) berechnet. Die Raten bei den Referenzversuchen befanden sich ebenfalls in diesem Bereich.

4.2.2 Vorversuche

Bei den Experimenten der Vorversuche wurden maximal zwei Wiederholungen durchgeführt. Der Grund hierfür lag darin, dass zunächst eine Annahme vorläufig getestet wurde. Falls der vorläufige Test positiv ausfiel, wurden weitere vertiefende Experimente durchgeführt. Einige der Vorversuche zeigten allerdings nicht den erwarteten Effekt, weshalb keine weiteren Versuche unternommen wurden. Durch die fehlenden Wiederholungen ist die Aussagekraft schwächer und ein Vergleich mit den Referenzmessungen und der Fachliteratur ist schwierig. Dennoch lassen sich Tendenzen und weitere Forschungsfelder aus den Vorversuchen ableiten, weshalb auf eine Ausführung dieser Ergebnisse hier nicht verzichtet werden soll.

Wie bei den Referenzmessungen findet sich bei den Vorversuchen eine Auflistung mit den $\Delta CO_{2,R}/-\Delta O_{2,Nit}$ und $\Delta CO_{2,Den}/-\Delta O_{2,Nit}$ -Verhältnissen und den N_2O -Raten (Tabelle 6). Die Lachgasraten mit der BaPS-Methode waren positiv und negativ, während mit dem GC ausschließlich positive Raten bestimmt wurden. Zwischen der BaPS-Methode und dem GC lagen wie bei den Referenzmessungen zwei Zehnerpotenzen. Hieraus leitet sich dieselbe Annahme ab wie bei den Referenzmessungen (Kapitel 4.2.1). Eine Besonderheit gab es jedoch: Bei der Natriumazidzugabe konnten die N_2O -Raten nicht bestimmt werden. Die Konzentration am Ende des Versuchs war zu hoch, um vom GC gemessen werden zu können. Selbst durch eine 100fache Verdünnung war dies nicht möglich.

Bei den Vorversuchen spielte der Wert von α für die Berechnung der Denitrifikationsraten eine vernachlässigbare Bedeutung. Der RQ besaß beim $pH(CaCl_2)$ weitgehend eine untergeordnete Rolle. Selbst beim $pH(H_2O)$ war dies noch zu knapp 50% der Fall. Den weitaus größten Einfluss auf die Sensitivität der Nitrifikationsrate hatte erneut die exakte Bestimmung des pH -Wertes. Die hohen negativen Werte bei der höchsten DMPP-Konzentration hingen mit der negativen Nitrifikationsrate zusammen (Abbildung 27c).

Tabelle 6: :Verhältnisse von CO₂-Produktion aus der Respiration zu O₂-Verbrauch aus der Nitrifikation ($\Delta\text{CO}_{2,\text{R}}/\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$); CO₂-Produktion aus der Denitrifikation zu O₂-Verbrauch aus der Nitrifikation ($\Delta\text{CO}_{2,\text{Den}}/\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$) und N₂O-Messungen bei den Vorversuchen. Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung.

	$\Delta\text{CO}_{2,\text{R}}/\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$						$\Delta\text{CO}_{2,\text{Den}}/\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$		N ₂ O-Messung	
	straight forward	pH(CaCl ₂)		straight forward	pH(H ₂ O)		straight forward		$\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta t$ [$\mu\text{mol}/\text{h}$]	
		unknown process	distributed error		unknown process	distributed error	pH(CaCl ₂)	pH(H ₂ O)	GC	BaPS*
ungestörter Boden	0,5	1,0	-	3,2	11,9	-	0,3	0,7	n.b	1,0
DMPP 48 mg kg ⁻¹	0,4	0,5	-	1,0	1,3	-	0,1	0,1	0,0004	0,2
DMPP 1195 mg kg ⁻¹	0,9	0,9	-	3,6	3,7	-	0,0	0,0	0,0009	0,0
DMPP 11950 mg kg ⁻¹	-18,2	-15,0	-	-2,2	-2,2	-	-0,2	0,0	0,0013	0,1
DCD 11 mg kg ⁻¹	0,3	0,4	-	0,8	1,0	-	0,1	0,1	0,0004	0,1
Goldener Acker DCD 11 mg kg ⁻¹	0,3	0,4	-	1,0	1,2	-	0,1	0,1	0,0002	0,1
Heidfeldhof 1a DCD 110 mg kg ⁻¹	0,5 \pm 0,2	0,6 \pm 0,2	-	2,0 \pm 1,1	2,4 \pm 1,3	-	0,1 \pm 0,0	0,1 \pm 0,0	0,0003 \pm 0,0001	0,1 \pm 0,0
Heidfeldhof 1a ATH 11 mg kg ⁻¹	0,4	0,4	0,4	1,0	1,0	1,0	0,0	0,0	0,0002	0,0
ATH 110 mg kg ⁻¹	0,5	0,4	0,4	1,2	1,1	1,0	0,0	-0,1	0,0001	-0,1
ATH + DCD 110 bzw. 110 mg kg ⁻¹	0,4	0,4	0,4	1,1	1,1	1,0	0,0	0,0	0,0011	-0,1
DCD + DMPP 220 bzw. 1195 mg kg ⁻¹	1,0	0,9	0,9	8,9	6,8	5,5	-0,1	-0,3	0,0005	-0,1

*mit straight forward berechnet

Fortsetzung Tabelle 6

	$\Delta\text{CO}_{2,\text{R}}/\text{-}\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$						$\Delta\text{CO}_{2,\text{Den}}/\text{-}\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$		N ₂ O-Messung	
	pH(CaCl ₂)			pH(H ₂ O)			straight forward		$\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta t$ [$\mu\text{mol/h}$]	
	straight forward	unknown process	distributed error	straight forward	unknown process	distributed error	pH(CaCl ₂)	pH(H ₂ O)	GC	BaPS*
NH ₄ ⁺ -Düngung Heidfeldhof 1a	0,3	0,2	0,1	0,4	0,3	0,2	-0,1	-0,1	0,0064	-0,7
NH ₄ ⁺ -Düngung Heidfeldhof 1b	-0,1 ± 0,0	0,5 ± 0,1	-	0,6 ± 0,3	5,8 ± 5,6	-	0,4 ± 0,1	0,7 ± 0,2	n.b	4,8 ± 1,5
NH ₄ ⁺ -Düngung + ATH-Zugabe	0,4	0,5	-	1,4	1,4	-	0,0	0,0	0,0002	0,1
Mahlen des Bodens Heidfeldhof 1a	0,3	0,2	0,2	0,5	0,4	0,3	-0,1	-0,1	0,0032	-0,5
Mahlen des Bodens Heidfeldhof 1b	0,8 ± 1,1	0,4 ± 0,0	0,1	5,1 ± 6,5	1,3 ± 0,0	0,2	-0,3 ± 0,8	-1,7 ± 3,0	0,0013 ± 0,0013	0,1 ± 4,9
Mahlen des Bodens + DMPP- Zugabe	0,6	0,5	0,5	1,2	1,0	0,9	-0,1	-0,1	0,0003	-0,2
Autoklavieren Heidfeldhof 1a	0,8 ± 0,5	0,2 ± 0,0	0,0 ± 0,1	1,1 ± 0,6	0,3 ± 0,0	0,0 ± 0,2	-0,6 ± 0,5	-0,7 ± 0,6	0,0001 ± 0,0000	-0,6 ± 0,6
Autoklavieren Heidfeldhof 1b	0,3	0,2	0,2	0,9	0,8	0,6	-0,1	-0,1	0,0000	0,0
NaN ₃ -Zugabe	-0,1	0,9	-	0,6	7,9	-	0,5	0,9	?	1,2
¹³ CO ₂ -Messung Goldener Acker	1,1	0,6	0,5	3,8	1,9	1,3	-0,3	-0,7	n.b	-0,5
¹³ CO ₂ -Messung Heidfeldhof 1b	0,6	0,6	-	16,8	21,5	-	0,0	0,2	n.b	0,1
¹³ CO ₂ -Messung Heidfeldhof 1c	0,6 ± 0,1	0,5 ± 0,0	0,4 ± 0,0	1,3 ± 0,2	1,0 ± 0,1	0,9 ± 0,0	-0,1 ± 0,0	-0,1 ± 0,1	n.b	-0,2 ± 0,0

*mit straight forward berechnet

Säurefalle ohne Boden

Ammoniak wird nicht von den BaPS-Sensoren erfasst. Ändert sich die Konzentration im Headspace während den Messzeitpunkten t_0 und t_1 , wird es fälschlicherweise der Denitrifikation gutgeschrieben (NH_3 -Volatilization) bzw. von ihr abgezogen (NH_3 -Deposition). In Abbildung 24 ist zu sehen, wie in der BaPS-Inkubationskammer der Druck nach einer Ammoniakinjektion anstieg. In der Kammer befand sich kein Boden, lediglich eine Phosphorsäurefalle. 40 Minuten später war beinahe derselbe Druck wie vor der Injektion erreicht. Das bedeutet, dass das Ammoniak an den Wänden adsorbiert und in der Säurefalle gelöst wurde. Somit war die Säurefalle wirksam um NH_3 -Konzentrationsänderungen in der Inkubationskammer zu unterbinden.

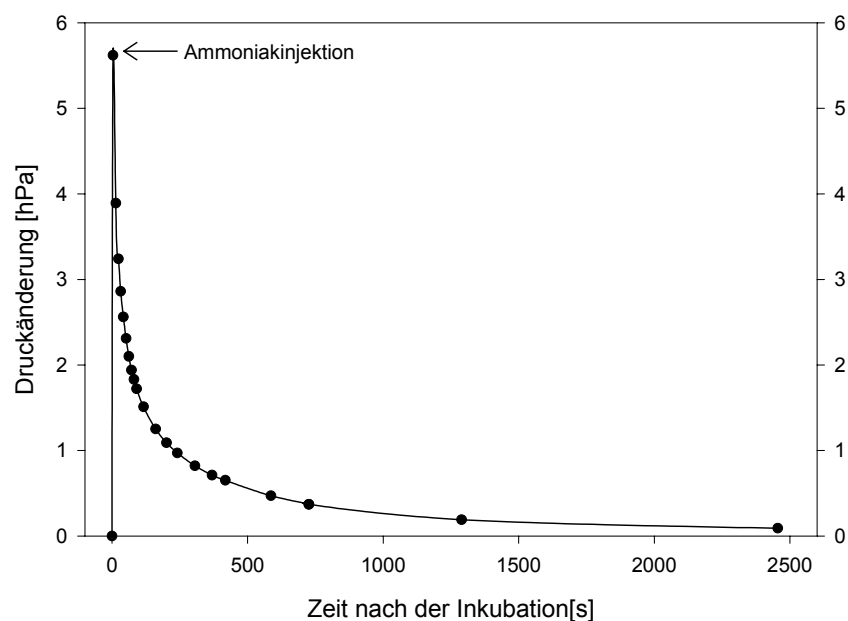


Abbildung 24: Druckänderung nach Ammoniakinjektion in BaPS-Inkubationskammer, die mit einer Säurefalle versehen war.

Bruttonitrifikationsraten des ungestörten Bodens

Ein großer Vorteil der BaPS-Technik gegenüber der ^{15}N -Verdünnungsmethode ist, dass kein Einbringen einer markierten Substanz nötig ist. Der Boden muss nicht homogenisiert werden und somit kann zur Bestimmung der Nitrifikationsraten mit ungestörten Bodenproben gearbeitet werden. Der Versuch der ^{15}N -Verdünnungsmethode mit einem multiplen Injektor am ungestörten Boden nach Hatch et al., 2000 stellt weiterhin einen stärkeren Eingriff dar als die BaPS-Technik. Bei diesem Experiment wurde am „Goldener Acker“ am selben Tag an dem Boden für die Referenzmessungen genommen wurde, ungestörter Boden mit der BaPS-Technik untersucht. Während der Boden für die Referenzmessungen gesiebt, eingefroren, aufgetaut und wieder verdichtet wurde, unterblieb das in diesem Fall. In der Abbildung 25 wurden die Ergebnisse der Referenzmessung am „Goldenen Acker“ denen des ungestörten Bodens gegenübergestellt. Die Nitrifikationsraten lagen zwischen 24 und $208 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$. Bei der Referenzmessung waren sie zwischen 54 und $101 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$. So wurden im ungestörten Boden tendenziell höhere Raten als bei den Referenzmessungen bestimmt. Das bedeutet, dass in diesem Experiment Einfrieren, Auftauen und/oder Sieben des Bodens die Nitrifikationsraten beeinflusst haben könnten.

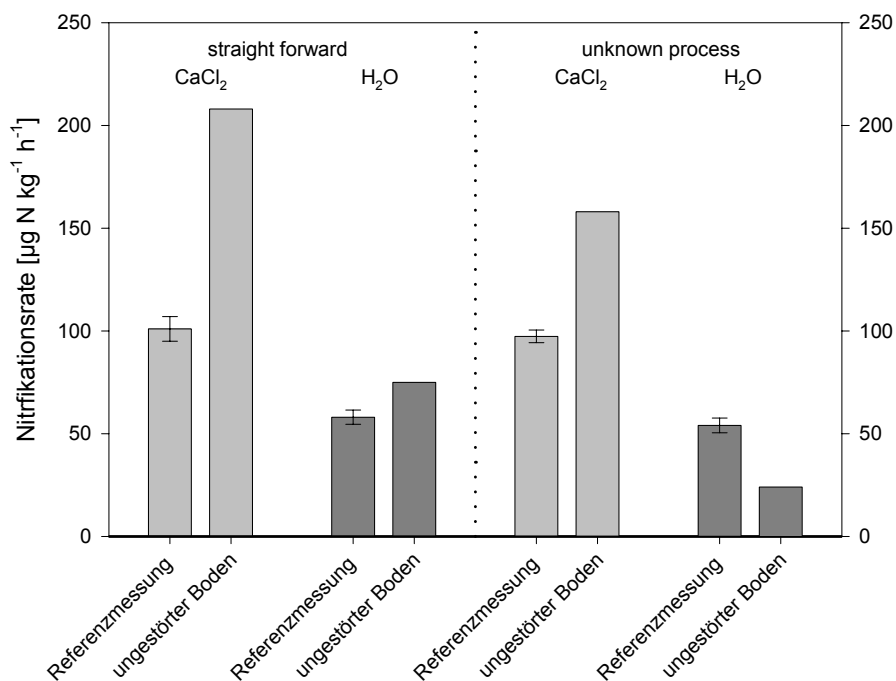


Abbildung 25: Vergleich der Bruttonitrifikationsraten zwischen der Referenzmessung und ungestörtem Boden am Standort „Goldener Acker“, gemessen mit der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl₂ und H₂O. Jeweils Mittelwerte ±Standardabweichung (Referenzmessung: n=3).

Bruttonitrifikationsraten nach Applikation von Nitrifikationsinhibitoren

In der Landwirtschaft wird ein Nitrifikationshemmstoff eingesetzt, um zu verhindern, dass Ammonium rasch zu Nitrat umgesetzt wird. Pflanzen sind in der Lage NH_4^+ und NO_3^- aufzunehmen. Jedoch wird NO_3^- im Gegensatz zu NH_4^+ im Boden nicht adsorbiert und es besteht die Gefahr der Nitrat auswaschung. Hinzu kommt, dass Nitrat denitrifiziert werden kann und somit ein Stickstoffverlust entsteht. Ein Nitrifikationsinhibitor hemmt die Umwandlung von Ammonium zu Nitrat. Für eine Messung mit der BaPS bedeutet das Unterdrücken der Nitrifikation, dass nur noch Denitrifikation (Gleichung [4] und [27]) und Respiration (Gleichung [30]) ablaufen. Sauerstoff wird in diesem Fall ausschließlich durch Mikroorganismen, die organischen Kohlenstoff verbrauchen, genutzt (Gleichung [30]). Da die CO_2 -Bildung durch die Denitrifikanten über N_xO_y berechnet wird, ist es möglich den Respiquotienten zu bestimmen. Vereinfachend wirkt, dass in gut durchlüfteten Böden der Prozess der Denitrifikation wesentlich kleiner ist als der Prozess der Respiration. Dadurch spielt das Verhältnis N_2 zu N_2O bei der Denitrifikation eine vernachlässigbare Rolle. Abbildung 26 zeigt eine typische Messung mit der BaPS unter Zugabe eines Nitrifikationsinhibitors. Der Druck und die Sauerstoffkonzentration nahmen ab, die Kohlenstoffdioxidkonzentration dagegen stieg. Der lineare Verlauf der Kurven mit $R^2 > 0,99$ deutet daraufhin, dass der Hemmstoff wirkte oder die Wirkung noch nicht eingesetzt hat. Hätte die Wirkung während des Versuchs eingesetzt, wäre der Verlauf der drei Kurven nicht linear. Allylthioharnstoff (ATH) wird als Referenzsubstanz im Kurzzeitatmungstest DIN ISO 8192 und im Nitrifikationshemmtest DIN ISO 9509 eingesetzt. Bei den beiden Normen werden Inkubationszeiten im Belebtschlamm von 10, 30, 180 und 240 Minuten genommen. Mit 3,4-Dimethylpyrazolphosphat (DMPP) wurde bei den beiden Normen unter den gewählten Konzentrationen eine Hemmung wie durch ATH erreicht (Schwarz, 2003). Durch diverse Arbeiten unter anderem von Hatch et al., 2005; Macadam et al., 2003 und Zerulla et al., 2001 konnte gezeigt werden, dass DMPP im Boden innerhalb des ersten Tages wirkte. Amberger, 1986; Asing et al., 2008; Rajbanshi et al., 1992; Verma et al., 2008; Zaman und Blennerhassett, 2009 und weiteren gelang dies für Di-

cyandiamid (DCD). Somit dürfte die Dauer der Experimente ausreichend gewesen sein, um eine Nitrifikationshemmung zu erzielen.

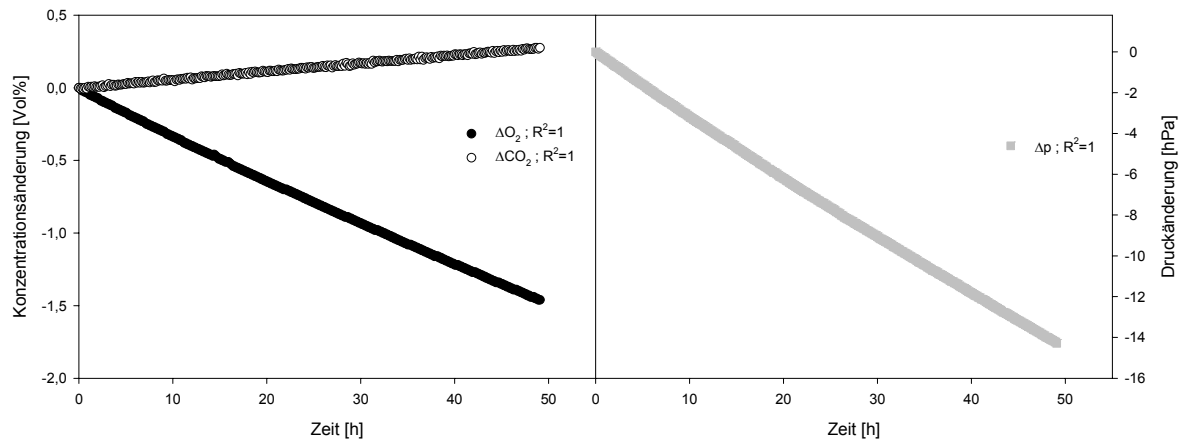


Abbildung 26: BaPS-Messung am Standort Heidfeldhof unter Zugabe des Nitrifikationsinhibitors DCD (110 mg kg^{-1} Boden).

DMPP

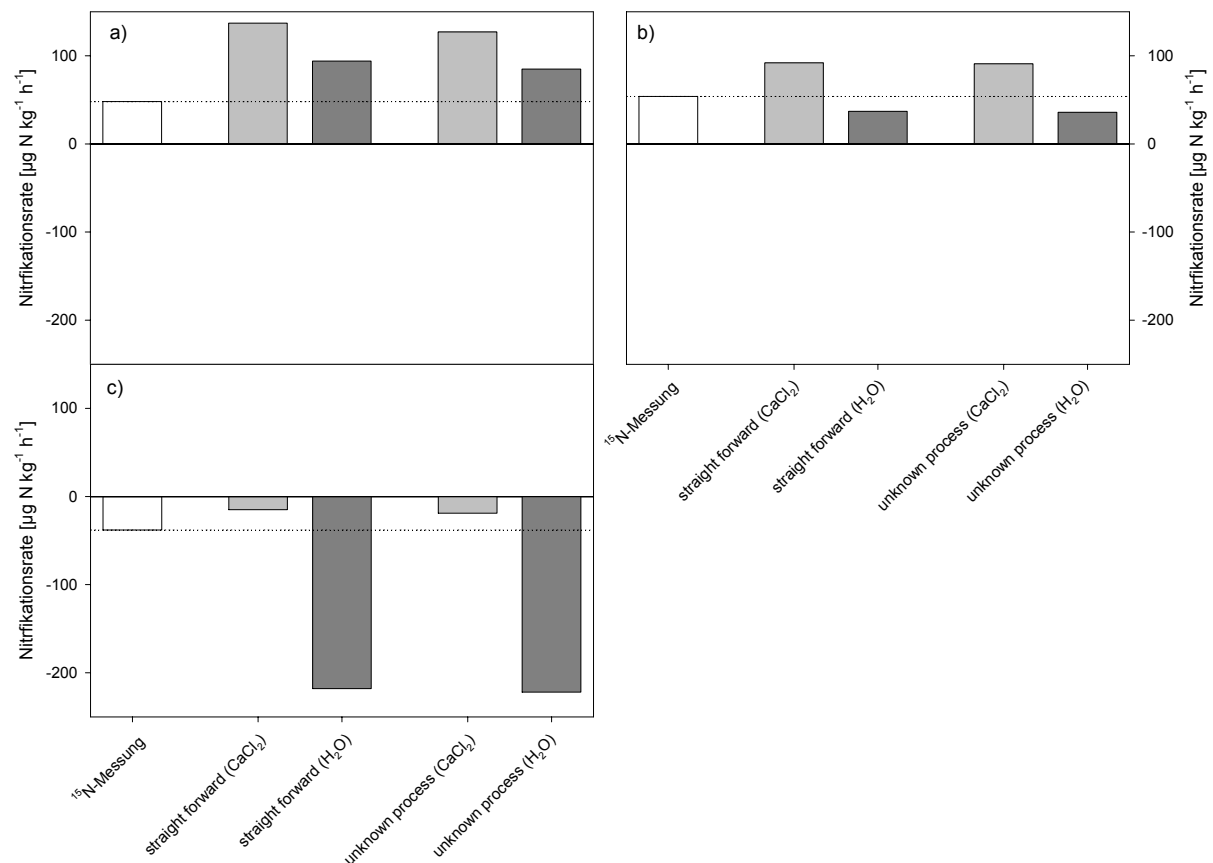


Abbildung 27: Bruttonitrifikationsraten bei unterschiedlicher DMPP-Applikation a) 48 mg kg^{-1} Boden; b) 1195 mg kg^{-1} Boden c) 11950 mg kg^{-1} Boden am Standort „Goldener Acker“, gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O .

DMPP ist im Vergleich zu DCD ein relativ neuer Nitrifikationsinhibitor, der erst 2001 vorgestellt wurde. Im Gegensatz zu DCD sind geringere Konzentrationen nötig, um die Nitrifikation zu blockieren (Zerulla et al., 2001). Die am Standort „Goldener Acker“ verwendeten Konzentrationen waren bei DMPP 48; 1195 und 11950 mg kg⁻¹ Boden. Es fand jeweils ein Experiment pro Applikation statt. Die Nitrifikationsraten, berechnet mit der BaPS-Technik und der ¹⁵N-Verdünnungsmethode, wurden in Abbildung 27 dargestellt. Negative Denitrifikationsraten traten nicht auf. Die Bruttonitrifikationsraten bei den ersten beiden Konzentrationen lagen zwischen 36 und 137 µg N kg⁻¹ h⁻¹. Bei der höchsten Inhibitorapplikation waren die Nitrifikationsraten negativ und lagen zwischen -19 und -222 µg N kg⁻¹ h⁻¹. Tendenziell waren die Raten gemessen mit der BaPS-Technik und für einen pH in CaCl₂ höher als bei der ¹⁵N-Verdünnungsmethode. Bei einem pH-Wert in H₂O waren sie bei der BaPS-Methode bei einer Applikation von 1195 und 11950 mg kg⁻¹ Boden dagegen geringer (Abbildung 27b und c). Die negativen Nitrifikationsraten bei der Konzentration von 11950 mg kg⁻¹ Boden resultieren aus hohen Respirationsraten. Eine Kontrolle des pH-Wertes fand nach Abschluss der Messung nicht statt. Ein wesentlich niedriger pH-Wert, wie er wahrscheinlich nach der hohen Zugabe des in Phosphorsäure gelösten Hemmstoffs zu erwarten gewesen wäre, führt zu positiven Nitrifikationsraten.

DCD

Die Substanz DCD ist seit 1918 bekannt und kam als Nitrifikationshemmstoff in den 20er Jahren in den Handel (Lin, 1995). DCD wurde am „Goldenen Acker“ mit einer Konzentration von 11 mg kg⁻¹ Boden appliziert. Die mit der ¹⁵N-Verdünnungsmethode bestimmte Rate war leicht negativ und betrug -6 µg N kg⁻¹ h⁻¹. Mit der BaPS-Technik waren die Nitrifikationsraten höher und lagen zwischen 56 und 83 µg N kg⁻¹ h⁻¹ (Abbildung 28).

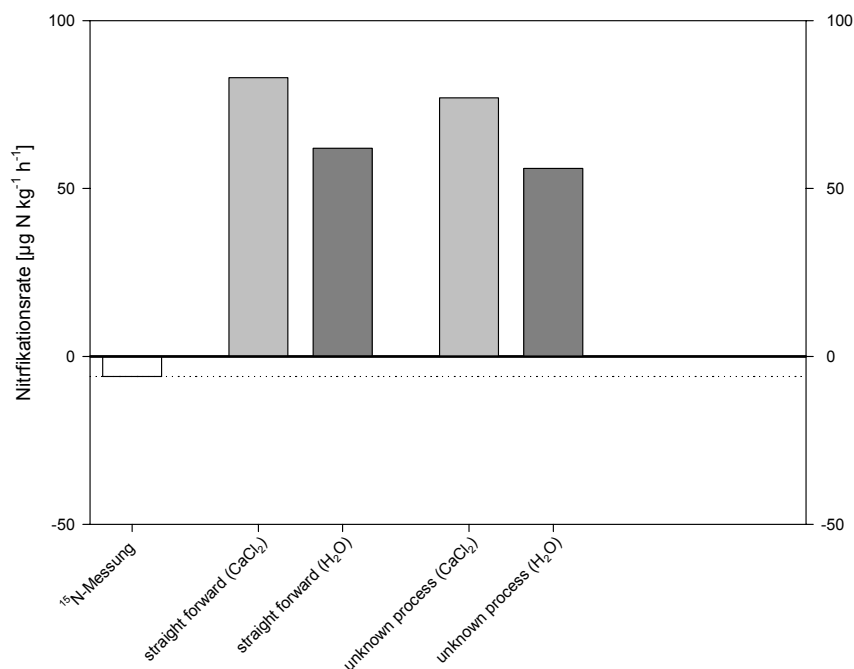


Abbildung 28: Bruttonitrifikationsraten bei DCD-Applikation 11 mg kg⁻¹ Boden am Standort „Goldener Acker“, gemessen mit der ¹⁵N-Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl₂ und H₂O.

Stellt man die Experimente mit den Inhibitoren den Referenzmessungen am Standort „Goldenen Acker“ gegenüber, so ergibt sich in den meisten Fällen kein auffallender Unter-

schied zwischen den Nitrifikationsraten (Abbildung 29). Aufgeführt wurden in der Abbildung 29 die unterschiedlichen Berechnungswege „straight forward“ und „unknown process“ bei einem pH des Bodens gemessen in CaCl_2 und H_2O und die ^{15}N -Messung. Lediglich bei der höchsten DMPP-Konzentration ließen sich starke Abweichungen erkennen. In keinem Fall wurde am Goldenen Acker das angestrebte Ziel, mit der BaPS-Technik Nitrifikationsraten nahe bei Null zu erhalten, erreicht.

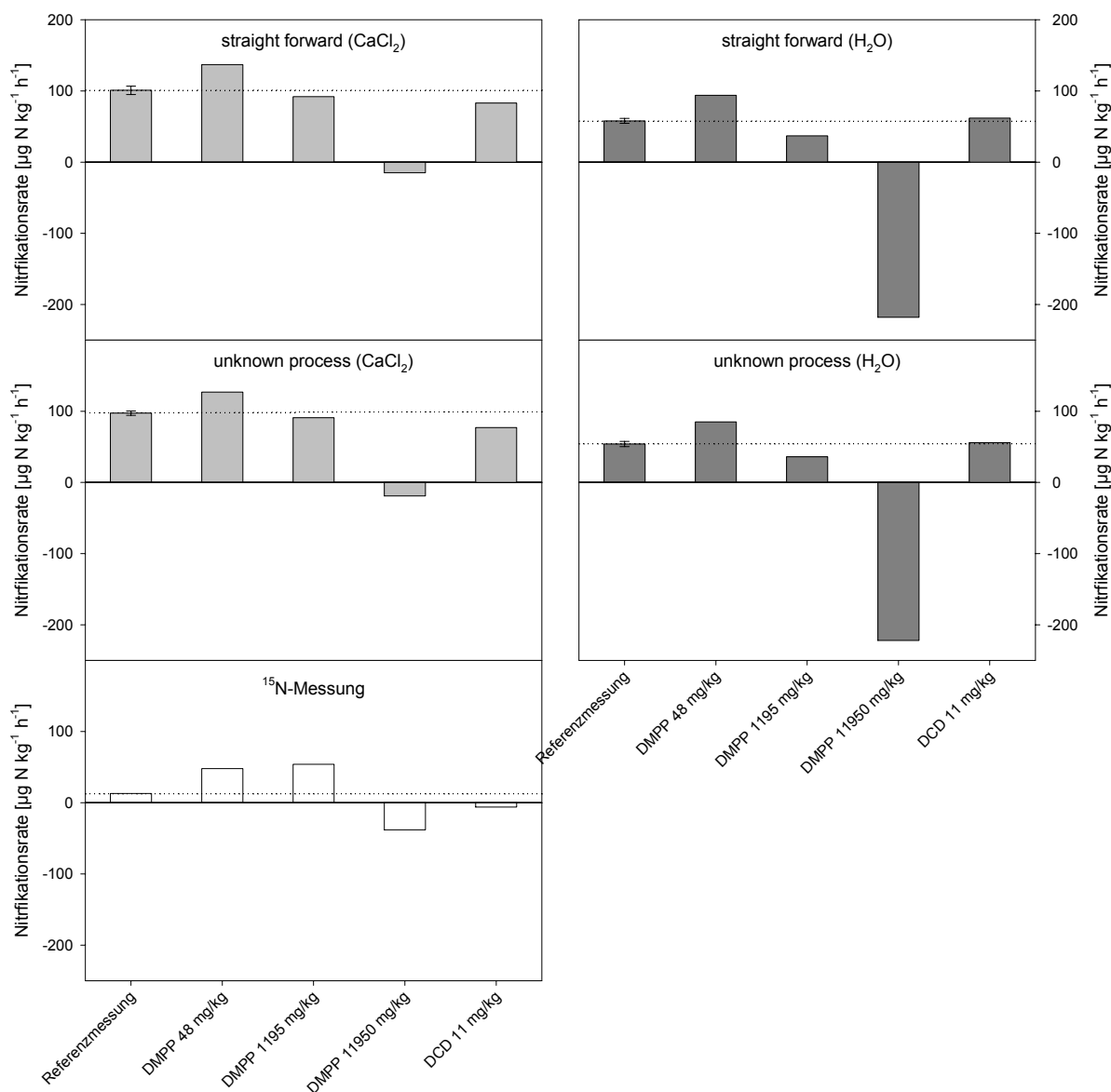


Abbildung 29: Vergleich der Bruttonitrifikationsraten zwischen der Referenzmessung und DMPP- bzw. DCD-Applikation (DMPP: 48 mg kg^{-1} Boden, 1195 mg kg^{-1} Boden, 11950 mg kg^{-1} Boden; DCD 11 mg N kg^{-1} Boden) am Standort „Goldener Acker“, gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O . Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung (Referenzmessung: ^{15}N -Messung: $n=1$; BaPS: $n=3$).

Beim Boden „Heidfeldhof 1a“ wurde DCD in zwei unterschiedlichen Konzentrationen appliziert. Zum einem wurde bei einem Experiment dieselbe Konzentration wie beim „Goldenen Acker“ gewählt (11 mg kg^{-1} Boden), zum anderen wurde die Applikation verzehnfacht (110 mg kg^{-1} Boden) und es fanden zwei Wiederholungen statt. Die Denitrifikationsraten waren bei diesen Versuchen positiv. Aus der Berechnung mit der BaPS-Technik ergaben sich bei

der geringeren DCD-Applikation, Nitrifikationsraten von 54 bis 80 $\mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ (Abbildung 30a) bzw. bei den DCD-Zugaben von 110 mg kg^{-1} Boden Raten zwischen 33 und 70 $\mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ (Abbildung 30b). Mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode lagen sie bei 36 bzw. 10 $\mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$. Eine tendenziell gute Übereinstimmung der beiden Techniken konnte hier nicht gefunden werden.

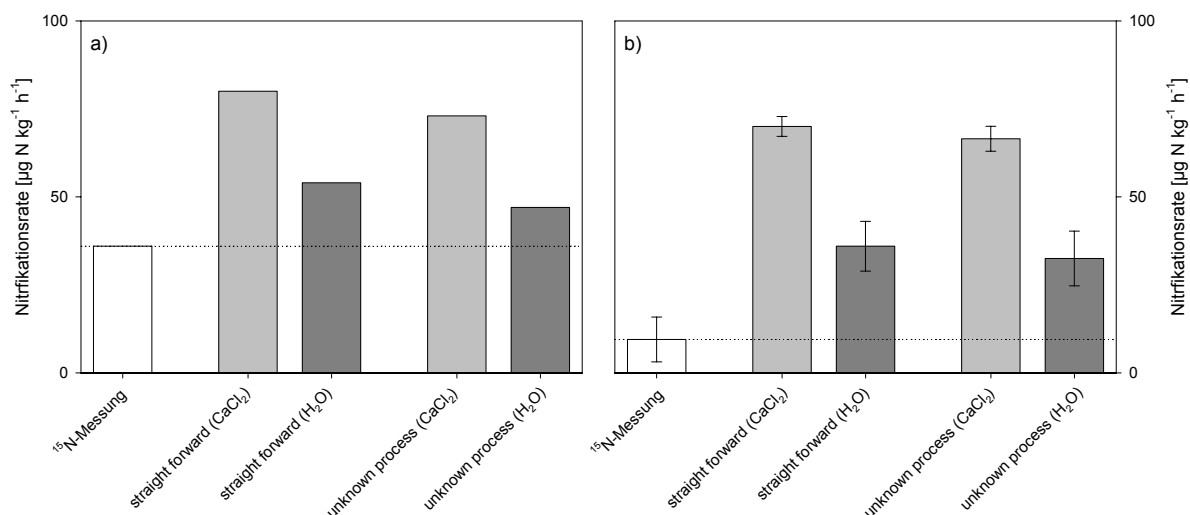


Abbildung 30: Bruttonitrifikationsraten bei unterschiedlicher DCD-Applikation a) 11 mg kg^{-1} Boden; b) 110 mg kg^{-1} Boden am Standort „Heidfeldhof 1a“, gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O .

ATH

Wie bei den DCD-Versuchen am Standort „Heidfeldhof 1a“ fanden mit ATH Experimente bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen statt (11 bzw. 110 mg kg^{-1} Boden). Die Versuche wurden pro Inhibitorapplikation jeweils einmal durchgeführt. Dabei wurden geringe negative Denitrifikationsraten mit der BaPS-Methode berechnet.

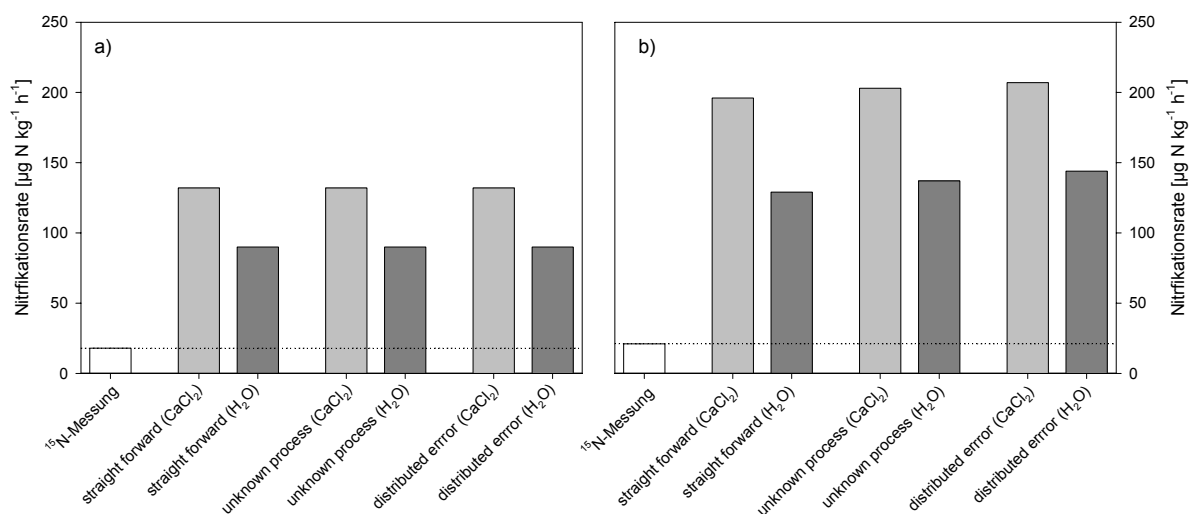


Abbildung 31: Bruttonitrifikationsraten bei unterschiedlicher ATH-Applikation a) 11 mg kg^{-1} Boden; b) 110 mg kg^{-1} Boden am Standort „Heidfeldhof 1a“, gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O .

Mit Hilfe der GC-Bestimmung wurden positive Lachgasraten bestimmt. Die Nitrifikationsraten der ^{15}N -Messungen waren bei 18 (geringere ATH-Zugabe; Abbildung 31a) bzw. 21 $\mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ (höhere ATH-Zugabe; Abbildung 31b). Die Nitrifikationsraten, die mit der BaPS-Technik ermittelt wurden, lagen bei der Applikation von 11 mg kg^{-1} Boden ATH zwischen 90 und 132 $\mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$. Bei der Applikation von 110 mg kg^{-1} Boden ATH wurden Nitrifikationsraten mit der BaPS-Technik von 129 bis 207 $\mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ gefunden. Aus der graphischen Darstellung (Abbildung 31) wird ersichtlich, dass bei diesem Experiment deutlich höheren Raten bei der BaPS-Technik resultierten als bei der ^{15}N -Messung.

ATH + DCD

Bei diesem Experiment wurde mit dem Boden „Heidfeldhof 1a“ eine Kombination aus den beiden Nitrifikationsinhibitoren ATH (110 mg kg^{-1} Boden) und DCD (110 mg kg^{-1} Boden) getestet. Negative Denitrifikationsraten wurden mit der BaPS-Technik bestimmt. Bei der Bestimmung von N_2O mittels des GCs wurden positive Raten gemessen. Bei Anwendung der ^{15}N -Verdünnungsmethode betrug die Nitrifikationsrate 316 $\mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$. Mit der BaPS-Technik lagen sie zwischen 147 und 225 $\mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$. Bei diesem Experiment wurden höhere Raten mit der ^{15}N -Messung als mit der BaPS-Technik ermittelt (Abbildung 32).

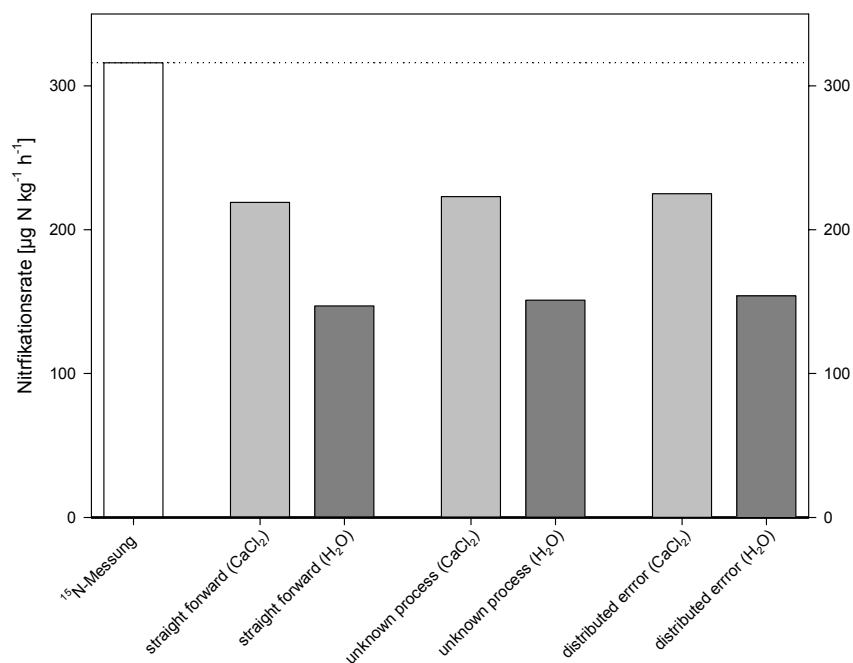


Abbildung 32: Bruttonitrifikationsraten bei kombinierter ATH- (110 mg kg^{-1} Boden) und DCD-Applikation (110 mg kg^{-1} Boden) am Standort „Heidfeldhof 1a“, gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O .

DCD + DMPP

Es fand bei diesem Vorversuch mit dem Boden „Heidfeldhof 1a“ eine parallele Applikation der Inhibitoren DCD (220 mg kg^{-1} Boden) und DMPP (1195 mg kg^{-1} Boden) statt. Hierbei wurden mit der BaPS-Technik schwach negative Denitrifikationsraten berechnet. Die Nitrifikationsraten mit der BaPS-Methode beliefen sich zwischen 19 und 102 $\mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$. Mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode betrug die Nitrifikationsrate 13 $\mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$. Eine tenden-

zielle Übereinstimmung zwischen den beiden Methoden zur Bestimmung der Bruttonitrifikationsraten konnte hier bei der Berechnung mit einem pH (H_2O) gefunden werden (Abbildung 33).

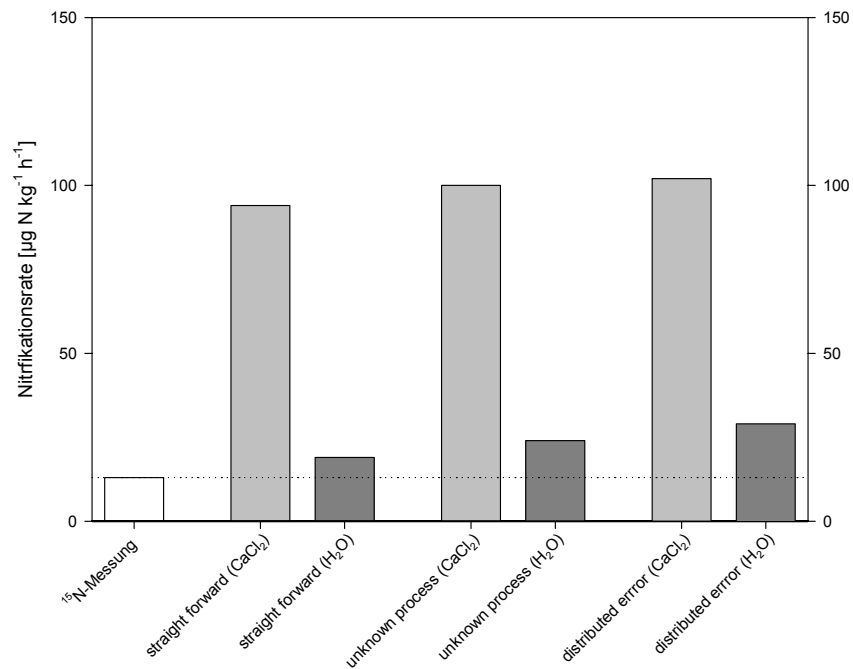


Abbildung 33: Bruttonitrifikationsraten bei kombinierter DCD- (220 mg kg^{-1} Boden) und DMPP-Applikation (1195 mg kg^{-1} Boden) am Standort „Heidfeldhof 1a“, gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O .

Der Vergleich zwischen der Nitrifikationsinhibitoranwendungen und der Referenzmessung am Standort „Heidfeldhof 1a“ wird in Abbildung 34 dargestellt. Aufgeführt wurden die unterschiedlichen Berechnungswege „straight forward“ und „unknown process“ bei pH (H_2O) bzw. pH (CaCl_2) und die ^{15}N -Messung. Es konnten keine auffallend niedrigeren Nitrifikationsraten bei dem Gebrauch der Hemmstoffe im Vergleich zu den Referenzmessungen gemessen werden. Nitrifikationsraten um Null gab es bei der Berechnung nach der BaPS-Methode und der Inhibitorapplikation nicht.

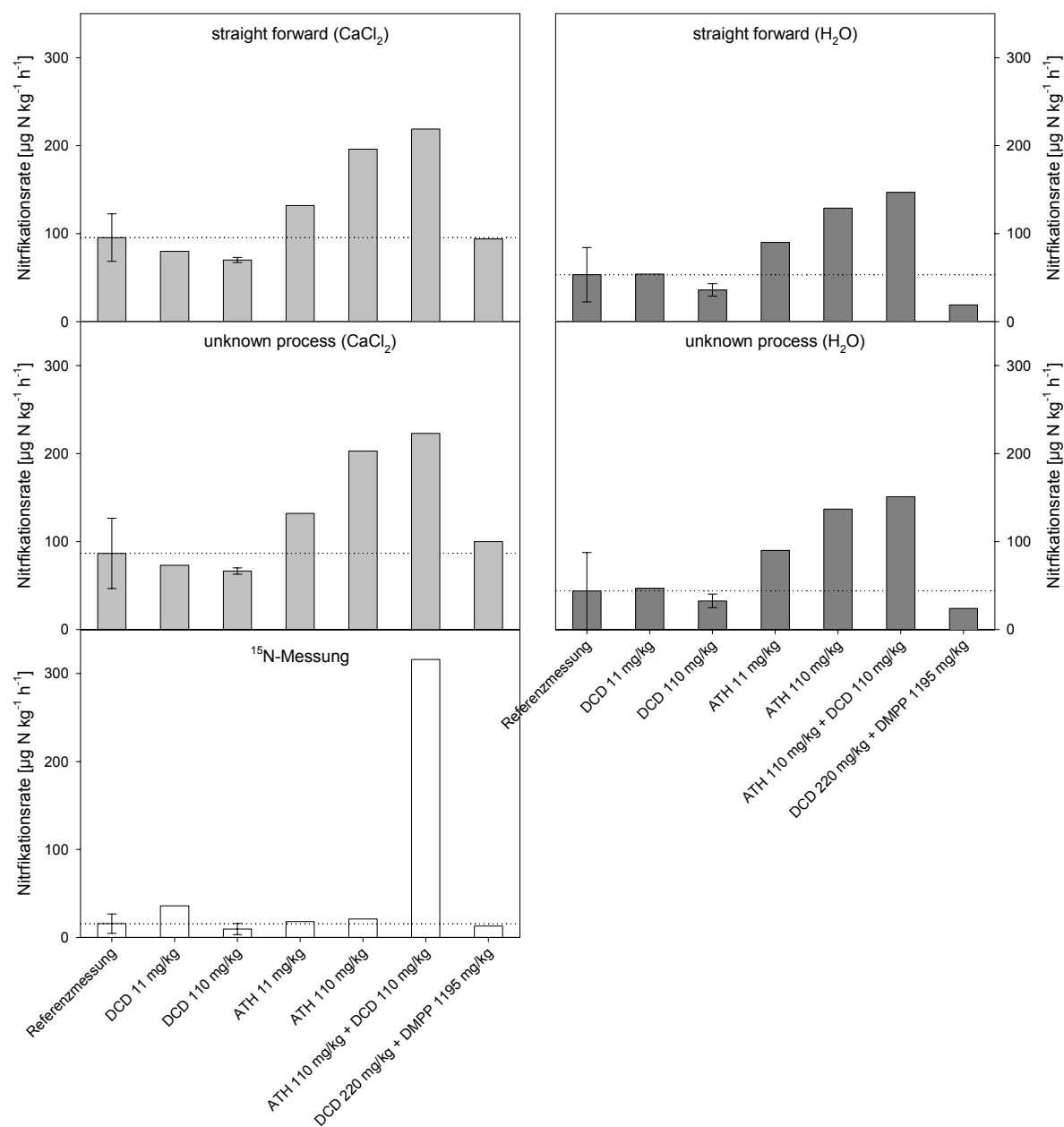


Abbildung 34: Vergleich der Bruttonitrifikationsraten zwischen der Referenzmessung und ATH-, DCD bzw. DMPP-Applikation (DCD: 11 mg kg⁻¹ Boden, 110 mg kg⁻¹ Boden; ATH: 11 mg kg⁻¹ Boden, 110 mg kg⁻¹ Boden; ATH + DCD: 110 mg kg⁻¹ Boden + 110 mg kg⁻¹ Boden; DCD + DMPP: 220 mg kg⁻¹ Boden + 11950 mg kg⁻¹ Boden) am Standort „Heidfeldhof 1a“, gemessen mit der ¹⁵N-Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl₂ und H₂O. Jeweils Mittelwerte ± Standardabweichung (Referenzmessung: ¹⁵N-Messung: n=3; BaPS: n=4).

Resümee

In den Vorversuchen wurden DMPP-Konzentrationen von 48; 1195 oder 11950 mg kg⁻¹ Boden eingesetzt. Bei DCD fanden Ausbringungen von 11; 110 oder 220 mg kg⁻¹ Boden statt. Bei ATH wurden 11 oder 110 mg kg⁻¹ Boden appliziert. Die eingesetzte Menge an ATH entsprach der DIN EN ISO 9509 und der zehnfachen Menge. Zerulla et al., 2001 schlagen vor, DMPP-Mengen zwischen 0,5 und 1,5 kg ha⁻¹ auszubringen. Bei einer Tiefe von 30 cm (Pflugtiefe) und einer Lagerungsdichte von 1,3 g cm⁻³ entspräche dies 0,1 bis 0,4 mg kg⁻¹ Boden. Irigoyen et al., 2003 erreichten in einem Laborexperiment eine vollständige Nitrifikationshemmung. Sie applizierten einen Ammoniumdünger und eine DMPP-Konzentration von 0,4

mg kg⁻¹ Boden und zeigten, dass bei 10°C in einem sandigem Boden (80% Sand, 13% Ton) die NH₄⁺-Konzentration über mehrere Wochen konstant war. Hatch et al., 2005 brachten in einem Laborexperiment mit Gülle ca. 0,2 mg DMPP kg⁻¹ Boden (0,85 kg ha⁻¹) aus. Dabei erreichten sie eine Nitrifikationshemmung über 36 Tage (zwölfstündiger Wechsel von 10 bzw. 20°C) von 100%. Macadam et al., 2003 gelang dies im Freiland in Spanien bei Ausbringung eines Düngers und ca. 2,6 mg DMPP kg⁻¹ Boden (10 kg ha⁻¹). Sie fanden nach einer Woche keine Änderung der Ammoniumkonzentration.

Barth et al., 2001 konnten durch Untersuchungen an 22 unterschiedlichen Böden bei Konzentrationen zwischen 5 µg kg⁻¹ Boden und 100 mg kg⁻¹ Boden zeigen, dass die Effizienz von DMPP stark von der Bodenart beeinflusst wurde. Das Adsorptionsverhalten des Hemmstoffes stand in einem merklichen Zusammenhang zur Textur. Dies hatte zur Folge, dass DMPP im Gegensatz zu DCD nicht ausgewaschen wurde, aber auch, dass in tonreichen Böden die geringsten Erfolge des Inhibitors gemessen wurden. Die Böden vom Heidfeldhof und vom Goldenen Acker besitzen einen Tongehalt von 25 bzw. 32%. Dies könnte eine Erklärung für die nicht messbare Nitrifikationshemmung von DMPP gewesen sein. Jedoch fand auch bei ATH und DCD keine auffallende Inhibition statt. Die verwendeten Nitrifikationshemmstoffe enthielten Stickstoff und könnten nach dem Abbau als Stickstoffdünger verwendet worden sein. Die Zersetzung von ATH lief vermutlich schneller ab als bei DMPP und DCD, da hier die Nitrifikationsraten auffallend erhöht schienen. Der Nitrifikationshemmstoff DCD wird gesondert unter „Bruttonitrifikationsraten nach DCD-Applikation“ (Kapitel 4.2.3 Hauptversuche) diskutiert.

Die Hemmwirkung eines Inhibitors mittels der Bruttonitrifikationsraten wurde bisher lediglich bei Breuer et al., 2002 untersucht. Dabei wurden die Nitrifikationsraten mit Nitrapyrin und Acetylen um 40% verringert (gemessen mit der BaPS-Technik). Es fanden sich keine Veröffentlichungen über Bruttonitrifikationsraten bei Anwendung eines Inhibitors bestimmt mit der ¹⁵N-Verdünnungsmethode. Die Inhibierung wurde normalerweise über einen Vergleich mit dem Nitrifikationsinhibitor Natriumperchlorat (DIN ISO 15685) oder über die Veränderung der Nitrat- und Ammoniumkonzentration berechnet. In Abbildung 35 wird für die Vorversuche nach Applikation von Nitrifikationsinhibitoren die Veränderung der NH₄⁺-Konzentration dargestellt. Werte um Null und negative Ergebnisse würden in diesem Fall eine vollständige Hemmung bedeuten. Hieraus ist ersichtlich, dass bei sieben von elf Inhibitoranwendungen ohne Grundlage der Bruttonitrifikationsraten von einer 100%-Hemmung gesprochen würde. Die Bruttonitrifikationsraten zeigen ein anderes Bild (Abbildung 34).

Da in den oben aufgeführten Versuchen keine Düngung bei gleichzeitiger Nitrifikationsinhibitorapplikation durchgeführt wurde und die Berechnung der Nitrifikationshemmung über die Bruttonitrifikationsraten erfolgte, dürfte dies verantwortlich für die ausbleibende oder schwache Inhibierung verantwortlich gewesen sein. Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, dass die Inhibierung der Nitrifikanten mit DCD, ATH und/oder DMPP nicht geeignet ist um die Nitrifikation vollständig zu hemmen. Somit kann damit der Respirationsquotient mittels BaPS-Technik nicht bestimmt werden.

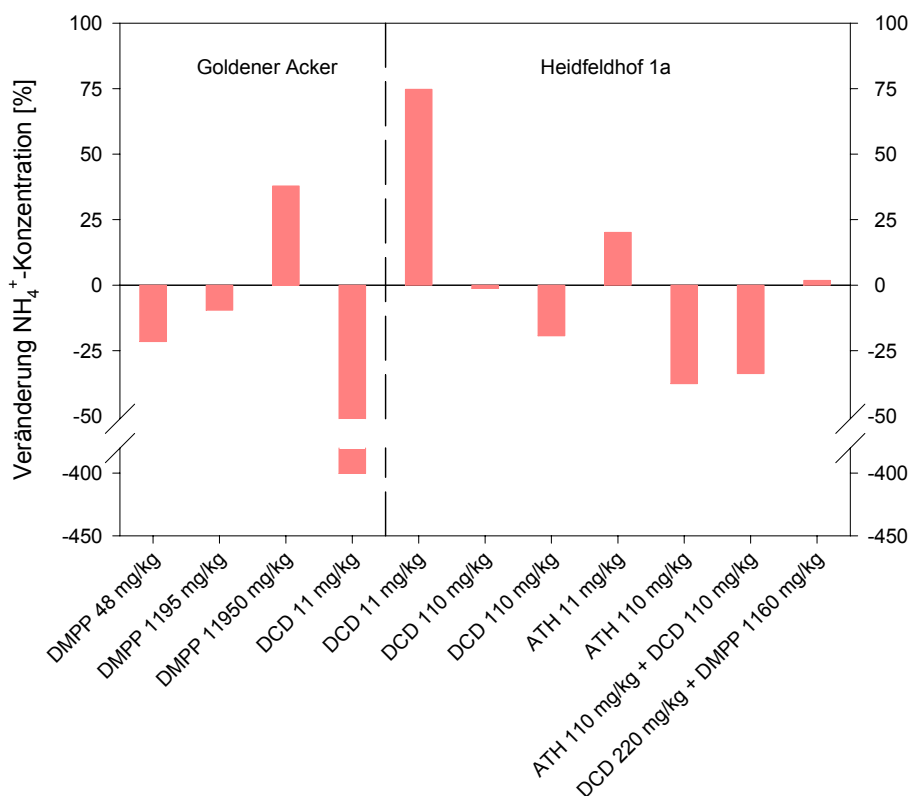


Abbildung 35: Prozentuale Veränderung der t_0 -Ammoniumkonzentration zu t_1 -Ammoniumkonzentration für die Inhibitoranwendungen bei den Vorversuchen an den Standorten „Goldener Acker“ und „Heidfeldhof 1a“.

Bruttonitrifikationsraten nach Ammoniumdüngung

Bei dieser Variante wurde Boden vom Standort „Heidfeldhof 1a“ und „Heidfeldhof 1b“ gedüngt. Es fand eine Applikation von $48 \text{ mg NH}_4\text{-N kg}^{-1}$ Boden statt. Es wurde eine Wiederholung mit dem Boden von „Heidfeldhof 1a“ und zwei Wiederholungen mit dem Boden von Heidfeldhof 1b durchgeführt. Aus den Verhältnissen von $\Delta\text{CO}_{2,\text{R}}/\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$ und $\Delta\text{CO}_{2,\text{Den}}/\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$ (Tabelle 6) ließ sich ableiten, dass der pH-Wert, Respirationsquotient und α einen geringen Einfluss auf die Nitrifikationsraten bei „Heidfeldhof 1a“ ausübten. Die Nitrifikationsrate gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode betrug $333 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Mit der BaPS-Technik war sie zwischen 42 und 80% höher (Abbildung 36a). Die höchsten mit dem GC gemessenen N_2O -Raten in den Versuchen wurden bei „Heidfeldhof 1a“ bestimmt ($0,0064 \mu\text{mol h}^{-1}$). Mit der BaPS-Technik wurden jedoch negative Denitrifikationsraten gemessen. Bei „Heidfeldhof 1b“ war die Nitrifikationsrate bestimmt mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode im Vergleich zu „Heidfeldhof 1a“ um 11% höher ($370 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Die Nitrifikationsraten gemessen mit der BaPS-Technik lagen zwischen 136 und $721 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (Abbildung 36b). Tendenziell lagen bei „Heidfeldhof 1b“ die Nitrifikationsraten bei „straight forward“ für pH CaCl_2 ($444 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$) und „unknown process“ für pH H_2O ($414 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$) in dem Bereich der Raten, die mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode gemessen wurden.

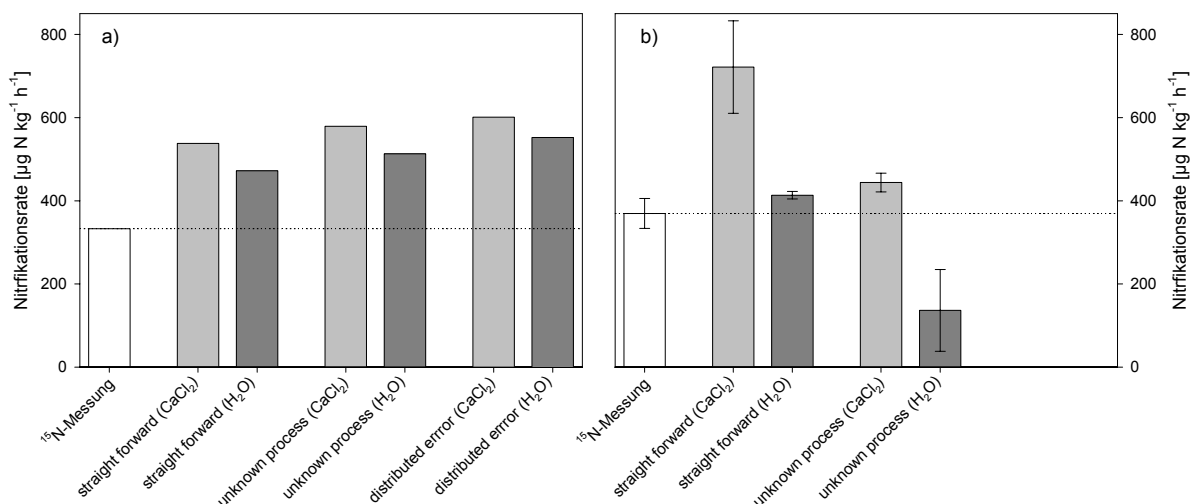


Abbildung 36: Bruttonitrifikationsraten bei Düngung des Bodens (48 mg N kg⁻¹ Boden) am Standort „Heidfeldhof 1a“ (a) und „Heidfeldhof 1b“ (b), gemessen mit der ¹⁵N-Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl₂ und H₂O.

Der Vergleich mit den Referenzversuchen ergab sowohl beim Standort „Heidfeldhof 1a“ (Abbildung 37) als auch bei „Heidfeldhof 1b“ (Abbildung 38) eine starke Erhöhung der Nitrifikationsraten durch die Düngung.

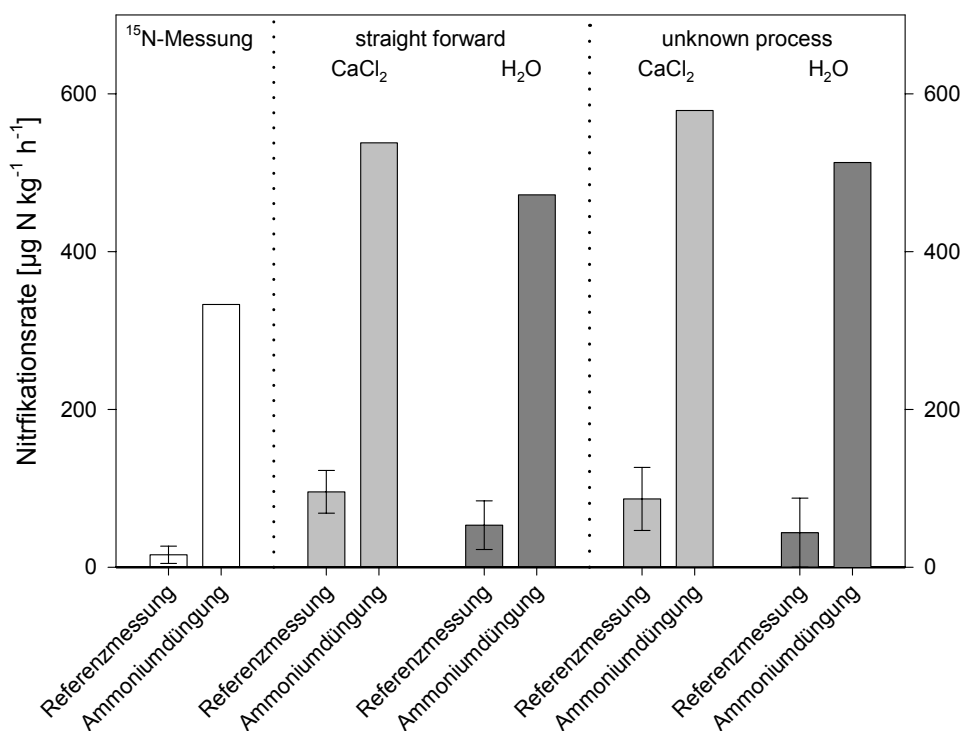


Abbildung 37: Vergleich der Bruttonitrifikationsraten zwischen der Referenzmessung und Düngung des Bodens (48 mg N kg⁻¹ Boden) am Standort „Heidfeldhof 1a“, gemessen mit der ¹⁵N-Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl₂ und H₂O. Jeweils Mittelwerte ±Standardabweichung (Referenzmessung: ¹⁵N-Messung: n=3; BaPS: n=4).

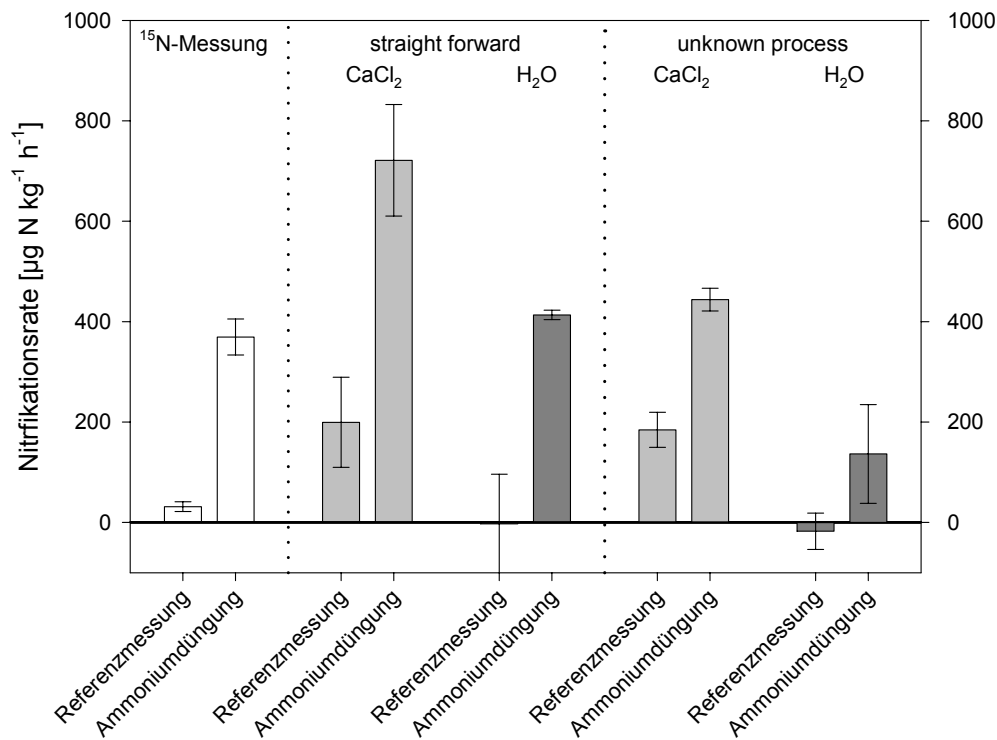


Abbildung 38: Vergleich der Bruttonitrifikationsraten zwischen der Referenzmessung und Düngung des Bodens (48 mg N kg^{-1} Boden) am Standort „Heidfeldhof 1b“, gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O . Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung (Referenzmessung: $n=8$; Düngung des Bodens: $n=2$).

Bruttonitrifikationsraten nach Ammoniumdüngung und ATH-Zugabe

Zum Boden von „Heidfeldhof 1a“ wurde neben der Düngung mit Ammonium ($48 \text{ mg NH}_4\text{-N kg}^{-1}$ Boden) der Nitrifikationshemmstoff ATH (110 mg kg^{-1} Boden) appliziert. Dabei spielt der RQ und α eine untergeordnete Rolle zur Berechnung der Nitrifikationsraten mit Hilfe der BaPS-Technik (Tabelle 6). Die Nitrifikationsraten beliefen sich zwischen 97 und $164 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ (Abbildung 39). Mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode lagen die Raten wesentlich niedriger ($10 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$) und es konnte hier keine gute Übereinstimmung der beiden Techniken gefunden werden.

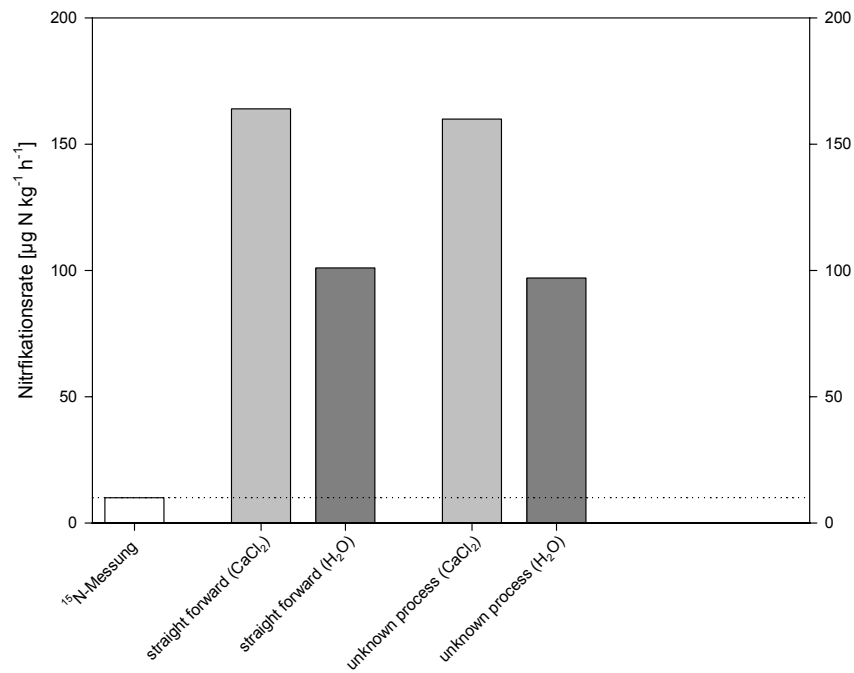


Abbildung 39: Bruttonitrifikationsraten bei Düngung des Bodens (48 mg N kg^{-1} Boden) und ATH-Zugabe (110 mg kg^{-1} Boden) am Standort „Heidfeldhof 1a“, gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O .

Der Vergleich „Heidfeldhof 1a“ zwischen der Referenzmessung, der Ammoniumapplikation ($48 \text{ mg NH}_4\text{-N kg}^{-1}$ Boden) und der Ammoniumdüngung mit ATH-Zugabe (Düngung: 48 mg kg^{-1} Boden; ATH: 110 mg kg^{-1} Boden) wird in Abbildung 40 dargestellt. Die Nitrifikationsraten gingen durch Verwendung eines Inhibitors zwischen 70 und 80% bei der BaPS-Methode zurück. Bei der ^{15}N -Verdünnungsmethode wurde eine Reduzierung der Nitrifikationsraten von 97% ermittelt. Für die Berechnungswege „straight forward“, „unknown process“ und der ^{15}N -Messung erhielt man ein ähnliches Bild beim Vergleich der drei Varianten. Die Raten wurden durch die Düngung stark erhöht und durch den Nitrifikationshemmstoff erreichten sie wieder ein ähnliches Niveau wie die Referenzmessungen. Dies könnte bedeuten, dass der Inhibitor die Nitrifikation nur am zugefügten NH_4^+ unterband. Beim neu mineralisierten Ammonium wurden die Enzyme der Nitrifikanten nicht gehemmt. Dies legt den Schluss nahe, dass die Durchmischung und Homogenisierung nicht erfolgreich war.

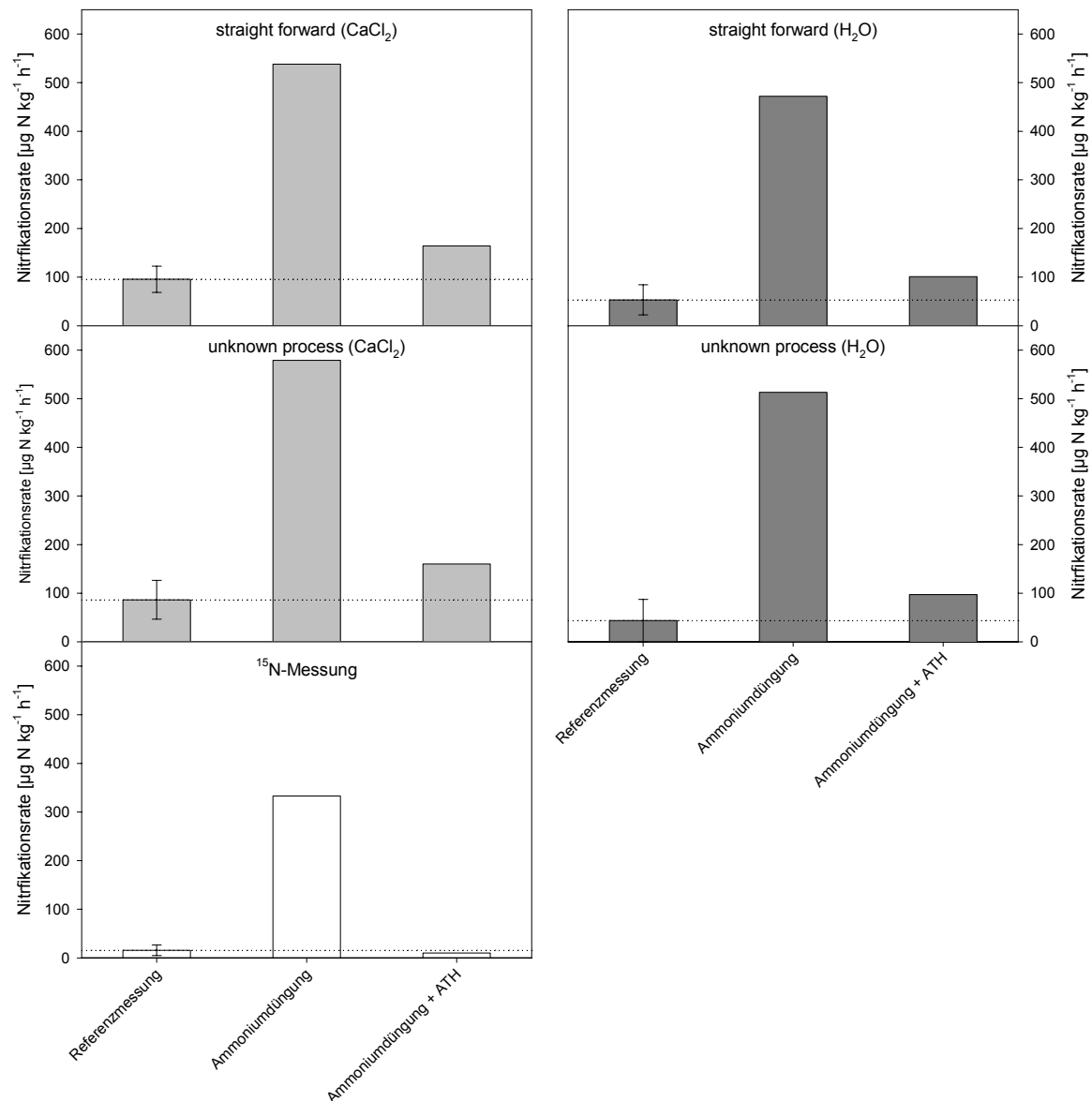


Abbildung 40: Vergleich der Bruttonitrifikationsraten zwischen der Referenzmessung, Düngung des Bodens (48 mg N kg^{-1} Boden) und Düngung des Bodens mit ATH-Applikation (Düngung: 48 mg kg^{-1} Boden; ATH: 110 mg kg^{-1} Boden) am Standort „Heidfeldhof 1a“, gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O . Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung (Referenzmessung: ^{15}N -Messung: $n=3$; BaPS: $n=4$).

Bruttonitrifikationsraten des gemahlene Bodens

Bei diesem Versuch wurde Boden mit einer Scheibenschwingmühle mechanisch zerkleinert. Durch das Mahlen des Bodens sollte eine bessere Homogenisierung und Nährstofffreisetzung stattfinden. Das Experiment wurde beim Standort „Heidfeldhof 1a“ einfach durchgeführt, bei „Heidfeldhof 1b“ zweifach. Dabei trat jeweils beim Boden „Heidfeldhof 1a“ und „Heidfeldhof 1b“ eine negative Denitrifikationsrate auf. Die Nitrifikationsraten, gemessen mit der BaPS-Methode lagen zwischen 345 und $574 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ („Heidfeldhof 1a“) bzw. 336 und $574 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ („Heidfeldhof 1b“). Mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode wurden Raten von 95 („Heidfeldhof 1a“) und $114 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ („Heidfeldhof 1b“) bestimmt. Tendenziell wurden mit der BaPS-Technik höhere Nitrifikationsraten gemessen als mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode (Abbildung 41). Vor dem Mahlen des Bodens musste der Boden

luftgetrocknet werden. Der Boden besaß nach dem Messen einen gravimetrischen Wassergehalt von 10 („Heidfeldhof 1a“) bzw. 14% („Heidfeldhof 1b“). Bei diesem Versuch konnte nicht dieselbe Trockenraumdichte erreicht werden wie bei den Referenzmessungen. Wegen des geringeren Wassergehalts und der veränderten Trockenraumdichte ließen sie sich mit den Referenzmessungen nicht vergleichen.

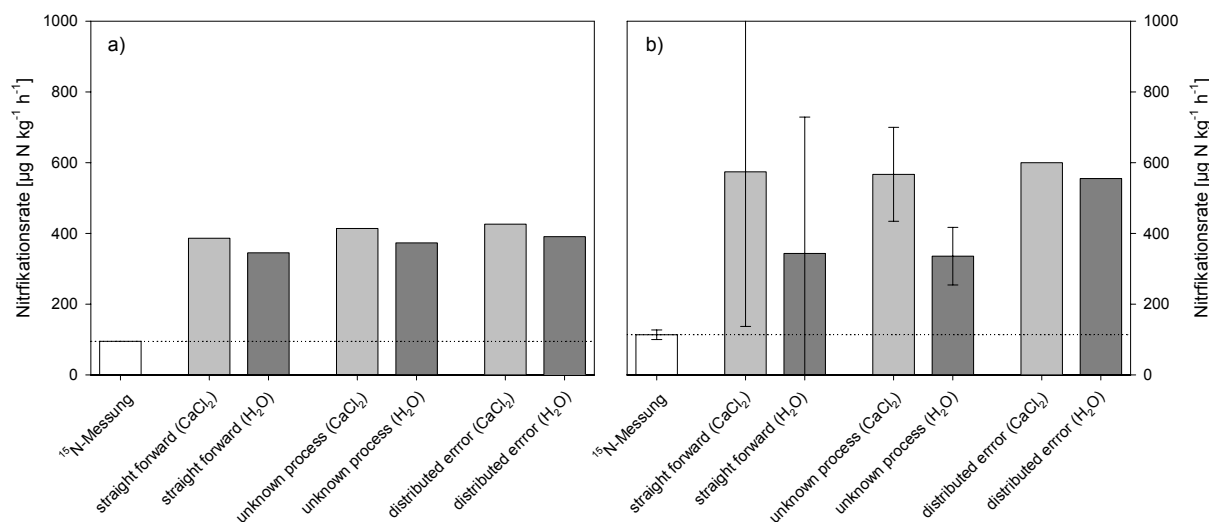


Abbildung 41: Bruttonitrifikationsraten des gemahlten Bodens an den Standortorten „Heidfeldhof 1a“ (a) und „Heidfeldhof 1b“ (b), gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O .

Einfluss des Mahlens und DMPP- + DCD-Zugabe auf die Bruttonitrifikationsraten

Bei diesem Versuch wurde wie bei „Bruttonitrifikationsraten des gemahlten Bodens“ verfahren. Zusätzlich wurden die Inhibitoren DCD (240 mg kg^{-1} Boden) und DMPP (1260 mg kg^{-1} Boden) beim Boden „Heidfeldhof 1a“ appliziert. Auf die Berechnung der Raten mit der BaPS-Technik spielte bei diesem Experiment der tatsächliche RQ und α eine untergeordnete Rolle (Tabelle 6). Die BaPS-Methode lieferte Nitrifikationsraten zwischen 100 und $148 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$. Mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode wurde eine Rate von $5 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ gemessen. Stellte man die Raten der beiden Techniken gegenüber, so fand sich keine gute Übereinstimmung (Abbildung 42).

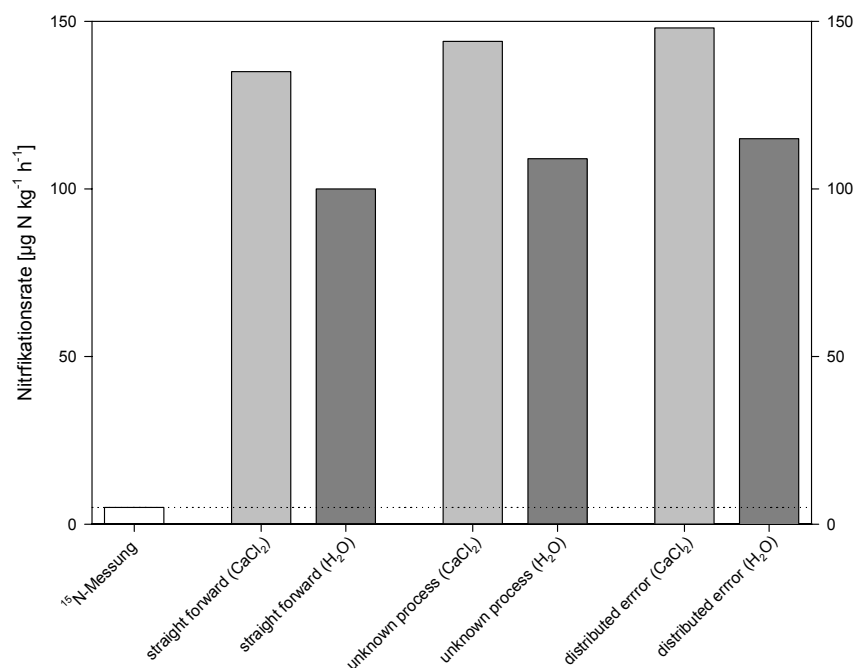


Abbildung 42: Bruttonitrifikationsraten des gemahlten Bodens mit DMPP und DCD-Zugabe (DCD 240 mg kg^{-1} Boden; DMPP 1260 mg kg^{-1} Boden) am Standort „Heidfeldhof 1a“, gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O .

Wenn man die Raten des Versuches „Bruttonitrifikationsraten des gemahlten Bodens“ mit denen aus „Einfluss des Mahlens und DMPP- + DCD-Zugabe auf die Bruttonitrifikationsraten“ für den Standort Heidfeldhof 1a vergleicht, so findet man einen Rückgang der Nitrifikationsraten (Abbildung 43), der unabhängig von der Methode war. Er belief sich zwischen 65 und 71% bei der Berechnung mit der BaPS-Technik und 95% bei der Bestimmung mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode. Nach der Düngung und durch das mechanische Zerkleinern konnte die Nitrifikation durch Inhibitoren reduziert werden. Aus den Abbildungen 29, 34, 40 und 43 lässt sich schließen, dass die Inhibitoren nur die Nitrifikation von neu zugefügten Ammonium hemmen, jedoch nicht die „Basisnitrifikation“ unterbinden können.

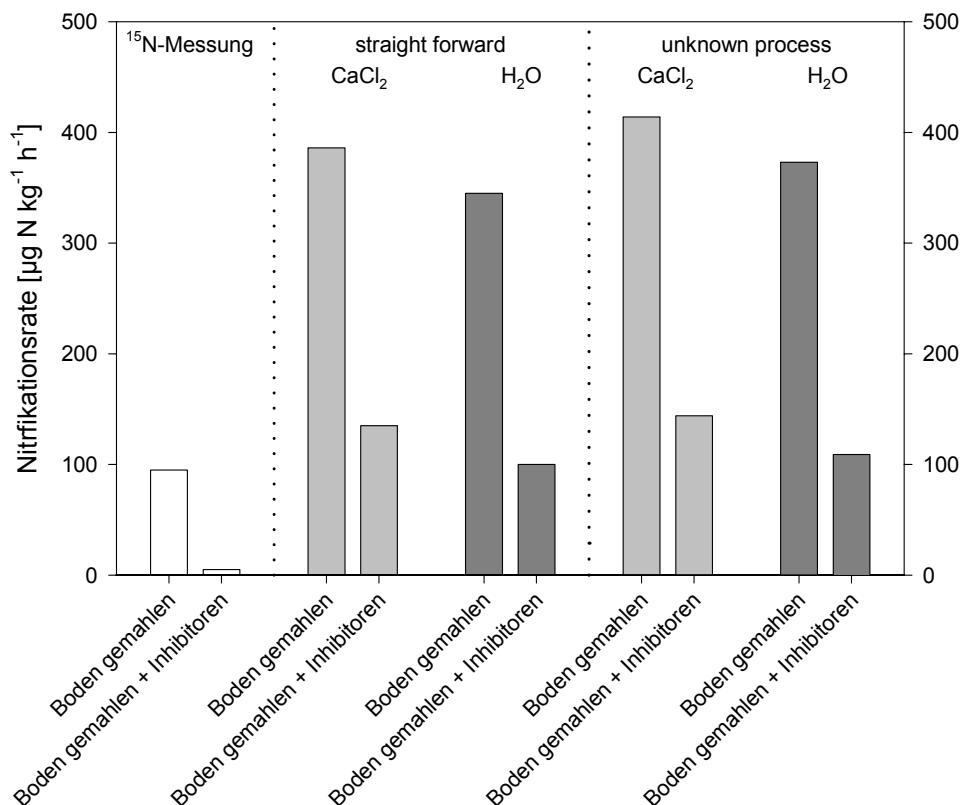


Abbildung 43: Vergleich der Bruttonitrifikationsraten zwischen Mahlen des Bodens und Mahlen des Bodens mit DMPP und DCD-Applikation (DCD 240 mg kg⁻¹ Boden; DMPP 1260 mg kg⁻¹ Boden) am Standort „Heidfeldhof 1a“, gemessen mit der ¹⁵N-Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl₂ und H₂O.

Bruttonitrifikationsraten nach Autoklavieren

Boden „Heidfeldhof 1a“ (zwei Wiederholungen) und „Heidfeldhof 1b“ (eine Wiederholung) wurden bei 120°C autoklaviert. Die hohe Temperatur über mehrere Minuten sollte sämtliche biologischen Prozesse ausschalten und keine Änderung der Sauerstoff- und Kohlenstoffdioxidkonzentration herbeiführen. Jedoch wurden bei beiden Standorten geringe Lachgasraten und Veränderungen der O₂- und CO₂-Konzentrationen gemessen. Beim „Heidfeldhof 1a“ lag der O₂-Verbrauch im Headspace bei 11,6 µmol h⁻¹, die CO₂-Produktion bei 0,6 µmol h⁻¹. Bei den Referenzmessungen wurden Änderungen im Headspace von -16,2±4,8 µmol h⁻¹ O₂ und 3,1±0,7 µmol h⁻¹ CO₂ gemessen. Beim „Heidfeldhof 1b“ ergaben die Referenzmessungen -36,3±6,6 µmol h⁻¹ O₂ bzw. 4,8±1,1 µmol h⁻¹ CO₂. Der Sauerstoffverbrauch im Headspace betrug nach dem Autoklavieren von „Heidfeldhof 1b“ bei -7,3 µmol h⁻¹ und der CO₂-Anstieg lag bei 0,4 µmol h⁻¹. Durch den sehr geringen CO₂-Anstieg und dem wesentlich höheren O₂-Verbrauch erklären sich die mit der BaPS-Technik gemessenen positiven Nitrifikationsraten (Abbildung 44). Dies deutet darauf hin, dass entweder die Nitrifikanten nicht oder nur teilweise abgetötet wurden oder reaktive Oberflächen durch das Autoklavieren entstanden, die über 60 Stunden konstant O₂ konsumieren. Mit der ¹⁵N-Verdünnungsmethode wurden Raten nahe bei Null gemessen (-12 µg N kg⁻¹ h⁻¹ bei Heidfeldhof 1a bzw. 6 µg N kg⁻¹ h⁻¹ bei Heidfeldhof 1b). Dieses Experiment ergab keine gute Übereinstimmung der beiden Techniken.

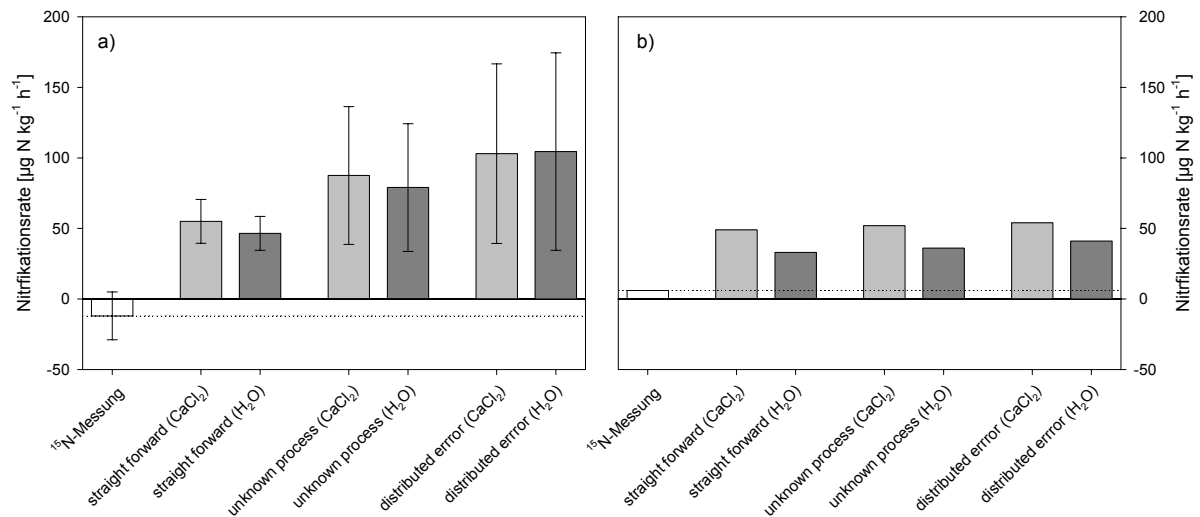


Abbildung 44: Bruttonitrifikationsraten des autoklavierten Bodens an den Standortorten „Heidfeldhof 1a“ (a) und „Heidfeldhof 1b“ (b), gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O .

Bruttonitrifikationsraten nach Zugabe von Natriumazid

Zu „Heidfeldhof 1a“ wurde das hochgiftige Natriumazid (NaN_3) appliziert (570 mg kg^{-1} Boden). Azidanionen wirken ähnlich wie Kohlenstoffmonoxid. N_3^- bindet sich irreversibel an die Hämgruppe der Cytochromoxidase. Dadurch wird der Sauerstofftransport unterbunden, und somit kann keine Energiegewinnung bei aeroben Organismen mehr stattfinden. Dies würde in der BaPS ein Erliegen der Nitrifikation und Respiration bedeuten.

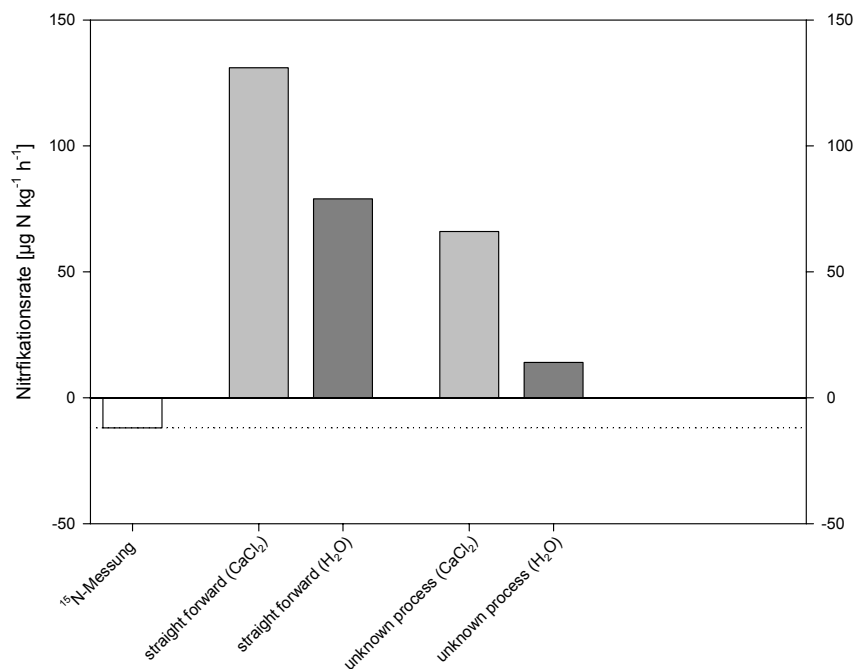


Abbildung 45: Bruttonitrifikationsraten des mit Natriumazid versetzten Bodens am Standort „Heidfeldhof 1a“, gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O .

Die GC-Messung ergab Lachgaskonzentrationen, die mindestens 100mal größer waren als bei den Referenzmessungen. Grund dürfte hierfür wahrscheinlich sein, dass Nitrat als alternativer Elektronenakzeptor zu Sauerstoff reduziert wurde. Energetisch ist es besser, neues Nitrat zu reduzieren als N_2O zu N_2 . Somit kam es zu einer Akkumulation von Lachgas. Jedoch wurde während des Experiments Sauerstoff verbraucht. Bei den Referenzmessungen sank im Headspace die Sauerstoffkonzentration durchschnittlich um $16,2 \pm 4,8 \mu\text{mol h}^{-1}$. Bei diesem Versuch fiel sie um $14,4 \mu\text{mol h}^{-1}$. Die CO_2 -Produktion lag bei den Referenzmessungen bei $3,1 \pm 0,7 \mu\text{mol h}^{-1}$ und der Druck fiel um $12,6 \pm 5,6 \mu\text{mol h}^{-1}$. Bei der Natriumazidzugabe lag der CO_2 -Anstieg bei $3,4 \mu\text{mol h}^{-1}$ und der Druckabfall bei $7,5 \mu\text{mol h}^{-1}$. Dies bedeutete, dass der Sauerstofftransport nicht zum Erliegen kam und die Respiration und Nitrifikation noch im Gange waren. Die Nitrifikationsraten beliefen sich mit der BaPS-Technik zwischen 14 und $131 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$. Mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode wurde eine negative Nitrifikationsrate gemessen ($-13 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$). Es gab somit keine gute Übereinstimmung der beiden Techniken zur Bestimmung der Bruttonitrifikationsraten (Abbildung 45). Dieses Experiment deutet auf Schwierigkeiten mit dem Homogenisieren von Natriumazid und ^{15}N -Nitrat hin.

$^{13}\text{CO}_2$ -Verdünnungsmethode

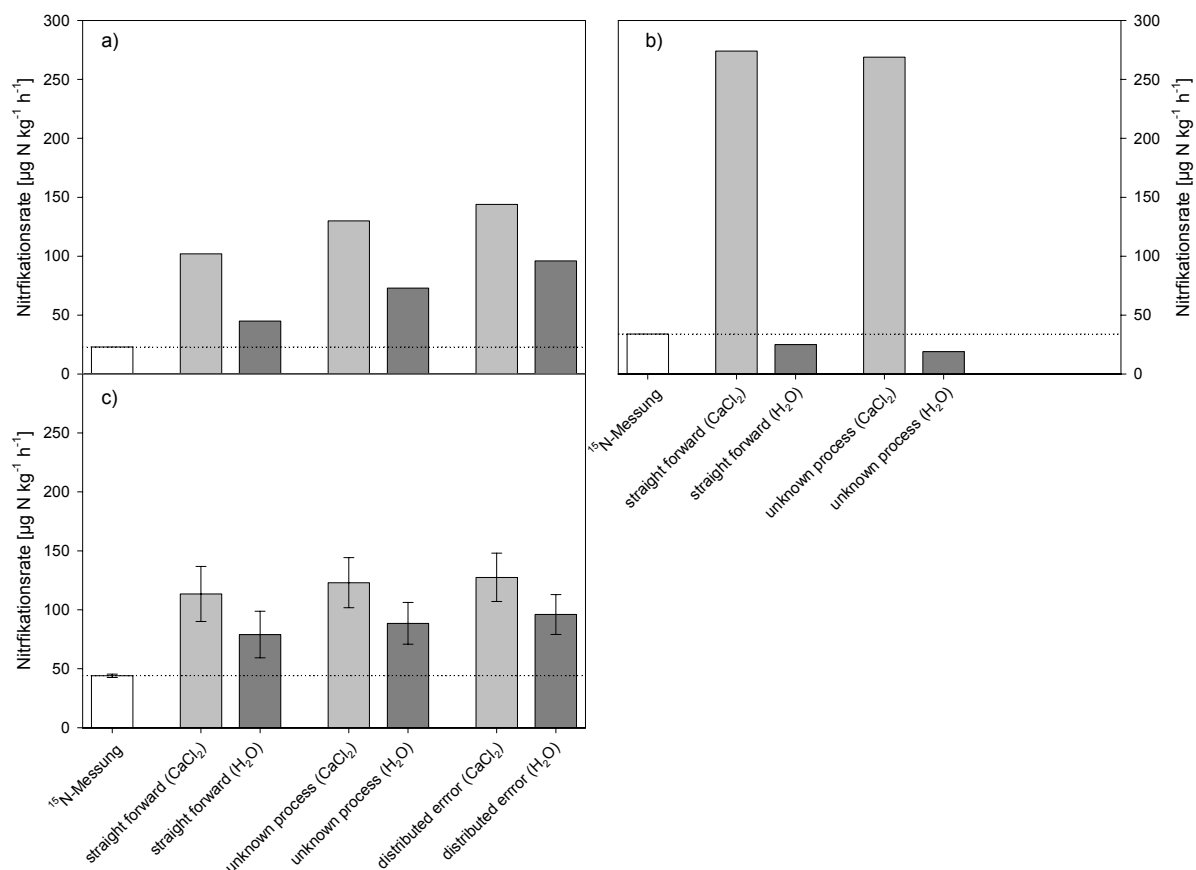


Abbildung 46: Bruttonitrifikationsraten des mit $^{13}\text{CO}_2$ gelabelten Bodens an den Standorten „Goldener Acker“ (a), „Heidfeldhof 1b“ (b) und „Heidfeldhof 1c“ (c), gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O .

Mit der $^{13}\text{CO}_2$ -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik kann man die CO_2 -Produktion durch die Respiration und die Denitrifikation auf der einen und den CO_2 -Verbrauch durch die autotrophe Nitrifikation und das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht (bei

Erhöhung des CO_2 -Partialdrucks) auf der anderen Seite bestimmen. Mit $^{13}\text{CO}_2$ wurde Boden „Goldener Acker“, (einfach) „Heidfeldhof 1b“ (einfach) und „Heidfeldhof 1c“ (zweifach) markiert. Der Vergleich zwischen der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik führte für die verschiedenen Böden zu unterschiedlichen Ergebnissen. Während beim Standort „Heidfeldhof 1b“ die Nitrifikationsraten gemessen mit der BaPS-Technik höher (pH in CaCl_2) oder niedriger (pH in H_2O) waren (Abbildung 46b), wurden bei den Böden vom „Goldenen Acker“ und „Heidfeldhof 1c“ generell höhere Raten als bei der ^{15}N -Messung gemessen (Abbildung 46a und c).

Der Vergleich mit den Referenzmessungen lieferte tendenziell eine gute Übereinstimmung (Abbildungen 47 bis 49). Dies würde bedeuten, dass das Markieren mit $^{13}\text{CO}_2$ keinen Einfluss auf die Nitrifikationsraten ausübte.

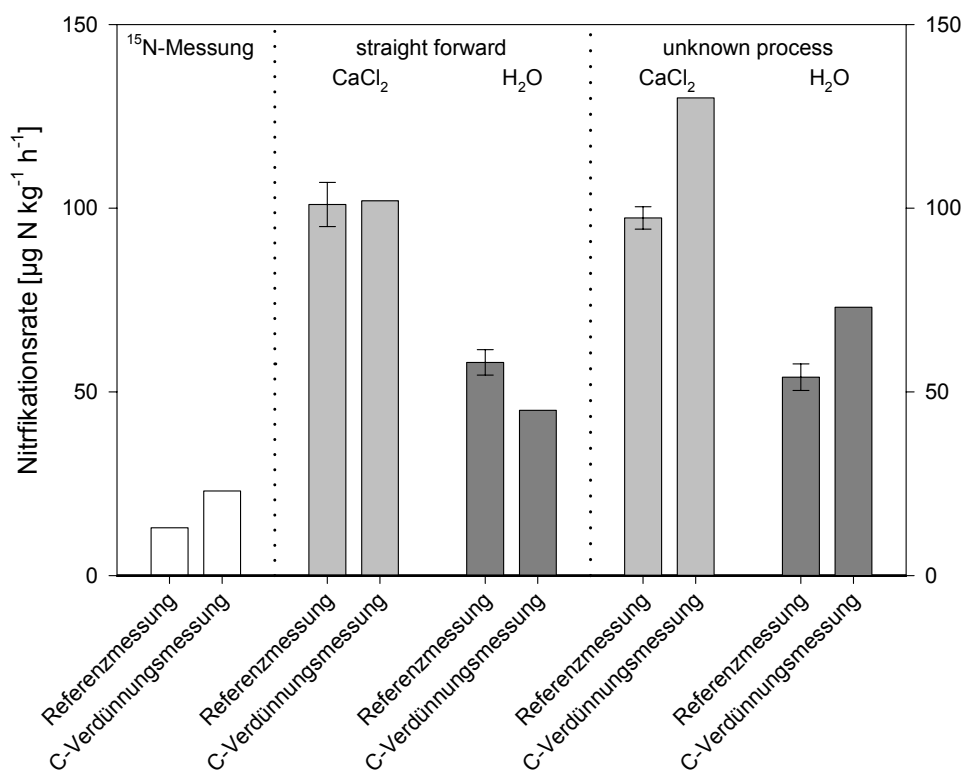


Abbildung 47: Vergleich der Bruttonitrifikationsraten zwischen der Referenzmessung und der $^{13}\text{CO}_2$ -Verdünnungsmethode am Standort „Goldener Acker“, gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O . Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung (Referenzmessung: ^{15}N -Messung: $n=1$; BaPS: $n=3$).

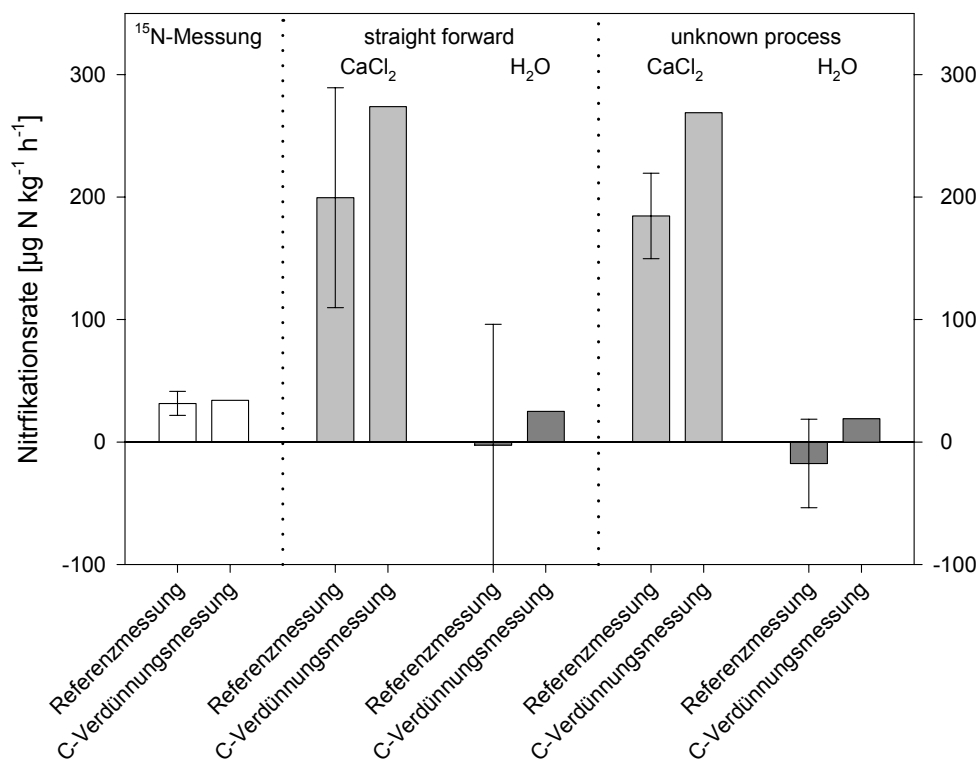


Abbildung 48: Vergleich der Bruttonitrifikationsraten zwischen der Referenzmessung und der ¹³CO₂-Verdünnungsmethode am Standort „Heidfeldhof 1b“, gemessen mit der ¹⁵N-Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl₂ und H₂O. Jeweils Mittelwerte ±Standardabweichung (Referenzmessung: n=8).

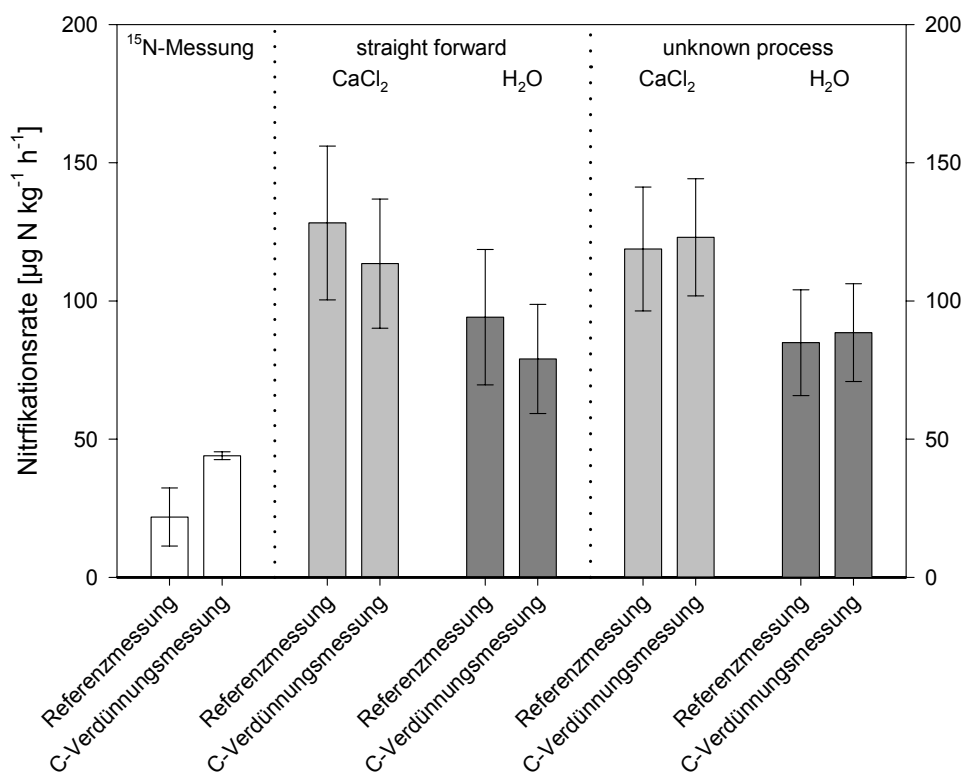


Abbildung 49: Vergleich der Bruttonitrifikationsraten zwischen der Referenzmessung und der ¹³CO₂-Verdünnungsmethode am Standort „Heidfeldhof 1c“, gemessen mit der ¹⁵N-Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl₂ und H₂O. Jeweils Mittelwerte ±Standardabweichung (Referenzmessung: ¹⁵N-Messung: n=5; BaPS: n=9; ¹³CO₂-Verdünnungsmethode: n=2).

Die Gegenüberstellung der Kohlenstoffflüsse gemessen mit $^{13}\text{CO}_2$ -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik erfolgten in Abbildung 50. Der „inflow“, bestehend aus dem Kohlenstoffdioxid der Respiration und Denitrifikation, erhielt ein positives Vorzeichen. Der „outflow“, bestehend aus dem CO_2 -Konsum der autotrophen Nitrifikanten und der Veränderung des im Wasser gelösten CO_2 , HCO_3^- und CO_3^{2-} , erhielt, da es dem Headspace entzogen wurde, ein negatives Vorzeichen. Das Quantifizieren der Flüsse brachte für die vier Messungen folgende Ergebnisse:

- Mit der BaPS-Technik war der „inflow“ größer als der „outflow“,
- Mit der $^{13}\text{CO}_2$ -Verdünnungsmethode war in drei von vier Fällen der „inflow“ kleiner als der „outflow“,
- der „inflow“ gemessen mit der $^{13}\text{CO}_2$ -Verdünnungsmethode war geringer als der „inflow“ gemessen mit der BaPS-Technik für pH-Werte in H_2O und CaCl_2 ,
- nur beim Standort Heidfeldhof 1c (2) war der „outflow“ der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 niedriger als der „outflow“ gemessen mit der $^{13}\text{CO}_2$ -Verdünnungsmethode,
- es müssen RQs $< 0,1$ gewählt werden, um identische Raten beim „inflow“ der BaPS-Technik wie mit der $^{13}\text{CO}_2$ -Verdünnungsmethode zu erhalten,
- die Ergebnisse der $^{13}\text{CO}_2$ -Verdünnungsmethode lagen deutlich näher bei der Berechnung mit der BaPS-Methode für pH-Werte in CaCl_2 und
- bei drei der vier Messungen lagen die beiden Methoden zur Quantifizierung der CO_2 -Flüsse für einen pH-Wert in CaCl_2 in derselben Größenordnung.

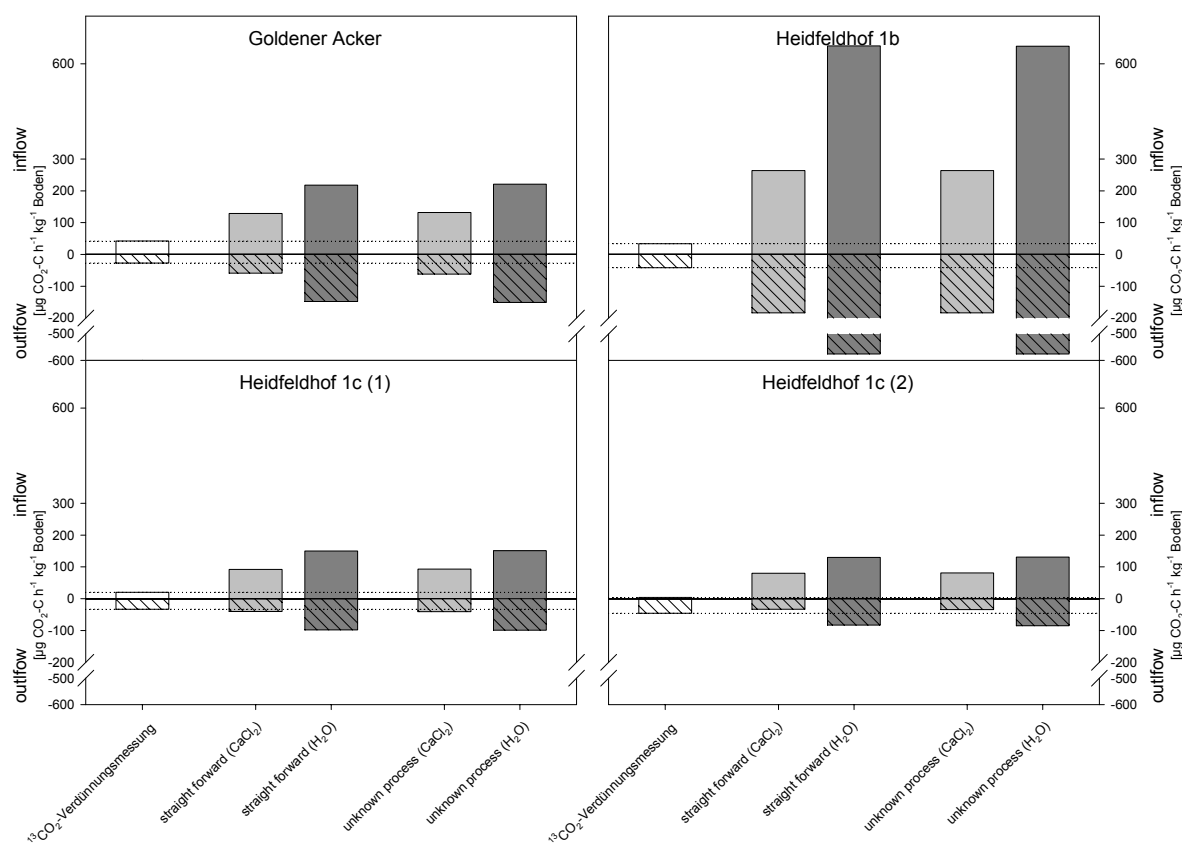


Abbildung 50: CO_2 -inflow und outflow gemessen mit der $^{13}\text{CO}_2$ -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik an den Standorten „Goldener Acker“, „Heidfeldhof 1b“ und „Heidfeldhof 1c“ für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O .

Vor dem Hintergrund dieser Vorversuche lässt sich die Hypothese aufstellen, dass die $^{13}\text{CO}_2$ -Verdünnungsmethode in Kombination mit der BaPS-Technik und der ^{15}N -Verdünnungsmethode eine Möglichkeit bietet die Kohlenstoff- und Stickstoffflüsse im Boden wesentlich exakter zu quantifizieren und die Prozesse besser zu verstehen.

4.2.3 Hauptversuche

Wie in Kapitel 4.1 - Sensitivitätsanalyse beschrieben, hat der RQ bei einem Verhältnis $\Delta\text{CO}_{2,\text{R}}/\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}} > 1$ einen Einfluss von über 25% auf die Nitrifikationsraten. Bei einem pH-Wert ab 6,6 besitzt $\Delta\text{CO}_{2,\text{R}}/\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}} > 0,4$ ein Gewicht von über 25%. Bei pH-Werten unter 6 muss das Verhältnis $\Delta\text{CO}_{2,\text{R}}/\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$ über 4,5 sein, um bei einer fehlerhaften Messung die Nitrifikationsraten um mehr als ein Viertel zu verändern. Bei einem $\Delta\text{CO}_{2,\text{Den}}/\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$ - Verhältnis $> 1,5$ übt α einen Einfluss auf die Nitrifikationsraten von über 25% aus. Die Verhältnisse von $\Delta\text{CO}_{2,\text{R}}/\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$ und $\Delta\text{CO}_{2,\text{Den}}/\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$ und die N_2O -Raten aus den Hauptversuchen wurden in Tabelle 7 zusammengefasst. Aus der Tabelle 7 ist zu ersehen, dass die exakte Bestimmung von α (Verhältnis $\Delta\text{CO}_{2,\text{Den}}$ zu $\Delta\text{N}_x\text{O}_y$) in einem Großteil der Experimente vernachlässigbar war; nur bei Versuchen mit geringen Nitrifikationsraten war es relevant. Der exakte RQ war bei den Böden nach DCD-Applikation beim pH(CaCl_2) weniger wichtig. Dasselbe gilt für die chinesischen Böden nach der Berechnungsmethode „unknown process“ und „distributed error“ für den pH(CaCl_2) zu. Die genaue Bestimmung des pHs war bei allen Standorten unerlässlich und beeinflusst bei den Hauptversuchen die Berechnung der Nitrifikationsraten. Ergab sich ein hohes $\Delta\text{CO}_{2,\text{R}}/\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$ -Verhältnis, bedeutete dies niedrige Nitrifikationsraten (z.B. bei DCD-Applikation und pH in H_2O). Bei den Lachgasbestimmungen bestätigen sich die Ergebnisse aus den Referenzmessungen und Vorversuchen.

Tabelle 7: :Verhältnisse von CO₂-Produktion aus der Respiration zu O₂-Verbrauch aus der Nitrifikation ($\Delta\text{CO}_{2,\text{R}}/\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$); CO₂-Produktion aus der Denitrifikation zu O₂-Verbrauch aus der Nitrifikation ($\Delta\text{CO}_{2,\text{Den}}/\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$) und N₂O-Messungen bei den Hauptversuchen. Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung.

	$\Delta\text{CO}_{2,\text{R}}/\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$						$\Delta\text{CO}_{2,\text{Den}}/\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$		N ₂ O-Messung	
	straight forward	pH(CaCl ₂)	distributed error	straight forward	pH(H ₂ O)	distributed error	straight forward		GC	BaPS*
		unknown process			unknown process		pH(CaCl ₂)	pH(H ₂ O)		
feldfrischer Boden Dong Bei Wang 1b	3,3 \pm 2,4	0,9 \pm 0,4	0,3 \pm 0,3	-2,2 \pm 19,7	-1,0 \pm 10,1	0,9 \pm 0,8	-1,3 \pm 0,9	-1,0 \pm 5,6	n.b	-0,7 \pm 0,3
feldfrischer Boden Rastatt	1,9 \pm 10,9	13,5 \pm 13,2	3,9 \pm 0,9	5,1 \pm 16,1	20,4 \pm 23,1	4,3 \pm 0,9	0,4 \pm 1,8	0,0 \pm 2,3	n.b	-0,7 \pm 0,3
DCD-Applikation 11 mg kg ⁻¹	0,7 \pm 0,2	0,7 \pm 0,2	0,6 \pm 0,1	-8,5 \pm 9,9	-161 \pm 312	28,1 \pm 37,4	0,0 \pm 0,1	0,2 \pm 0,5	0,0015 \pm 0,0011	-0,1 \pm 0,2
DCD-Applikation 110 mg kg ⁻¹	0,8 \pm 0,2	0,6 \pm 0,1	0,6 \pm 0,1	-19,3 \pm 22,4	100 \pm 203	8,7 \pm 4,6	-0,1 \pm 0,1	1,5 \pm 1,8	0,0006 \pm 0,0004	-0,1 \pm 0,3
NH ₄ ⁺ -Düngung	-16,8 \pm 5,6	2,5 \pm 0,2	1,5 \pm 0,1	-12,7 \pm 3,3	2,8 \pm 0,3	1,6 \pm 0,1	5,9 \pm 2,0	4,4 \pm 1,1	0,0025 \pm 0,0002	-1,2 \pm 0,2
33% WFPS Dong Bei Wang 1b	5,4 \pm 5,1	1,0 \pm 0,0	0,4 \pm 0,2	-5,3 \pm 1,6	275 \pm 497	1,3 \pm 1,0	-2,2 \pm 2,6	1,1 \pm 0,1	n.b	-0,9 \pm 0,5
41% WFPS Dong Bei Wang 1b	-2,4 \pm 22,7	1,9 \pm 0,5	0,5 \pm 0,1	-2,7 \pm 0,4	-4,3 \pm 1,0	2,0 \pm 0,9	0,7 \pm 7,7	0,5 \pm 0,1	n.b	-0,9 \pm 0,2
56% WFPS Dong Bei Wang 1b	12,2 \pm 10,8	1,8 \pm 0,2	0,4 \pm 0,1	-2,7 \pm 0,2	-3,9 \pm 0,4	1,5 \pm 0,9	-3,8 \pm 3,7	0,4 \pm 0,1	n.b	-1,0 \pm 0,2
71% WFPS Dong Bei Wang 1b	-2,7 \pm 0,7	-2,2 \pm 0,5	-	-1,3 \pm 0,1	-1,3 \pm 0,1	-	-0,5 \pm 0,3	-0,1 \pm 0,1	n.b	0,4 \pm 0,2

*mit straight forward berechnet

Fortsetzung Tabelle 7

	$\Delta\text{CO}_{2,R}/-\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$						$\Delta\text{CO}_{2,\text{Den}}/-\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$		N ₂ O-Messung	
	straight forward	pH(CaCl ₂) unknown process	distributed error	straight forward	pH(H ₂ O) unknown process	distributed error	straight forward		GC	BaPS*
							pH(CaCl ₂)	pH(H ₂ O)		
22% WFPS 12°C Dong Bei Wang 1a	0,5 ± 0,2	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,9 ± 0,5	0,5 ± 0,2	0,3 ± 0,2	-0,2 ± 0,1	-0,2 ± 0,2	n.b	-0,2 ± 0,2
22% WFPS 15°C Dong Bei Wang 1a	1,0 ± 1,2	0,4 ± 0,1	0,2 ± 0,1	26,4 ± 50,7	1,1 ± 0,3	0,5 ± 0,3	-0,4 ± 0,8	-11,0 ± 21,8	n.b	-0,2 ± 0,5
22% WFPS 21,6°C Dong Bei Wang 1a	1,1 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,4 ± 0,1	3,6 ± 0,5	1,8 ± 0,4	0,9 ± 0,3	-0,3 ± 0,1	-0,7 ± 0,2	n.b	-0,9 ± 0,2
34% WFPS 12°C Dong Bei Wang 1a	1,1 ± 0,6	0,5 ± 0,1	0,2 ± 0,2	7,3 ± 8,2	1,7 ± 0,9	0,6 ± 0,9	-0,4 ± 0,4	-2,2 ± 3,2	n.b	-0,6 ± 0,5
34% WFPS 17°C Dong Bei Wang 1a	0,9 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,3 ± 0,1	3,4 ± 0,1	2,0 ± 0,5	0,9 ± 0,6	-0,2 ± 0,1	-0,5 ± 0,2	n.b	-0,7 ± 0,3
34% WFPS 21,6°C Dong Bei Wang 1a	2,2 ± 0,2	1,1 ± 0,1	0,6 ± 0,0	-7,5 ± 2,0	253 ± 455	2,2 ± 0,3	-0,6 ± 0,1	1,2 ± 0,3	n.b	-1,4 ± 0,1
50% WFPS 12°C Dong Bei Wang 1a	2,4 ± 1,1	0,5 ± 0,1	-0,1 ± 0,1	136 ± 233	2,0 ± 0,6	-0,3 ± 0,1	-1,4 ± 0,7	-44,5 ± 76,5	n.b	-1,6 ± 0,2
50% WFPS 15°C Dong Bei Wang 1a	1,9 ± 0,5	0,7 ± 0,2	0,1 ± 0,1	-2,1 ± 9,8	9,4 ± 8,6	0,3 ± 0,2	-0,7 ± 0,1	0,3 ± 2,5	n.b	-1,7 ± 0,2
50% WFPS 21,6°C Dong Bei Wang 1a	3,9 ± 1,2	1,4 ± 0,2	0,5 ± 0,1	-3,6 ± 0,5	-7,1 ± 1,7	1,7 ± 0,4	-1,1 ± 0,4	0,6 ± 0,1	n.b	-2,5 ± 0,2

*mit straight forward berechnet

Säurefalle mit Boden

Auf alkalischen Böden besteht bei Ausbringung von Düngern, die zu Ammonium mineralisiert werden, die Gefahr der Ammoniak-Volatilization. In der BaPS-Inkubationskammer führt die NH_3 -Volatilization zu falsch ausgelegten erhöhten Denitrifikationsraten. In der Luft sind geringe Konzentrationen an Ammoniak schwierig zu bestimmen (Hillebrand, 2008; Pacholski, 2003; Roelcke, 1994). Einfacher ist es hingegen NH_3 aus der Luft zu entfernen. Im Vorversuch „Säurefalle ohne Boden“ (Kapitel 4.2.2) konnte gezeigt werden, dass mit einer Säurefalle dem Headspace Ammoniak entzogen werden kann. In diesem Experiment des Hauptversuches wurde mit Boden aus „Dong Bei Wang 2004“ vom Plot „farmer’s practise“ gearbeitet. Es wurden jeweils acht Wiederholungen mit und ohne Säurefalle durchgeführt. In der Abbildung 51 werden die Ergebnisse der Denitrifikationsraten der beiden Ansätze dargestellt. Die Denitrifikationsraten betragen bei der Versuchsreihe ohne Säurefalle $61 \pm 25 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$, bei der mit Säurefalle $6 \pm 11 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$. Da in gut durchlüfteten Böden eine geringe Denitrifikation zu erwarten ist, liegt die Vermutung nahe, dass die Raten ohne Säurefalle durch Ammoniak-Volatilization erhöht waren. Mit Hilfe der Phosphorsäure gelang es, die Denitrifikationsraten gegen Null tendieren zu lassen. Der Vorversuch „Säurefalle ohne Boden“ und der Hauptversuch „Säurefalle mit Boden“ legen den Schluss nahe, dass NH_3 -Volatilization keinen störenden Einfluss auf die Denitrifikationsraten hat. Dies ist aber nur der Fall, wenn in der BaPS mit einer Säurefalle gearbeitet wird. Andernfalls ist eine Verringerung der Nitrifikation durch Entzug von Ammoniak ist nicht auszuschließen. Was jedoch schwierig ist zu quantifizieren, da im Feld auch mit NH_3 -Verlusten zu rechnen ist.

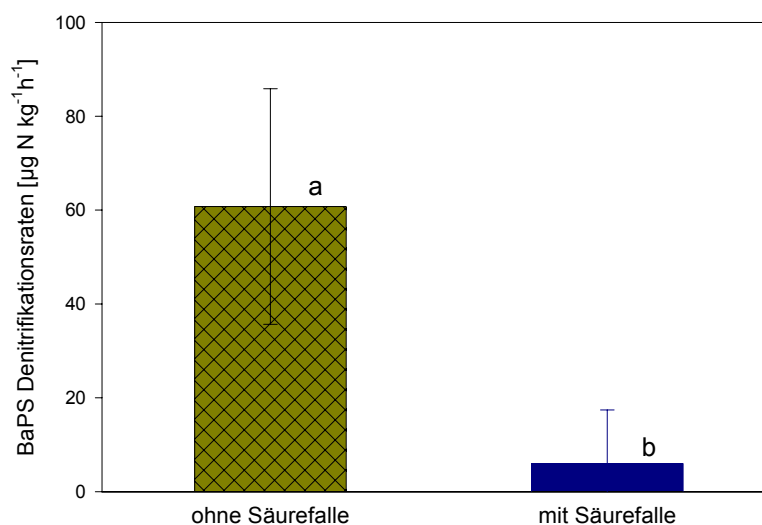


Abbildung 51: Gemessene Denitrifikationsraten mit der BaPS ohne bzw. mit Säurefalle am Standort „Dong Bei Wang 2004“. Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung ($n=8$). Unterschiedliche Buchstaben: Unterschiedlicher Mittelwert.

Bruttonitrifikationsraten des feldfrischen Bodens

Bei „Dong Bei Wang 1b“ und „Rastatt“ wurden unmittelbar nach dem Sieben des Bodens BaPS-Messungen durchgeführt. Es wurde auf Einbringen von $^{15}\text{N-KNO}_3$ verzichtet. Die Nitrifikationsraten lagen bei „Dong Bei Wang 1b“ zwischen -14 ± 26 und $114 \pm 36 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ (Abbildung 52a) und bei „Rastatt“ zwischen -33 ± 37 und $38 \pm 8 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ (Abbildung 52b). Bei den jeweiligen Berechnungswegen machte es keinen signifikanten Unterschied, ob die Nitrifikationsraten mittels $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ oder $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ bestimmt wurden. An beiden Stand-

orten wies „distributed error“ deutlich höhere Nitrifikationsraten als „straight forward“ auf. Der Grund dafür liegt in den gemessenen negativen Denitrifikationsraten.

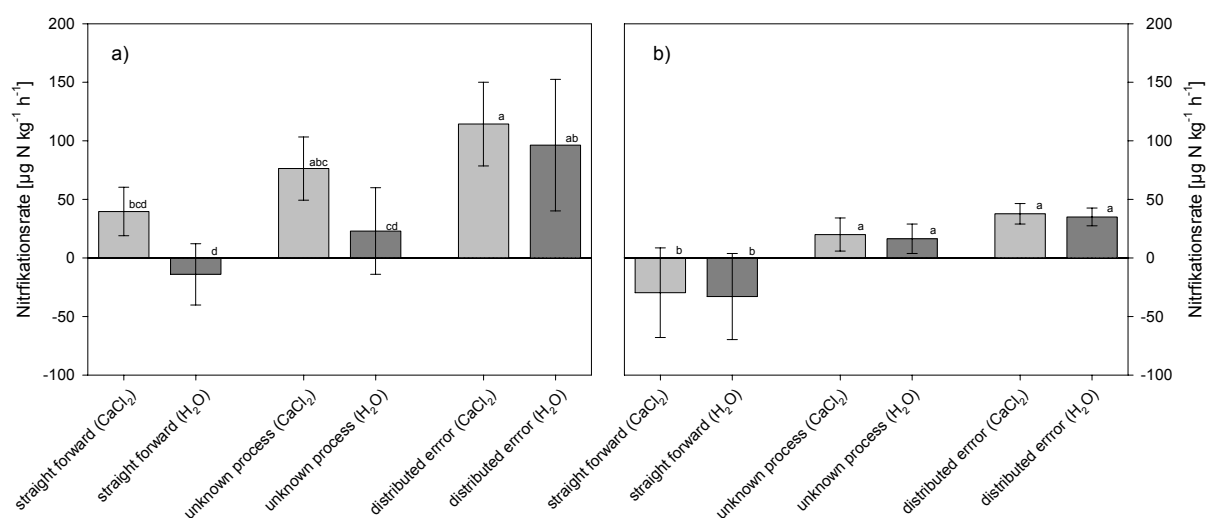


Abbildung 52: Bruttonitrifikationsraten des feldfrischen Bodens an den Standorten „Dong Bei Wang 1b“ (a) und „Rastatt“ (b), gemessen mit der BaPS-Methode für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O . Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung ($n=3$). Unterschiedliche Buchstaben: Unterschiedlicher Mittelwert ($P < 0,05$, ANOVA + Post Hoc LSD).

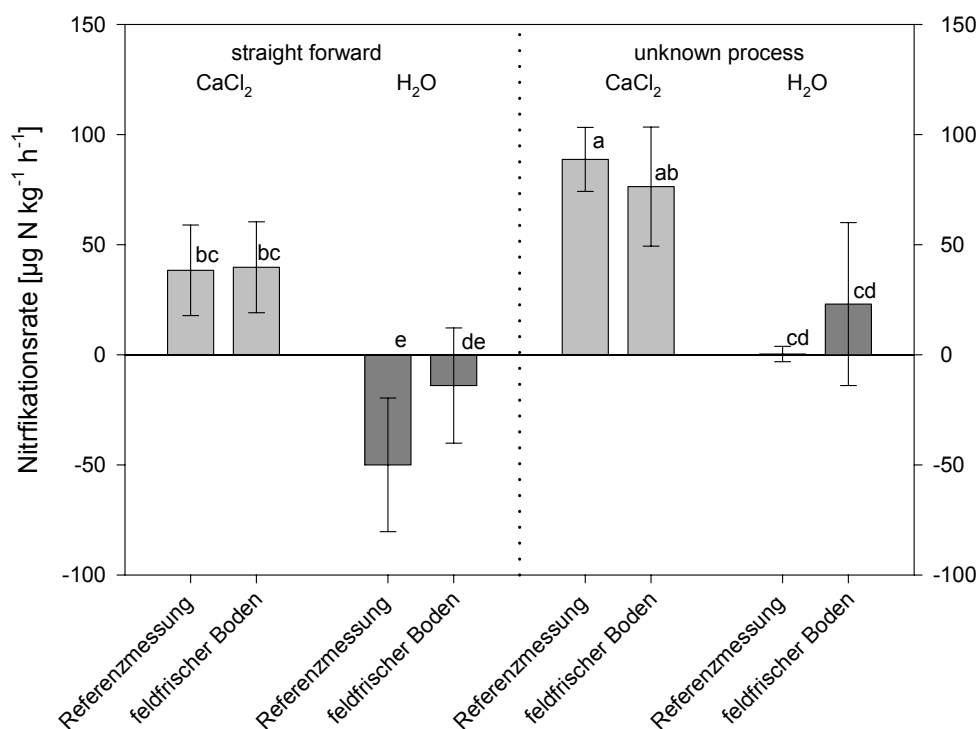


Abbildung 53: Vergleich der Bruttonitrifikationsraten zwischen der Referenzmessung und feldfrischem Boden am Standort „Dong Bei Wang 1b“, gemessen mit der BaPS-Methode für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O . Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung ($n=3$). Unterschiedliche Buchstaben: Unterschiedlicher Mittelwert ($P < 0,05$, ANOVA + Post Hoc LSD).

Der Vergleich mit den Referenzmessungen führte zu keinen signifikanten Unterschieden (Abbildung 53 und 54). Dies bedeutete, dass weder für den Standort „Rastatt“ noch für „Dong Bei Wang 1b“ das Einfrieren, Auftauen und drei bis fünf Tage Lagern im Kühlschrank eine Auswirkung auf die Nitrifikationsraten hatte, die mit der BaPS-Technik gemessen wurden. Der Boden aus „Rastatt“ und aus „Dong Bei Wang“ war in vielen Eigenschaften unterschiedlich (Kapitel 3.1 Charakterisierung der Untersuchungsgebiete). Die Vermutung liegt daher nahe, dass dies auf die Standorte Goldener Acker und Heidfeldhof übertragbar war. Im Vorversuch „Bruttonitrifikationsraten des ungestörten Bodens“ war die Tendenz erkennbar, dass die BaPS-Technik niedrigere Raten bei gesiebten, eingefrorenen und wieder aufgetauten Proben im Vergleich zu ungestörten Bodenproben aufwies. Dies würde bedeuten, dass lediglich das Sieben einen Effekt auf die Nitrifikationsraten hätte. Durch das Sieben werden das Gefüge, die Tortuosität und vieles mehr verändert. Dies scheint die Bruttonitrifikationsraten wesentlich stärker zu beeinflussen als den gesiebten Boden einzufrieren und aufzutauen. Zu diesem Thema gab es keine Publikationen mit der BaPS-Technik, ebenso wenig bei der Bestimmung mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode über einen Effekt des Siebens.

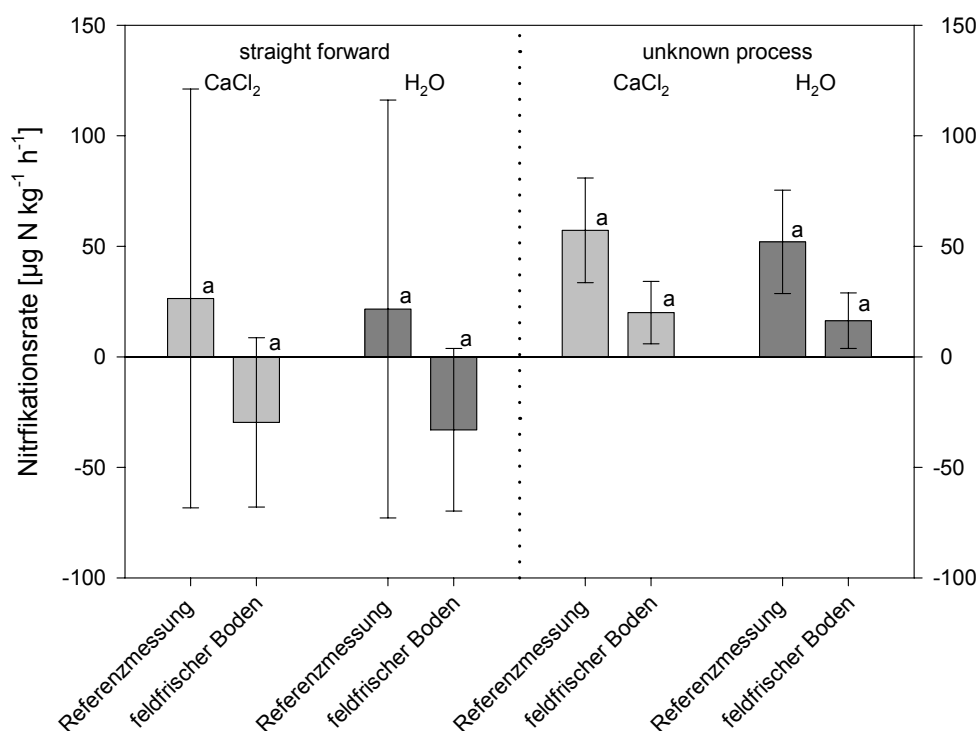


Abbildung 54: Vergleich der Bruttonitrifikationsraten zwischen der Referenzmessung und feldfrischem Boden am Standort „Rastatt“, gemessen mit der BaPS-Methode für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O . Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung (Referenzmessung: $n=5$; feldfrischer Boden: $n=3$). Unterschiedliche Buchstaben: Unterschiedlicher Mittelwert ($P<0,05$, ANOVA + Post Hoc Tamhane).

Bruttonitrifikationsraten nach DCD-Applikation

Der Hemmstoff wurde bei „Heidfeldhof 1b“ dem Boden in zwei unterschiedlichen Konzentrationen zugesetzt. Die Nitrifikationsraten lagen bei einer DCD-Zugabe von 11 mg kg^{-1} Boden zwischen -8 ± 48 und $216 \pm 30 \text{ µg N kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (Abbildung 55a), bzw. bei einer Applikation von 110 mg kg^{-1} Boden zwischen 2 ± 31 und $159 \pm 35 \text{ µg N kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (Abbildung 55b). Die Nitrifikationsraten der ^{15}N -Verdünnungsmethode lagen zwischen den Raten, die mit der BaPS-Technik berechnet wurden. Zwischen der ^{15}N -Messung und der BaPS-Technik wurden keine signifikant unterschiedlichen Mittelwerte festgestellt, sofern mit einem $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ be-

rechnet wurde. Bei „Heidfeldhof 1b“ wurde bei den Referenzmessungen der starke Einfluss des pH-Wertes auf die Nitrifikationsraten gezeigt. Dies bestätigte sich auch nach Applikation des Nitrifikationsinhibitors DCD.

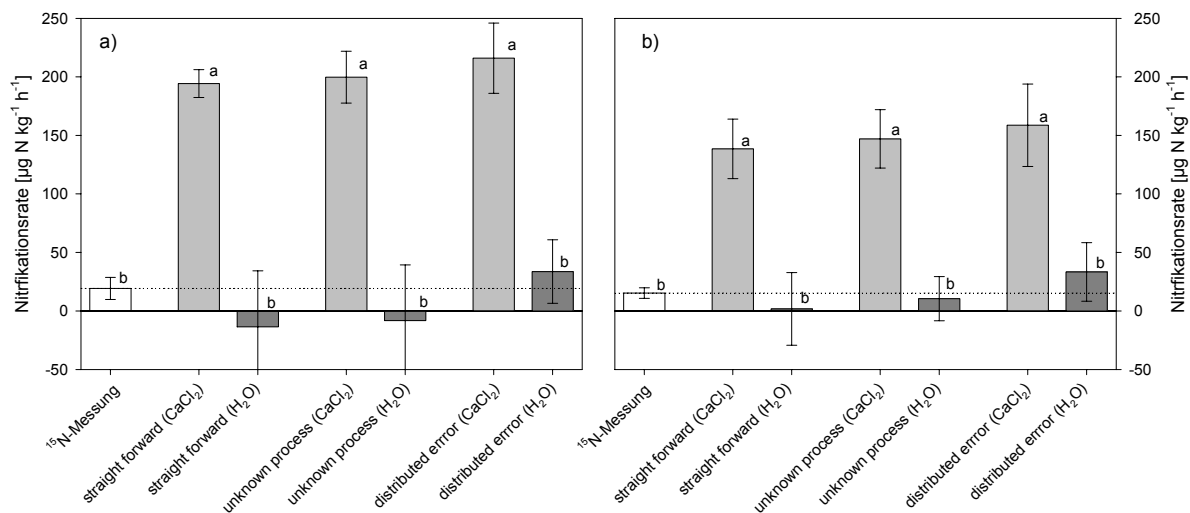


Abbildung 55: Bruttonitrifikationsraten bei DCD-Applikation a) 11 mg kg⁻¹ Boden; b) 110 mg kg⁻¹ Boden am Standort „Heidfeldhof 1b“, gemessen mit der ¹⁵N-Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl₂ und H₂O. Jeweils Mittelwerte ±Standardabweichung (n=4). Unterschiedliche Buchstaben: Unterschiedlicher Mittelwert (P<0,05, ANOVA + Post Hoc LSD).

Der Vergleich zwischen den Referenzmessungen und den beiden Konzentrationen führte für die unterschiedlichen Berechnungswege und Techniken lediglich zu einer signifikanten Reduzierung der Nitrifikationsraten bei der ¹⁵N-Messung (Abbildung 56). Dabei wurden 40 (11 mg DCD kg⁻¹ Boden) bzw. 50% (110 mg DCD kg⁻¹ Boden) niedrigere Raten im Vergleich zur Referenzmessung bestimmt. Bei der Berechnung mit der BaPS-Methode ergab sich für einen pH(CaCl₂) eine 30% („straight forward“) bzw. 20% („unknown process“) verminderte Nitrifikationsrate zwischen der Referenzmessung und der Zugabe von 110 mg DCD kg⁻¹ Boden. Jedoch unterschieden sich die geringeren Nitrifikationsraten nicht signifikant im Vergleich zu den Referenzmessungen.

Es ist nicht wahrscheinlich, dass der Hemmstoff sich vollständig vor Beginn der Messung abbaut, da eine signifikante Reduzierung der Nitrifikationsrate bei der ¹⁵N-Verdünnungsmethode festgestellt wurde. Während der Messung war die Veränderung der Sauerstoffabnahme und CO₂-Zunahme konstant. Dies sprach gegen einen Abbau während der Messung (Vergleich Kapitel 4.2.2 Bruttonitrifikationsraten nach Applikation von Nitrifikationsinhibitoren). Als mögliche Erklärung bietet sich an, dass entweder die Homogenisierung des Nitrifikationsinhibitors weniger erfolgreich als die des ¹⁵N-Nitrats oder ein Teil der Mikroorganismen resistent gegen den Hemmstoff war. Archaeen sind wie einige Bakterien in der Lage zu nitrifizieren. Leininger et al., 2006 fanden heraus, dass in sechs untersuchten landwirtschaftlichen Böden in Deutschland Archaeen weitaus häufiger vorkamen als die nitrifizierenden Bakterien. Ihr Anteil an der Gesamtnitrifikation ist jedoch ungeklärt. Bei den Archaeen könnte es sich eventuell um die gegenüber DCD resistente Mikroorganismen handeln.

Ein weiteres Ziel dieses Versuches, den RQ des Bodens durch Ausschalten der Nitrifikation zu ermitteln, stellte sich als nicht durchführbar heraus. Der Grund lag darin, dass der pH-Wert bei „Heidfeldhof 1b“ einen zu großen Einfluss auf die Nitrifikationsraten hatte. Bei einem pH(H₂O) sah es so aus, als sei die Nitrifikation durch den Inhibitor ausgeschaltet wor-

den. Somit läge ein RQ von 1 im Boden vor. Bei dem pH(CaCl₂) hätte der RQ kleiner 0,5 sein müssen, um Nitrifikationsraten von Null zu erhalten.

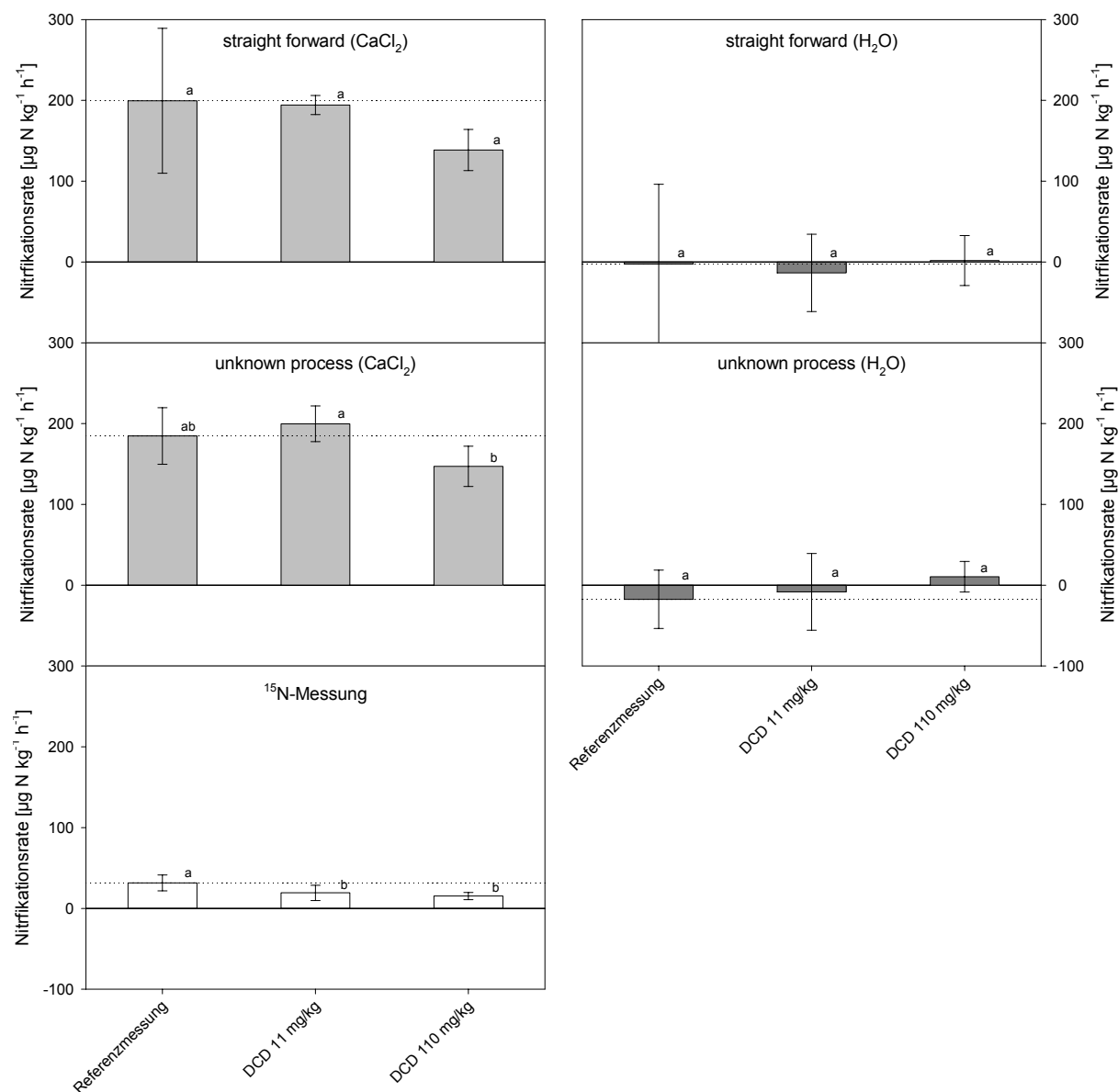


Abbildung 56: Vergleich der Bruttonitrifikationsraten zwischen der Referenzmessung und DCD-Applikation am Standort „Heidfeldhof 1b“, gemessen mit der ¹⁵N-Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl₂ und H₂O. Jeweils Mittelwerte ±Standardabweichung (Referenzmessung: n=8; DCD-Applikation: n=4). Unterschiedliche Buchstaben: Unterschiedlicher Mittelwert (P<0,05, ANOVA + Post Hoc LSD).

DCD ist einer der meist verwendeten Nitrifikationshemmstoffe (Environment Waikato Technical Report, 2004). Er blockiert die Oxidation von Ammonium zu Nitrat. Amberger, 1986 fand heraus, dass dies über eine Dauer von eins bis drei Monaten der Fall sein soll. Bei Rajbanshi et al., 1992 wurde bei 20°C und Konzentrationen von 16,7 und 33,3 mg kg⁻¹ Boden eine Halbwertszeit von 18,5 bzw. 22,2 Tagen festgestellt. Der Boden wurde von einem Grasstandort in Gießen entnommen. Als üblich eingesetzte Konzentration an DCD gilt nach Germann-Bauer und Amberger, 1989 ca. 15 kg ha⁻¹. Dies entspräche bei einer Tiefe von 30 cm (Pflugtiefe) und einer Lagerungsdichte von 1,3 g cm⁻³ ca. 4 mg kg⁻¹ Boden. Somit war

die eingesetzte Konzentration im Versuch dreimal bzw. 30-mal höher. Guiraud und Marol, 1992 fanden heraus, dass DCD bei höheren Temperaturen weniger effizient ist. Sie brachten in einem Laborexperiment Ammonium und DCD (15 mg kg^{-1} Boden) auf einen Ackerboden. Unter 15°C konnten sie eine Inhibierung von über 80% über mehrere Wochen erreichen. Als Grundlage diente die Änderung der NH_4^+ -Konzentration. Irigoyen et al., 2003 applizierten in einem Laborexperiment Ammoniumdünger und $2,7 \text{ DCD mg kg}^{-1}$ Boden. Dabei stellten sie bei 10°C keine Veränderung der Ammoniumkonzentration über 105 Tage und bei 15°C eine Halbwertszeit von NH_4^+ von 18 Tagen fest. Auch in einem Laborexperiment verwendeten Hatch et al., 2005 DCD (ca. 1 mg kg^{-1} Boden) in Kombination mit Gülle. Dabei erreichten sie eine Nitrifikationshemmung von 100% über 36 Tage (zwölfstündiger Wechsel von 10 und 20°C). Macadam et al., 2003 gelang dies im Freiland in Spanien bei Ausbringung eines Düngers und 25 kg ha^{-1} (ca. 6 mg kg^{-1} Boden). Sie fanden nach einer Woche keine Änderung der Ammoniumkonzentration.

Die Berechnung der prozentualen Inhibition über die Änderung der Ammoniumkonzentration ergaben sowohl für 11 als auch für 110 mg kg^{-1} Boden eine vollständige Unterdrückung. Bei beiden DCD-Applikationen waren die NH_4^+ -Konzentrationen nach Beendigung des Experiments keine niedrigeren als zu Beginn (Abbildung 57). Jedoch zeigen die Bruttonitrifikationsraten, dass keine 100%ige Inhibition vorlag und somit die prozentuale Änderung der Ammoniumkonzentration wenig aussagekräftig ist. Die NH_4^+ -Konzentration muss nicht sinken auch wenn nitrifiziert wird (Nachlieferung durch N-Mineralisation). Die Messung der Konzentrationsänderung ist keine adequate Methode zur Bestimmung der Inhibitionsleistung.

Nur Breuer et al., 2002 verwendeten einen Nitrifikationsinhibitor in Kombination mit der BaPS-Technik. Es gelangen ihnen mit Nitrapyrin und Acetylen bei 20°C die Nitrifikationsraten um 40% zu reduzieren. Allerdings sind die beiden Stoffe nicht optimal bei einer Methode sind, die die Änderung der Gaskonzentration misst, da Nitrapyrin einen hohen Dampfdruck und Acetylen gasförmig ist.

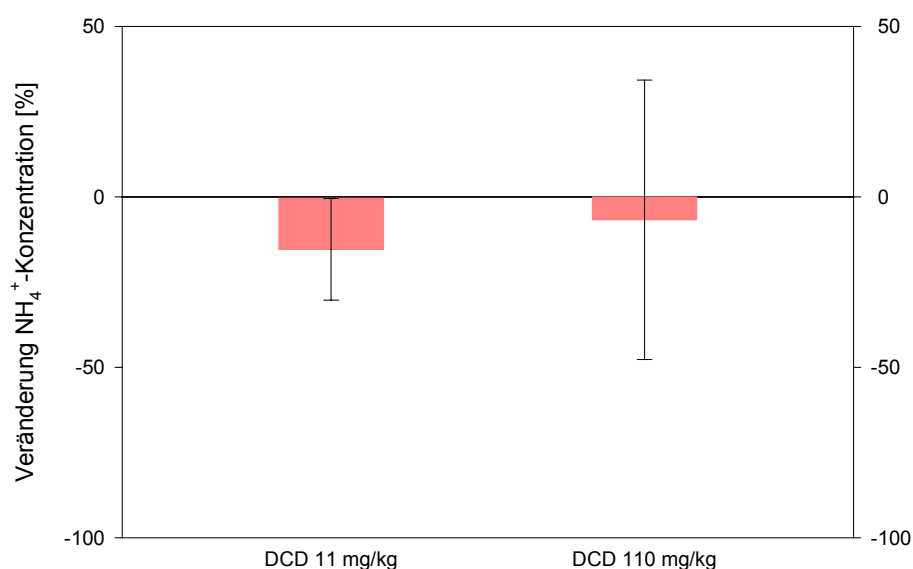


Abbildung 57: Prozentuale Veränderung der t_0 -Ammoniumkonzentration zu t_1 -Ammoniumkonzentration bei DCD-Applikation am Standorten „Heidfeldhof 1b“.

Bruttonitrifikationsraten nach Ammoniumdüngung

Durch die Düngung des Bodens „Rastatt“ mit Ammonium wurden Nitrifikationsraten zwischen -18 ± 8 und $81 \pm 7 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ (Abbildung 58) gemessen. Die höchsten Raten wurden bei „distributed error“, die niedrigsten bei „straight forward“ berechnet. Die Berechnungswege „distributed error“ und „straight forward“ ergaben signifikante Unterschiede der Nitrifikationsraten zur ^{15}N -Verdünnungsmethode. Eine Übereinstimmung der Mittelwerte fand sich bei „unknown process“ und der ^{15}N -Messung. Mit den gaschromatographischen Messungen wurden dreifach erhöhte Lachgasraten in der Düngewariante zu den Referenzmessungen festgestellt (Tabelle 7).

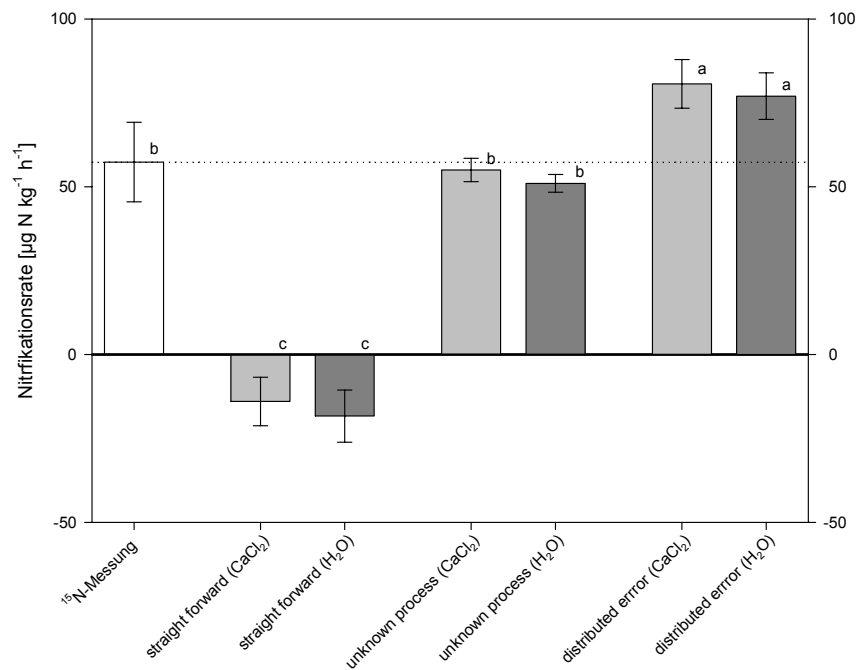


Abbildung 58: Bruttonitrifikationsraten bei Düngung des Bodens (48 mg N kg^{-1} Boden) am Standort „Rastatt“, gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O . Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung ($n=3$). Unterschiedliche Buchstaben: Unterschiedlicher Mittelwert ($P < 0,05$, ANOVA + Post Hoc LSD).

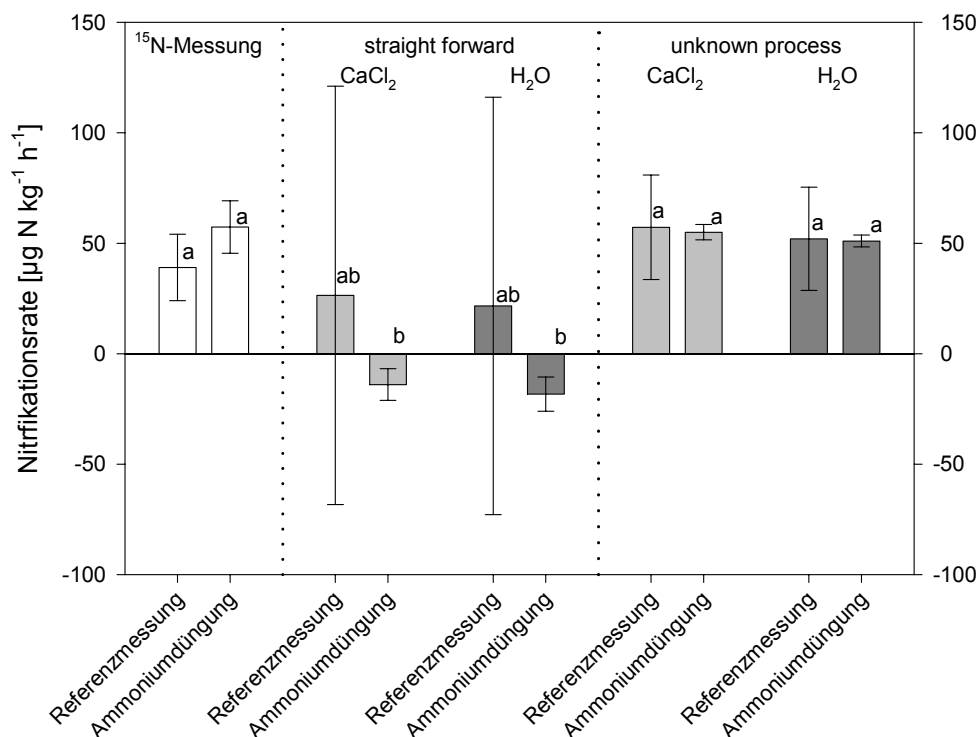


Abbildung 59: Vergleich der Bruttonitrifikationsraten zwischen der Referenzmessung und Düngung des Bodens (48 mg N kg^{-1} Boden) am Standort „Rastatt“, gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O . Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung (Referenzmessung: ^{15}N -Messung: $n=4$; BaPS: $n=5$; Düngung des Bodens $n=3$). Unterschiedliche Buchstaben: Unterschiedlicher Mittelwert ($P < 0,05$, ANOVA + Post Hoc Tamhane).

In den Vorversuchen wurde bei „Heidfeldhof 1a“ und „Heidfeldhof 1b“ eine deutlich erhöhte Nitrifikationsrate im Vergleich zu den Referenzmessungen bestimmt. Dieses Ergebnis konnte jedoch für den Standort „Rastatt“ nicht bestätigt werden. Der Vergleich zwischen den Referenzmessungen führte zu keinen signifikant höheren Nitrifikationsraten durch die Düngung mit Ammonium (Abbildung 59). Dieses Ergebnis wurde sowohl mit der BaPS-Technik für pH-Werte in Wasser und Calciumchlorid als auch mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode gefunden. Bei den Referenzmessungen wurden Ammoniumkonzentrationen von 2 mg kg^{-1} Boden mit dem Continuous-Flow-Analyzer gemessen. Somit war eine unmittelbar vorangegangene Düngung durch den Landwirt auszuschließen. Fehlende Wiederholungen bei den Vorversuchen könnten den Unterschied zu dem Hauptversuch erklären. Jedoch bestimmten Zaman et al., 1999 in Neuseeland in einem Feldexperiment bei einer Ammoniumapplikation von 200 kg N ha^{-1} signifikante höhere Bruttonitrifikationsraten (^{15}N -Verdünnungsmethode; $70\text{-}110 \text{ µg N kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$) in den ersten acht Tagen im Vergleich zu einer ungedüngten Variante ($20\text{-}30 \text{ µg N kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Die Bodenart war ein sandiger Lehm und der pH-Wert betrug 5,3. Der Sandanteil des Bodens in „Rastatt“ war wesentlich höher als der Sandanteil Heidfeldhof und dem Boden in Neuseeland.

Einfluss von unterschiedlichem WFPS auf die Bruttonitrifikationsraten

Es wurden bei einem gefüllten Porenwasserraum (WFPS) von 33% (entspricht 13,7% WG grav.) Nitrifikationsraten zwischen 0 ± 3 und $138 \pm 44 \text{ µg N kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ gemessen. Bei einem WFPS von 41% (entspricht 17,4% WG grav.) lagen sie zwischen -111 ± 33 und $125 \pm 18 \text{ µg N kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$, bei 56% WFPS (entspricht 22% WG grav.) zwischen -139 ± 23 und $171 \pm 14 \text{ µg N kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ und bei 71% (entspricht 25,9% WG grav.) zwischen -264 ± 27 und $27 \pm 13 \text{ µg N kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Der Vergleich der beiden Methoden zur Bestimmung der Bruttonitrifikationsraten für „Dong

Bei Wang 1b“ ergab, dass die ^{15}N -Verdünnungsmethode zwischen den mittels BaPS-Technik ermittelten Raten lag (Abbildung 60). Eine Ausnahme war die Messung bei einem WFPS von 71%. Die Raten, die mit der BaPS-Technik berechnet wurden lagen ausnahmslos unter den Nitrifikationsraten, die mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode gemessen wurden. Aus den geringen Abweichungen in Tabelle 7 zwischen „straight forward“, und „unknown process“ lässt sich bei einem WFPS von 71% ablesen, dass geringe Denitrifikationsraten vorlagen. Es wird erwartet, dass bei einem gefüllten Porenwasserraum von 71% die Denitrifikation hoch sein sollte. Wenn in der BaPS-Berechnung die Denitrifikationsraten durch eine Temperaturfehlmessung unterschätzt werden, hat dies geringere Nitrifikationsraten zu Folge (Kapitel 4.1 Sensitivitätsanalyse). Dies könnte die Ursache für die niedrigeren Raten der BaPS-Technik im Vergleich zu der ^{15}N -Messung gewesen sein. An diesem Standort zeigte sich besonders stark der Einfluss des pH-Wertes auf die Berechnung der Nitrifikationsraten mit der BaPS-Methode.

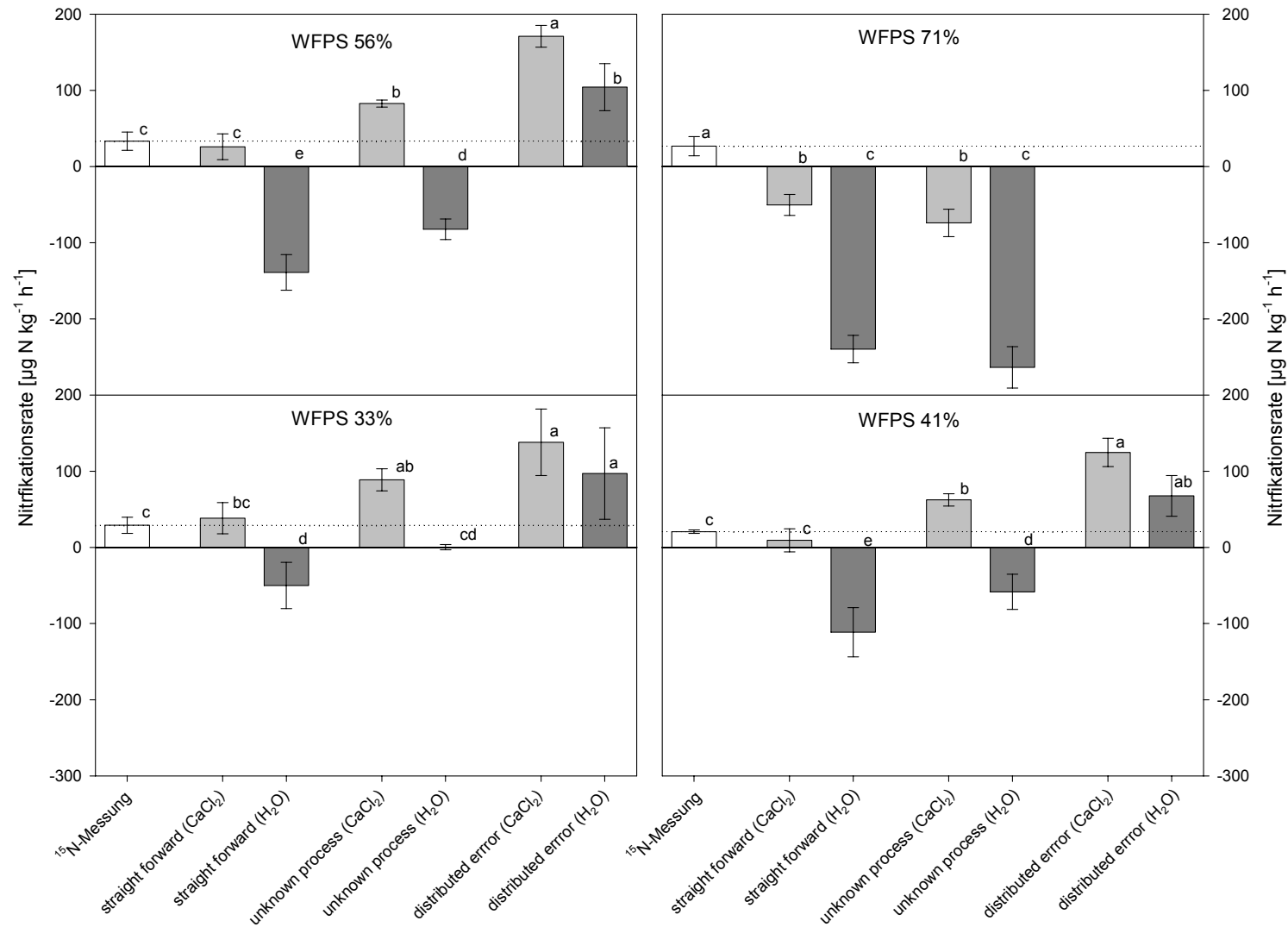


Abbildung 60: Vergleich der Bruttonitrifikationsraten zwischen der Referenzmessung und steigendem WFPS am Standort „Dong Bei Wang 1b“, gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O . Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung ($n=3$). Unterschiedliche Buchstaben: Unterschiedlicher Mittelwert ($P < 0,05$, ANOVA + Post Hoc LSD).

Der Vergleich der Nitrifikationsraten bei einem gefüllten Porenwasserraum von 33, 41, 56 und 71% ergab mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode keine signifikanten Unterschiede der Mittelwerte (Abbildung 61). Mit der BaPS-Technik fand kein Vergleich statt, da bei einem WFPS von 56% teilweise negative Raten und bei WFPS 71% ausschließlich negative Raten gemessen wurden.

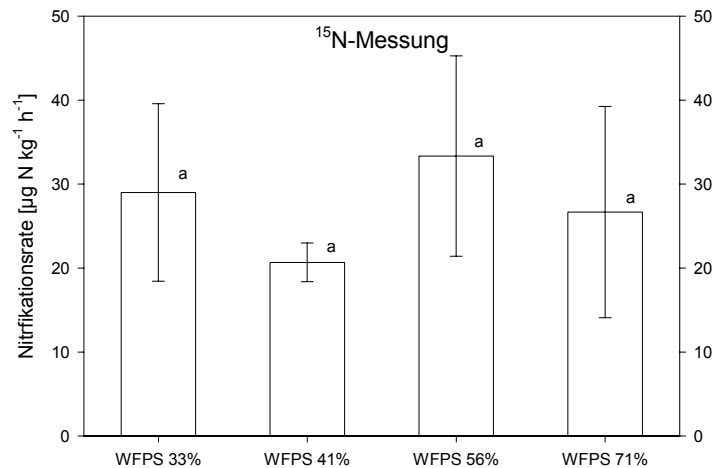


Abbildung 61: Vergleich der Bruttonitrifikationsraten bei steigendem WFPS am Standort „Dong Bei Wang 1b“, gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode. Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung (n=3). Unterschiedliche Buchstaben: Unterschiedlicher Mittelwert ($P < 0,05$, ANOVA + Post Hoc LSD).

Einfluss von unterschiedlichem WFPS und Temperaturregimen auf die Bruttonitrifikationsraten

Bei diesen Versuchen mit „Dong Bei Wang 1a“ variierten die Nitrifikationsraten zwischen -247 ± 29 und $448 \pm 43 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ (Abbildung 62). Dabei wurden die höchsten Nitrifikationsraten bei $21,6^\circ\text{C}$ und einem WFPS von 50% (entspricht 19,8% WG grav.) gemessen. Der Vergleich der beiden Methoden zeigte signifikante Unterschiede bei der niedrigsten Temperatur (12°C) und dem geringsten gefüllten Porenwasserraum (22% WFPS; entspricht 8,8% WG grav.). Signifikant unterschiedliche Mittelwerte zwischen der BaPS-Technik und der ^{15}N -Messung wurden bei einem WFPS von 34% (entspricht 13,9% WG grav.) und einer Temperatur von $21,6^\circ\text{C}$ bestimmt. Hier waren die Raten bei der Messung mit der BaPS-Technik und einem $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ niedriger und bei $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ höher als bei der ^{15}N -Messung. Bei den übrigen sieben Feuchte- und Temperaturregimen wurde mindestens eine Übereinstimmung der beiden Methoden gefunden. Wie bei „Dong Bei Wang 1b“ wurde ein sehr starker Einfluss des pH-Wertes auf die Berechnung festgestellt.

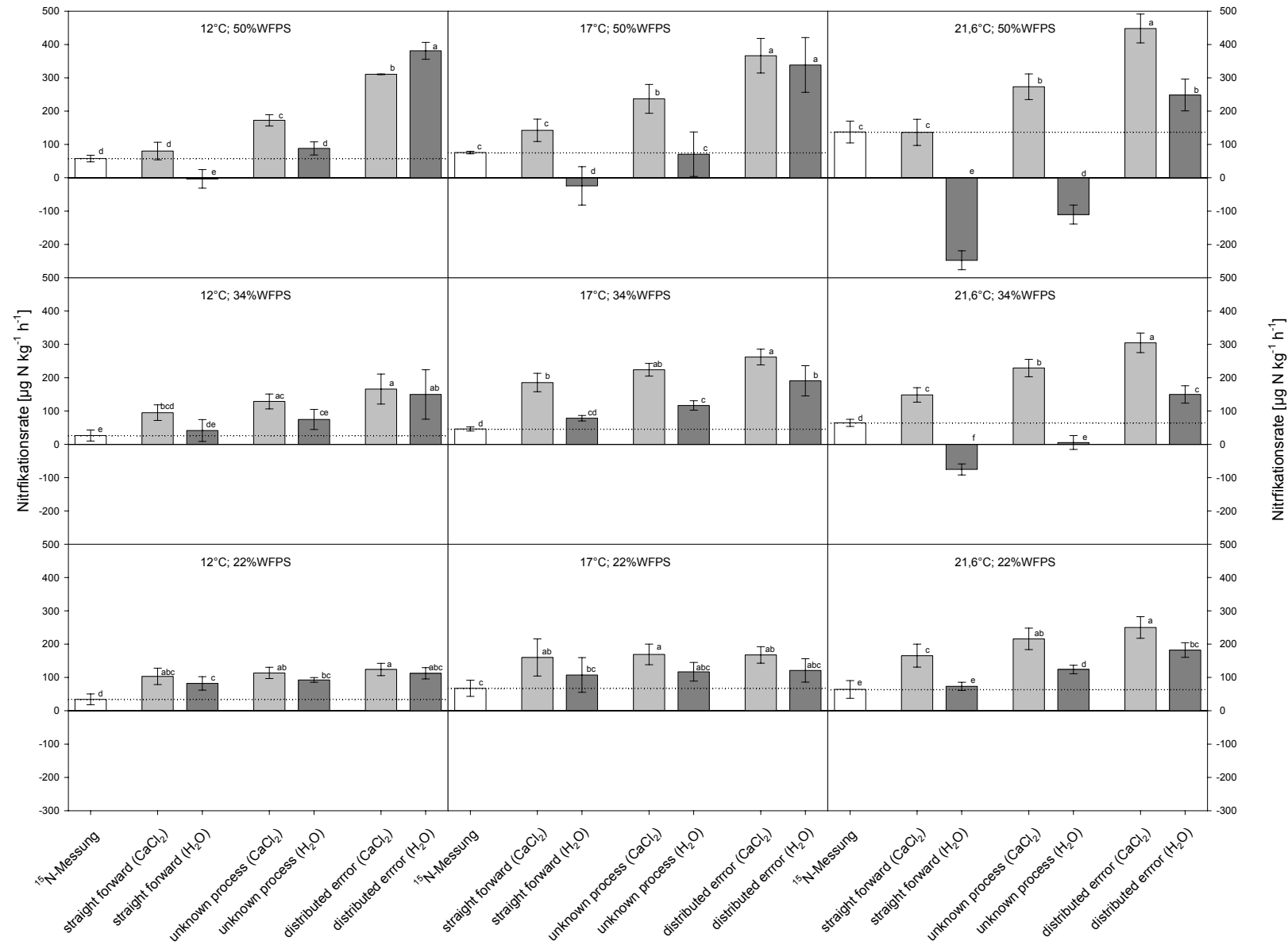


Abbildung 62: Bruttonitrifikationsraten bei unterschiedlichen Temperaturen und WFPS am Standort „Dong Bei Wang 1a“, gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O . Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung (n=3). Unterschiedliche Buchstaben: Unterschiedlicher Mittelwert (P<0,05, ANOVA + Post Hoc LSD).

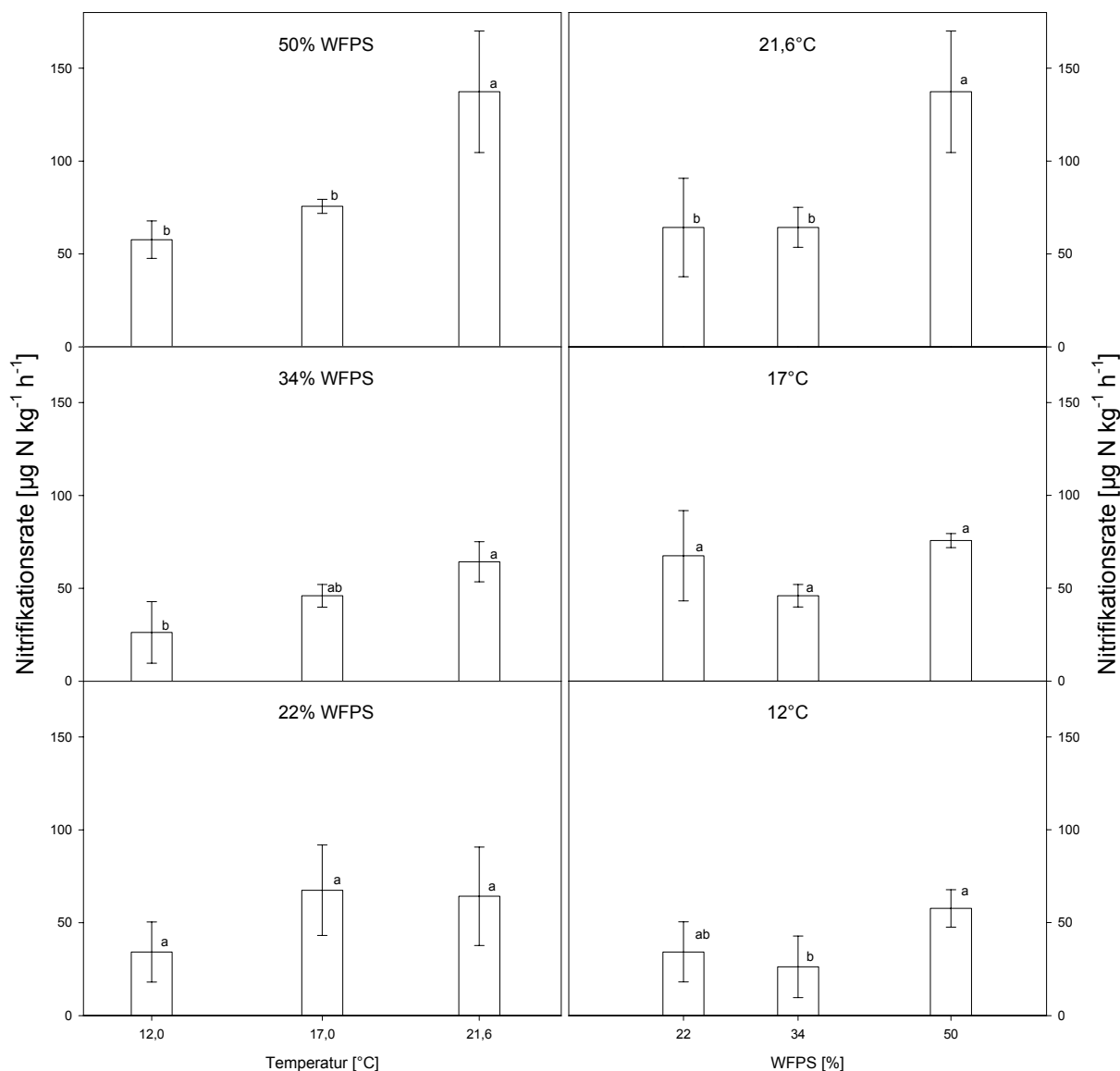


Abbildung 63: Vergleich der Bruttonitrifikationsraten bei steigendem WFPS und unterschiedlichen Temperaturen am Standort „Dong Bei Wang 1a“, gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode. Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung ($n=3$). Unterschiedliche Buchstaben: Unterschiedlicher Mittelwert ($P<0,05$, ANOVA + Post Hoc LSD).

Beim Boden „Dong Bei Wang 1a“ wurde mit der der ^{15}N -Verdünnungsmethode bei den Temperaturen 12 und 17°C keine positive oder negative Korrelation der Nitrifikationsraten zum WFPS festgestellt (Abbildung 63). Bei 21,6°C wurden höhere Nitrifikationsraten bei einem WFPS von 50% als bei einem WFPS von 22% oder 34% gemessen. Steigende Temperaturen scheinen einen wesentlich stärkeren Einfluss auf die Nitrifikationsraten zu haben als die Änderung des WFPS. Hier wurden bei einem Anstieg um 10°C signifikant höhere Bruttonitrifikationsraten für einen WFPS von 34% und 50% errechnet. Dies entsprach einem Q_{10} von 2,5 bei 34% WFPS bzw. 2,4 bei 50% WFPS. Bei 22% WFPS wurden 1,9-fach höhere Nitrifikationsraten bei 21,6°C als bei 12°C gemessen.

Mit der BaPS-Technik wurde für $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ bei dem Berechnungsweg „unknown process“ eine signifikante Erhöhung der Nitrifikationsraten durch die Temperatur festgestellt. Dabei ergaben sich Q_{10} -Werte von 1,9 (22% WFPS), 1,8 (34% WFPS) und 1,6 (50% WFPS).

Für pH(H₂O) konnte mit der BaPS-Technik bei einer Temperaturerhöhung kein signifikanter Anstieg der Nitrifikationsraten festgestellt werden.

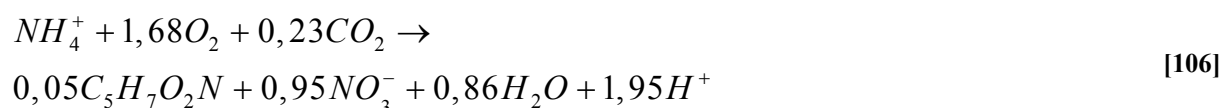
Die Ergebnisse des Experiments WFPS (Abbildung 61 und 63) stimmen sehr gut mit Ergebnissen von Wan et al., 2009 überein. Mit dem Boden des Plots „farmer’s practise“ in „Dong Bei Wang“ untersuchten Wan et al., 2009 in einem Laborexperiment die Bruttonitrifikationsraten bei einem WFPS von 40% und 60%. Sie verwendeten die ¹⁵N-Verdünnungsmethode zur Bestimmung der Raten und fanden sowohl beim Vergleich des ersten Tages als auch den Tagen eins bis drei keine signifikanten Unterschiede der Nitrifikationsraten zwischen WFPS 40% und 60%. Khahil und Baggs, 2005 verwendeten die ¹⁵N-Verdünnungsmethode bei einem Ackerboden aus London (England), den sie bei 21°C 72 Stunden im Labor untersuchten. Dem Boden wurde Wasser in unterschiedlichen Mengen zugefügt, so dass sich vier unterschiedliche WFPS ergaben (30%; 45%; 60% und 75%). Die Nitrifikationsraten bei 30% und 45% WFPS waren höher als bei 60% und 75% WFPS. Cookson et al., 2006 untersuchten viermal während der Vegetationszeit auf 12 Weizenstandorten in Westaustralien die Nitrifikationsraten mit der ¹⁵N-Verdünnungsmethode. Dabei kamen sie zu dem Schluss, dass der Wassergehalt mit den Nitrifikationsraten positiv korrelierte. In Neuseeland untersuchten Zaman und Chang, 2004 im Labor mit der ¹⁵N-Verdünnungsmethode Boden vom Waldfeldbau. Sie verwendeten drei Temperaturen (5°C, 25°C und 40°C) und drei Wassergehalte (50%, 75% und 100% Feldkapazität). Sie fanden keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen den Wassergehalten. Die höchsten Raten erreichten sie bei 25°C. Die Raten bei 40°C lagen über denen von 5°C. Recous et al., 1999 bestimmten in einem Freilandexperiment bei Paris (Frankreich) die Nitrifikationsraten mit der ¹⁵N-Verdünnungsmethode. Dabei variierten im Feld die Temperaturen zwischen 4,4°C und 20,5°C und der gravimetrischer Wassergehalt zwischen 19 und 28,5%. Die höchsten Raten wurden bei der höchsten Temperatur und dem geringsten Wassergehalt bestimmt. Die niedrigsten Raten wurden bei der niedrigsten Temperatur und dem höchsten Wassergehalt gemessen. Sie fanden eine starke Temperaturabhängigkeit zwischen 4°C und 21°C mit einem Q₁₀ von 3,2. Cookson et al., 2002 bestimmten bei Temperaturen zwischen 10°C und 15°C in den ersten 28 Tagen höhere Nitrifikationsraten als bei 2°C oder 5°C. Sie hatten dabei im Labor die ¹⁵N-Verdünnungsmethode auf einen Ackerboden aus Neuseeland angewendet. Hoyle et al., 2006 variierten in einem Laborexperiment mit Boden eines Ackerstandortes aus Westaustralien die Temperatur (5°C bis 40°C). Sie stellten mit der ¹⁵N-Messung einen positiven Zusammenhang der Nitrifikationsraten und der Temperatur fest. Nur bei hohen Temperaturen wurden fallende Nitrifikationsraten bei steigender Temperatur mit der BaPS-Technik oder der ¹⁵N-Verdünnungsmethode festgestellt (Stange, 2007; Stange und Neue, 2009; Zaman und Chang, 2004). Lediglich Stange und Neue, 2009 führten Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit mit der BaPS-Technik auf einem Ackerboden durch. Brümmer et al., 2008 und Stange und Neue, 2009 veränderten den Wassergehalt in Ackerböden und untersuchten die Auswirkungen auf die Nitrifikationsraten mit Hilfe der BaPS-Technik. Die Untersuchungen mit der BaPS-Technik und den Einflüssen von Wasser im Boden und Temperaturerhöhung auf die Nitrifikationsraten wurden im Kapitel 2 – Stand der Forschung dargestellt. In der Fachliteratur wurden mit der BaPS-Technik und der ¹⁵N-Verdünnungsmethode positive, negative oder keine Korrelationen mit Wassergehalten gefunden. Diese konträren Ergebnisse machten alle deutlich, dass hier anders als bei der Temperatur kein eindeutiger Zusammenhang besteht. Die Untersuchungen zeigen, dass der Boden, die Bodenart, die Temperatur oder der pH-Wert die Nitrifikationsrate beeinflussen. Die Korrelation der Temperatur und der Nitrifikationsraten ist jedoch wesentlich ausgeprägter. Dabei korreliert die Temperatur bis 25°C positiv mit den Nitrifikationsraten. Die Ergebnisse in der Literatur bestätigen die eigenen Untersuchungen.

4.3 Fehlerhafte Berechnung von k_{Nit} aufgrund von ε

Für die Berechnung der Bruttonitrifikationsraten (k_{Nit}) gilt die Formel [104]. Sämtliche Publikation, die mit der BaPS arbeiteten, verwendeten bei der Berechnung von k_{Nit} generell die Gleichung [105]. Für die autotrophe Nitrifikation arbeiteten sie mit der Gleichung [106] nach Metcalf und Eddy, 1991. Autotrophe Nitrifikanten sind in der Lage, den Sauerstoff aus anorganischem Kohlenstoff für die Nitrifikation zu verwenden (Bever et al., 1995). Dadurch wird der Verbrauch von Luftsauerstoff verringert. Somit muss man differenzieren zwischen dem Sauerstoffverbrauch bei heterotropher und autotropher Nitrifikation. Im ersten Fall ist $\varepsilon=2$, im zweiten Fall gilt nach [106] $\varepsilon=1,68$. Die Gleichung [105] besitzt nur bei ausschließlich heterotropher Nitrifikation Gültigkeit.

$$k_{Nit} = \frac{-\Delta O_{2,Nit} \times M(N) \times 10^9}{\varepsilon \times \Delta t \times TG} \quad [104]$$

$$k_{Nit_{-z}} = \frac{-\Delta O_{2,Nit} \times M(N) \times 10^9}{2 \times \Delta t \times TG} \quad [105]$$



Löst man Gleichung [105] nach $\Delta O_{2,Nit}$ auf (Gleichung [107]) und fügt den Anteil der autotrophen Nitrifikation (A_{Nit}) an der Gesamtnitrifikation ein, erhält man unter Grundlage der oben genannten Gleichungen die Nitrifikationsrate k_{Nit} (Gleichung [108]). Die daraus resultierende Abweichung ist in Gleichung [109] bzw. Abbildung 64 dargestellt. Hieraus wird ersichtlich, dass die Nitrifikationsrate unterschätzt wird und der Fehler bei maximal -16% liegt, sofern ausschließlich autotrophe Nitrifikation vorliegt.

$$\Delta O_{2,Nit} = \frac{k_{Nit_{-z}} \times 2 \times \Delta t \times TG}{-M(N) \times 10^9} \quad [107]$$

$$k_{Nit} = \frac{-k_{Nit_{-z}} \times 2 \times \Delta t \times TG \times (1 - A_{Nit}) \times M(N) \times 10^9}{-M(N) \times 10^9 \times 2 \times \Delta t \times TG} + \frac{-k_{Nit_{-z}} \times 2 \times \Delta t \times TG \times A_{Nit} \times M(N) \times 10^9}{-M(N) \times 10^9 \times 1,68 \times \Delta t \times TG} \quad [108]$$

$$= k_{Nit_{-z}} \times (1 - A_{Nit}) + k_{Nit_{-z}} \times A_{Nit} \times \frac{2}{1,68}$$

$$Fehler = \frac{k_{Nit_{-z}} - k_{Nit}}{k_{Nit}} = \frac{k_{Nit_{-z}}}{k_{Nit}} - 1 = \frac{1,68}{1,68 + 0,32 A_{Nit}} - 1 \quad [109]$$

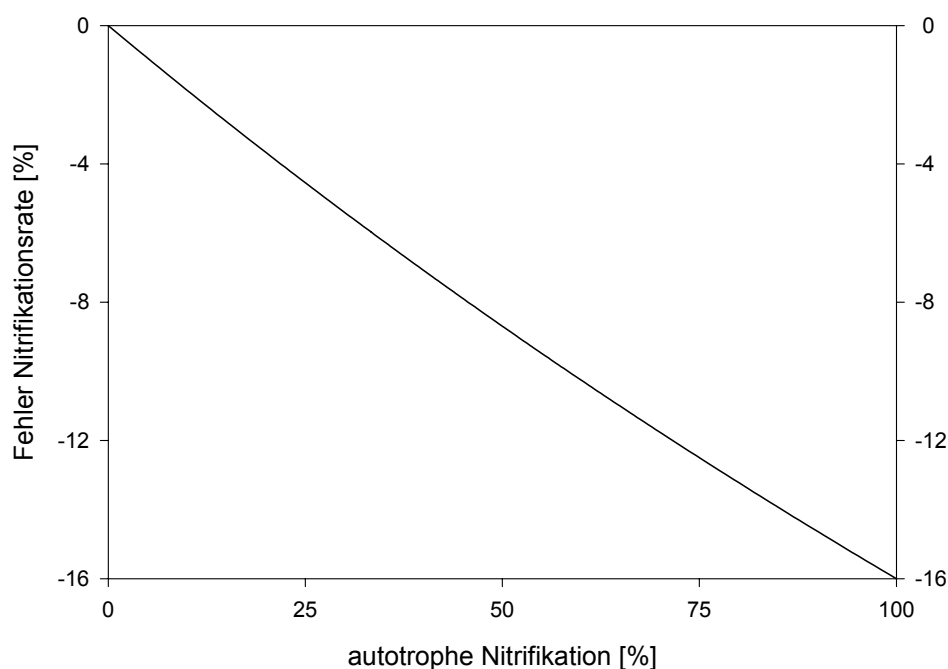


Abbildung 64: Prozentualer Fehler der Nitrifikationsrate bei der Berechnung mit falschem ε in Abhängigkeit von der autotrophen Nitrifikation.

4.4 Kritische Betrachtung zu BaPS-Berechnungen

Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid werden von den Sensoren der BaPS erfasst. Sämtliche anderen Gase, die produziert oder konsumiert werden und in den Headspace gelangen, werden der Denitrifikation zugerechnet bzw. abgezogen. Dies trifft unter anderem für die Ammoniak-Volatilization, CH_4 -Oxidation und -Reduktion zu. Prozesse, die die gleiche Menge Gas produzieren wie konsumieren (so z.B. die N_2 -Fixierung), haben keinen Einfluss auf die mit der BaPS gemessenen Raten.

Die von Firestone und Davidson publizierte „Hole in the pipe theory“ (N_2O - und NO -Produktion durch Nitrifikation; Firestone und Davidson, 1989), die nitrifizierende Denitrifikation (Wrage, 2003; Wrage et al., 2005), die anaerobe Ammoniumoxidation (Anammox; Schlegel, 2006) sowie unvollständig ablaufende Prozesse (mit Ausnahme des N_2O Intermediats bei der Denitrifikation) werden in der BaPS-Berechnung nicht berücksichtigt. Eine Integration wäre aber bei genauer quantitativer Kenntnis der Prozesse ohne weiteres möglich.

In der Bodenluft ist Kohlenstoffdioxid angereichert und der Sauerstoffgehalt geringer als in der Atmosphäre (Scheffer et al., 2008). Die Sensoren der BaPS bestimmen die Konzentration im Headspace, aber nicht in der Bodenluft. Ein Ventilator soll für eine gute Durchmischung sorgen. Es dürfte jedoch als sicher gelten, dass die Konzentrationen in der Bodenluft und im Headspace nicht identisch sind. Vorausgesetzt dass ΔCO_2 und ΔO_2 in der Bodenluft gleich dem ΔCO_2 und ΔO_2 des Headspace sind, dann ergibt sich kein Fehler in der Berechnung (Abbildung 65 1.Fall). In den Versuchen ist die CO_2 -Konzentration stets linear angestiegen und die O_2 -Konzentration linear abgefallen (Korrelationskoeffizienten $> 0,99$). Dies zeigt, dass z.B. der CO_2 -Fluss aus dem Boden in die Kammeratmosphäre über den Versuchszeitraum konstant gewesen sein muss. Das bedeutet darüber hinaus, dass auch der Konzentrationsgradient zwischen Bodenluft und Headspace gleich war. Bei ungleichen Δ -Werten im Boden und im Headspace könnte kein linearer Kurvenverlauf für CO_2 bzw. O_2 festgestellt werden (Abbildung 65 2.Fall).

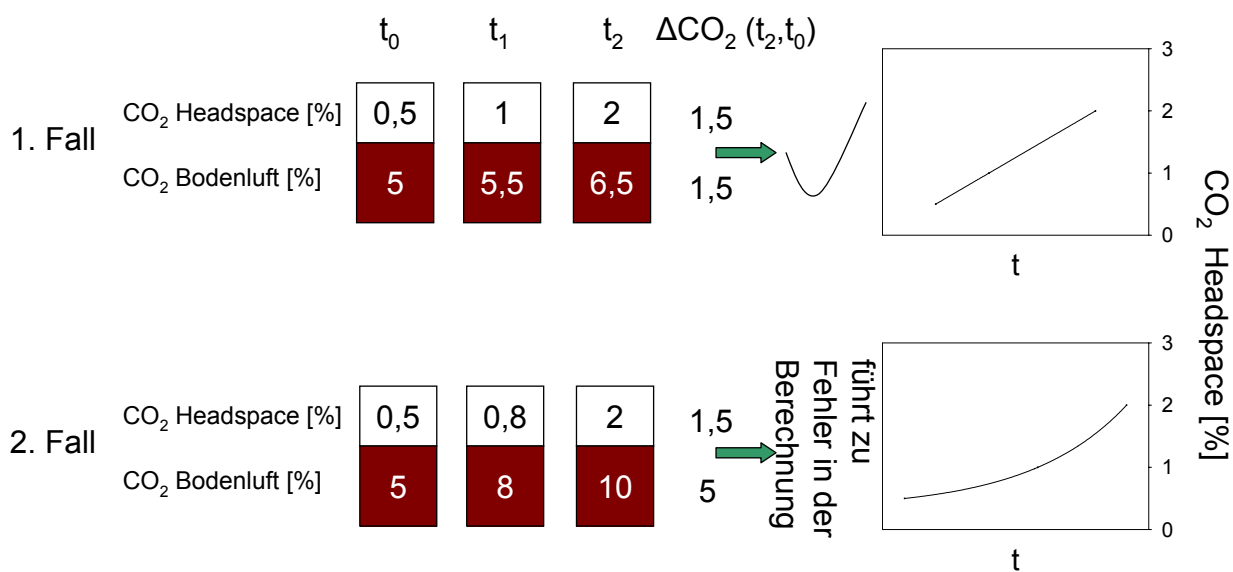


Abbildung 65: Szenarien für ΔCO_2 in Bodenluft und Headspace.

5 Schlussbetrachtung

Die ^{15}N -Verdünnungsmethode und Barometrische Prozessseparationstechnik sind die beiden Methoden zur Bestimmung der Bruttonitrifikationsraten in Böden. Die BaPS-Technik bietet gegenüber der ^{15}N -Verdünnungsmethode einen immensen Zeitvorteil, ist weniger schwierig zu handhaben und es lässt sich mit ungestörten Bodenproben arbeiten. Bei der ^{15}N -Verdünnungsmethode ist dagegen ein Homogenisieren des Bodens notwendig. Zudem ist eine längere Einarbeitungszeit für diese Technik nötig. Die ^{15}N -Verdünnungsmethode besitzt gravierende Vorteile gegenüber der BaPS-Methode. Durch eine Sensitivitätsanalyse wurde gezeigt, wie hoch der Einfluss einer fehlerhaften Annahme oder Bestimmung des RQs, pH-Wertes, A_{Nit} , α , δ und Temperatur auf die Berechnung der Nitrifikationsraten mit der BaPS-Technik war. Dabei wurde sehr deutlich, dass durch Variieren vor allem des pH-Wertes und RQs gleiche Ergebnisse wie mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode erzielt werden können. Dies bedeutet, dass die BaPS-Technik ohne eine Validierung noch zu große Unsicherheiten birgt, um Nitrifikationsraten mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen. Der Einfluss von α (Verhältnis $\Delta\text{CO}_{2,\text{Den}}$ zu $\Delta\text{N}_x\text{O}_y$), δ (Verhältnis O_2 zu CO_2 bei der autotrophen Nitrifikation) und der Anteil der autotrophen Nitrifikanten auf die Berechnung der Nitrifikationsraten mit der BaPS-Methode sind in den meisten Fällen vernachlässigbar.

Große Schwierigkeiten liegen bei der BaPS-Messung darin, dass einzelne Prozesse andere überlagern können. Dadurch wird die Bestimmung der überlagerten Prozesse ungenau. Theoretisch erlaubt die BaPS-Technik Denitrifikationsraten zu bestimmen. In der praktischen Anwendung zeigte sich jedoch, dass bereits Temperaturschwankungen im Bereich der Messgenauigkeit des Temperatursensors die Berechnung der Denitrifikationsraten stark beeinflussen. Es war bei den Experimenten durch Verändern der Temperatur um weniger als $0,3^\circ\text{C}$ möglich die Denitrifikationsraten, um $100 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ zu erhöhen oder zu senken. Durch eine Temperaturfehlmessung um wenige zehntel Grad können so Denitrifikationsraten von Null erzielt werden.

Für die Bestimmung der Nitrifikationsraten mit der BaPS-Technik wurden drei Berechnungswege verwendet: „straight forward“, „unknown process“ und „distributed error“. Bei „unknown process“ und „distributed error“ wird im Gegensatz zu „straight forward“ die Denitrifikation auf Null gesetzt. Es zeigte sich, dass mit „unknown process“ die besten Übereinstimmungen zwischen den beiden Techniken erzielt wurden.

Was den Boden anbelangt wurde die beste Übereinstimmung der beiden Methoden für den sandigen Ackerboden mit einem niedrigeren pH-Wert aus Rastatt gefunden.

Generell wurden mit der BaPS-Methode höhere Raten gemessen als mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode. Eine Erklärung dafür wäre, dass bei der Nitrifikation das leichtere ^{14}N -Isotop den mit ^{15}N -Nitrat angereicherten Pool nicht verdünnt, da es vorher durch die Mikroorganismen, die sich in räumlicher Nähe zu den Nitrifikanten befinden, inkooperiert oder denitrifiziert wird. Dies hätte höhere Raten mit der BaPS-Technik als mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode zufolge. Die Experimente mit der Düngung, dem Zermahlen des Bodens und der Verwendung eines sandigen Bodens, erhärteten den Verdacht einer schlechten Homogenisierung. Hier konnten bessere Übereinstimmungen für den pH-Wert gemessen in CaCl_2 gefunden werden als im Vergleich zu den übrigen Messungen. Das Einzelkorngefüge des Sandbodens und das Mahlen des Bodens erleichtern das Homogenisieren. Mit dem Einbringen von Ammonium wird eine große Menge von ^{14}N -Ammonium zusammen mit dem ^{15}N -Nitrat eingebracht, sodass auch hier das Homogenisieren des Pools leichter fällt. Beim Hauptversuch „Bruttonitrifikationsraten nach DCD-Applikation“ wurde lediglich mit Hilfe der ^{15}N -Verdünnungsmethode ein Rückgang der Nitrifikation festgestellt, jedoch nicht mit der BaPS-Methode. Dies würde sich ebenfalls mit Problemen ungenügender Homogenisierung

erklären lassen: Weder der Inhibitor noch das ^{15}N -Nitrat wurden gleichmäßig im Boden verteilt. Es wurde für die t_0 -Bestimmung (Startzeitpunkt des Versuchs) vier Wiederholungen am Massenspektrometer gemessen. Für die t_1 -Bestimmung (Ende des Versuchs) wurde aus drei der sieben Stechzylinder drei Proben genommen, so dass insgesamt neun t_1 -Wiederholungen vorlagen. Mit der SPINMAS-Technik am UFZ zeigte sich eine sehr geringe Standardabweichung der t_0 und t_1 -Proben, so dass von einer guten Homogenisierung ausgegangen werden konnte. Die Messungen der ^{15}N zu ^{14}N -Verhältnissen am Massenspektrometer in Halle bedeuteten eine sehr große Erleichterung. Ohne diese SPINMAS-Technik am UFZ hätte keine so umfangreiche Anwendung der ^{15}N -Verdünnungsmethode stattfinden können. In Hohenheim wurde ein Experiment mit der Wasserdampfdestillationstechnik (Bremner, 1965) durchgeführt. Für eine Probe braucht man wegen des destillierens und des manuellen Zuführens der Chemikalien ca. eine Stunde. Das bedeutet, dass für die Messungen der t_0 und t_1 Wiederholungen (13 Proben) eines Experiments ein kompletter Arbeitstag mit nur kurzen Pausen ange-setzt werden musste. Zusätzlich mussten die Proben anschließend für die Feststoffanalytik eingedampft werden. In Halle dauerte die Messung einer Probe nur ca. fünf Minuten, da diese vollautomatisiert und kein vorheriges Umwandeln des Nitrats nötig war.

Mit Hilfe der entwickelten $^{13}\text{CO}_2$ -Verdünnungsmethode in Kombination mit der BaPS-Technik und der ^{15}N -Verdünnungsmethode ist es möglich, die Raten, den RQ und den pH-Wert des Bodens durch Überkreuzprüfung zu bestimmen und somit ein besseres Verständnis der Prozesse zu entwickeln. Für die Validierung müssten jedoch hierfür weitere Experimente in der Zukunft unternommen werden.

6 Zusammenfassung / Summary

Ein Vergleich zwischen Barometrischer Prozessseparation (BaPS) und ^{15}N -Verdünnungsmethode zur Bestimmung der Bruttonitrifikationsrate im Boden

Der Stickstoffkreislauf spielt neben dem Kohlenstoffkreislauf eine zentrale Rolle im Boden. Die Nitrifikation ist ein Prozess in diesem Kreislauf. Dabei wird zwischen Brutto- und Nettonitrifikation unterschieden. Bei den Nettonitrifikationsraten wird die Änderung des Nitrat- oder Ammoniumpools über eine festgelegte Messdauer bestimmt. Bei der Bruttonitrifikation hingegen wird der Gesamtfluss der Nitrifikation ohne den Einfluss von verbrauchenden Prozessen gemessen. Zur Bestimmung der Bruttonitrifikationsraten in Böden gibt es zwei Methoden: die ^{15}N -Verdünnungsmethode und die Barometrische Prozessseparation. Die ^{15}N -Verdünnungsmethode ist die Standardmethode. Bei dieser Methode wird isotopenschweres Nitrat eingebracht und die Verdünnung des Isotops im Nitrat-Pool über die Zeit gemessen. Bei der Barometrischen Prozessseparation hingegen wird in einem geschlossenen System die Veränderung des Drucks und der Sauerstoff- und Kohlenstoffdioxidkonzentrationen gemessen. Durch schrittweises Lösen von Gleichungen des Gashaushalts erhält man die Bruttonitrifikationsrate.

Bei der Berechnung der Bruttonitrifikationsraten mit der BaPS-Methode müssen bestimmte Werte und Verhältnisse bekannt sein oder abgeschätzt werden:

- das Verhältnis von N_2 zu N_2O bei der Denitrifikation (α),
- der Respirationsquotient (RQ) und
- das Verhältnis von autotrophen zu heterotrophen Nitrifikanten (A_{Nit}).

Zusätzlich gibt es Unsicherheiten bei der Bestimmung des pH-Wertes im Boden und der Temperaturmessung (T). Durch eine Sensitivitätsanalyse wurde untersucht, wie sich fehlerhafte Annahmen hinsichtlich der Werte und Verhältnisse (A_{Nit} , RQ, α) oder Messfehler (pH, T) auf die Nitrifikationsrate auswirkten.

Daneben wurde in dieser Arbeit isotopenschweres Nitrat im Boden eingebracht und dieser in die BaPS-Inkubationskammer getan. Es wurde somit eine simultane Bestimmung der Nitrifikationsraten mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der Barometrischen Prozessseparationstechnik durchgeführt. Das Ziel war es zu untersuchen, ob und unter welchen Bedingungen die beiden Techniken zu gleichen Ergebnissen gelangen und etwaige Unterschiede zu erklären. Hierfür wurden umfangreiche Untersuchungen an einem Ackerboden aus China und drei Ackerböden in Deutschland durchgeführt. Es wurde der Einfluss einer Ammoniumdüngung auf die Nitrifikationsraten und die beiden Techniken untersucht. Nitrifikationsinhibitoren wurden eingesetzt und es wurde deren Auswirkungen auf die Raten überprüft. Die Temperatur- und Wassergehaltsänderung und deren Auswirkungen auf die Nitrifikationsraten wurden untersucht. Es wurde die $^{13}\text{CO}_2$ -Verdünnungsmethode entwickelt. Mit dieser Technik wurden die CO_2 -Flüsse im Boden bestimmt. Durch eine Kombination der BaPS-Technik, der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der $^{13}\text{CO}_2$ -Verdünnungsmethode können der pH-Wert und RQ im Boden exakt bestimmt werden.

Bei chinesischen Böden mit hohem pH-Wert und hoher Ammoniumdüngung besteht die Gefahr der Ammoniak-Volatilization. Die Volatilization führt in der BaPS-Inkubationskammer zu erhöhten scheinbaren Denitrifikationsraten. Mit Hilfe einer Säurefalle wurde getestet, ob die fehlinterpretierten Denitrifikationsraten reduziert werden konnten. Es wurde ebenso untersucht, ob das Einfrieren und Auftauen des Bodens einen Einfluss auf die Nitrifikationsraten, die mit der BaPS-Technik gemessen wurden, ausübte.

Durch die Sensitivitätsanalyse wurde gezeigt, dass der pH-Wert bei Böden mit $\text{pH} > 6,5$ und der RQ bei Böden mit $\text{pH} < 6,5$ die Berechnung der Nitrifikationsraten sehr stark beeinflusste. Ein Temperaturmessfehler oder eine Temperaturungenauigkeit verfälschen sehr stark die Denitrifikationsraten. Daraus ergibt sich, dass in gut durchlüfteten Ackerböden Denitrifikationsraten nicht mit der BaPS-Technik bestimmt werden können. A_{Nit} und α besitzen dagegen eine untergeordnete Bedeutung bei der Berechnung der Nitrifikationsraten.

Bei einem Boden konnte eine gute Übereinstimmung der beiden Techniken bei einem pH unter 6 in den Versuchen nachgewiesen werden. Bei den Standorten mit höheren pH-Werten zeigte sich der starke Einfluss des pH-Wertes auf die Berechnung der Nitrifikationsraten mit der BaPS-Technik. Hier lagen die Ergebnisse bei einem $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$, vorwiegend höher als mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode. Bei einem $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ im Boden wurde entweder eine gute Übereinstimmung oder aber zu geringe Raten im Vergleich zur ^{15}N -Verdünnungsmethode gefunden. An einem sandigen Standort mit einem pH unter 6 führte die Düngung mit Ammonium zu keiner Steigerung der Nitrifikationsraten.

Durch die Applikation des Nitrifikationshemmstoffs DCD wurde eine Inhibierung der Nitrifikation von weniger als 60% erreicht. Bei den beiden Techniken wurde eine positive Korrelation der Temperatur auf die Nitrifikationsraten gefunden. Bei steigenden gefüllten Porenwasserräumen konnte kein Einfluss auf die Nitrifikation festgestellt werden. Die $^{13}\text{CO}_2$ -Verdünnungsmethode wurde erst zum Ende der Arbeit entwickelt. Umfangreiche Untersuchungen wurden nicht vorgenommen. Jedoch zeigte sich, dass die BaPS-Technik und die $^{13}\text{CO}_2$ -Verdünnungsmethode CO_2 -Flüsse in derselben Größenordnung quantifizierten.

Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass das Einfrieren und Auftauen keinen Einfluss auf die Nitrifikationsraten, die mit der BaPS-Technik gemessen wurden, ausübte. Ebenso wurde gezeigt, dass NH_3 -Volatilization in der BaPS mit Hilfe einer Säurefalle keinen störenden Einfluss auf die Denitrifikationsraten hat. Es wurde ein Fehler in der BaPS-Berechnung gefunden und korrigiert. Dieser hat zur Folge, dass bei den bisherigen Veröffentlichungen die Nitrifikationsrate um bis zu 16% unterschätzt wurde.

A comparison between the Barometric Process Separation (BaPS) and the ^{15}N -Pool dilution technique for determination the gross nitrification rate in soil

Besides the carbon cycle the nitrogen cycle plays a central role in the soil. A process of this cycle is nitrification. There is a difference between gross and net nitrification. Net nitrification rates measure the changes in the nitrate or ammonium pool over a period of time. In contrast at gross nitrification the total flux of nitrification can be measured without the confounding influence of consumptive processes. There are two methods for the determination of gross nitrification: the ^{15}N -Pool dilution technique and the Barometric Process Separation (BaPS). In the standard method the ^{15}N -Pool dilution technique nitrate with heavier isotopes is added and the dilution of the isotope is measured over a span of time, whereas in the Barometric Process Separation the changes of gaseous molecules, the oxygen- and carbon dioxide concentration are measured in a closed chamber. The gross nitrification rate can then be computed by a step-by-step solution of the gas balance equations.

For the determination of the gross nitrification rate with the BaPS-technique several values and ratio must be known or estimated:

- the ratio of N_2 to N_2O at the denitrification (α),
- the respiration coefficient (RQ) and,
- the ratio between autotrophic and heterotrophic nitrifiers.

Additionally there are uncertainties in the determination of the pH in the soil and the temperature measurements. By a sensitivity analysis it was calculated which influence on the gross nitrification rate an error had in the ratio and value (α , A_{Nit} , RQ) or an error in the measurement (pH, T).

Besides that in this study nitrate with heavier isotopes was added to the soil and then put into the BaPS-incubation chamber. By this procedure gross nitrification rates were measured simultaneously with both the ^{15}N -Pool dilution technique and the BaPS method. The aim was to find out under which conditions the two different methods have similar results and to explain plausibly when the results did not correspond with each other. For this purpose extensive research at agricultural soils from one Chinese plot and three plots in Germany has been undertaken. The influence of ammonium fertilization on the nitrification rates and the two techniques was tested. Nitrification inhibitor was used and its effect on the rates was researched. An investigation of different water and temperature regime was pursued and its influence on the nitrification rate was observed. A new method for the BaPS was developed: the $^{13}\text{CO}_2$ -Pool dilution technique. Combining this method with the ^{15}N -Pool dilution technique and the Barometric Process Separation made it possible to exactly determine the pH and respiration coefficient in situ.

There is a risk of ammonia volatilization in Chinese soils with high pH and high ammonium input. Volatilization leads in the BaPS-incubation chamber to an overestimation of the denitrification rates. With the help of an acid trap it was tested if the overestimation of the denitrification rates could be reduced. Additionally it was researched with the BaPS-technique if there is an influence on the soil of frosting and defrosting.

The sensitivity analysis showed an immense dependency at pH values higher than 6.5 for the calculation of the gross nitrification rate. A more important role played the respiration coefficient at pH values lower than 6.5. A temperature error had a strong influence on the denitrification rates. It could be seen that in well aerated agricultural soils no reasonable denitrification rates could be determined. A_{Nit} and α played a less important role in the calculation of the rates.

Both techniques were highly corresponding in a soil with a pH lower than 6. Whereas in soils with higher pH-values the strong influence of the pH on the calculation of the nitrification rates with the BaPS technique was to be seen. The BaPS technique showed mostly higher nitrification rates than the ^{15}N -Pool dilution technique for a pH in CaCl_2 , compared to a pH in water though there were good agreements or too low nitrification rates. Fertilization with ammonium did not lead to an increase of nitrification rates in a sandy soil with pH lower than 6.

A decrease in nitrification to less than 60% was achieved by the application of the nitrification inhibitor DCD. For both techniques a positive correlation between temperature and nitrification rates could be found. There was not any correlation between increasing water filled pore space and nitrification rates. The $^{13}\text{CO}_2$ -Pool dilution technique was developed at the end of the thesis. Comprehensive studies have not been carried out, but CO_2 -fluxes in the same range between the BaPS technique and the $^{13}\text{CO}_2$ -Pool dilution technique were determined.

It could be shown that the frosting and defrosting had no influence on the nitrification rates measured with the BaPS-technique. Furthermore NH_3 -volatilization had in the BaPS incubation chamber with an acid trap no distracting influence on the denitrification rates. An error in the BaPS calculation was found and corrected. This mistake made the previous publications underestimate the nitrification rates up to 16%.

7 Literatur

- Amberger, A. 1986. Potentials of nitrification inhibitors in modern N-fertilizer management. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 145:325-336.
- Asing, J., S. Saggarr, J. Singh und N.S. Bolan. 2008. Assessment of nitrogen losses from urea and an organic manure with and without nitrification inhibitor, dicyandiamide, applied to lettuce under glasshouse conditions. *Australian Journal of Soil Research* 46:535-541.
- Barracough, D. 1995. N-15 isotope dilution techniques to study soil nitrogen transformations and plant uptake. *Fertilizer Research* 42:185-192.
- Barracough, D. und G. Puri. 1995. The use of N-15 pool dilution and enrichment to separate the heterotrophic and autotrophic pathways of nitrification. *Soil Biology & Biochemistry* 27:17-22.
- Barth, G., S.v. Tucher und U. Schmidhalter. 2001. Influence of soil parameters on the effect of 3,4-dimethylpyrazole-phosphate as a nitrification inhibitor. *Biology and Fertility of Soils* 34:98-102.
- Bever, J., A. Stein und H. Teichmann. 1995. Weitergehende Abwasserreinigung. 3. Auflage. Oldenbourg Verlag, München.
- Bremner, J.M. 1965. Inorganic forms of nitrogen. *American Society of Agronomy* 2:1179-1237.
- Breuer, L. 2002. Persönliche Mitteilung.
- Breuer, L., R. Kiese und K. Butterbach-Bahl. 2002. Temperature and moisture effects on nitrification rates in tropical rain-forest soils. *Soil Science Society of America Journal* 66:834-844.
- Brown, L., B. Syed, S.C. Jarvis, R.W. Sneath, V.R. Phillips, K.W.T. Goulding und C. Li. 2002. Development and application of a mechanistic model to estimate emission of nitrous oxide from UK agriculture. *Atmospheric Environment* 36:917-928.
- Brüggemann, N., P. Rosenkranz, H. Papen, K. Pilegaard und K. Butterbach-Bahl. 2005. Pure stands of temperate forest tree species modify soil respiration and N turnover. *Biogeosciences Discussions* 2:303-331.
- Brümmer, C., N. Brüggemann, K. Butterbach-Bahl, U. Falk, J. Szarzynski, K. Vielhauer, R. Wassmann und H. Papen. 2008. Soil-Atmosphere Exchange of N₂O and NO in Near-Natural Savanna and Agricultural Land in Burkina Faso (W. Africa). *Ecosystems* 11:582-600.
- Chen, S.T. und Y. Huang. 2006. Determination of respiration, gross nitrification and denitrification in soil profile using BaPS system. *Journal of Environmental Sciences-China* 18:937-943.
- Cookson, W.R., I.S. Cornforth und J.S. Rowarth. 2002. Winter soil temperature (2-15°C) effects on nitrogen transformations in clover green manure amended or unamended soils; A laboratory and field study. *Soil Biology and Biochemistry* 34:1401-1415.
- Cookson, W.R., P. Marschner, I.M. Clark, N. Milton, M.N. Smirk, D.V. Murphy, M. Osman, E.A. Stockdale und P.R. Hirsch. 2006. The influence of season, agricultural management, and soil properties on gross nitrogen transformations and bacterial community structure. *Australian Journal of Soil Research* 44:453-465.

- Dannenmann, M., R. Gasche und H. Papen. 2007a. Nitrogen turnover and N₂O production in the forest floor of beech stands as influenced by forest management. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science-Zeitschrift Fur Pflanzenernahrung und Bodenkunde* 170:134-144.
- Davidson, E.A., S.C. Hart, C.A. Shanks und M.K. Firestone. 1991. Measuring gross nitrogen mineralization, and nitrification by ¹⁵N isotopic pool dilution in intact soil cores. *European Journal of Soil Science* 42:225-349.
- DIN EN ISO 8192. 2007. Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der Hemmung des Sauerstoffverbrauchs von Belebtschlamm nach Kohlenstoff- und Ammonium-Oxidation.
- DIN EN ISO 9509. 2006. Wasserbeschaffenheit - Toxizitätstest zur Bestimmung der Nitrifikationshemmung in Belebtschlamm.
- DIN EN ISO 11732. 2005. Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Ammoniumstickstoff - Verfahren mittels Fließanalyse (CFA und FIA) und spektrometrischer Detektion.
- DIN EN ISO 13395. 1996. Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Nitritstickstoff, Nitratstickstoff und der Summe von beiden mit der Fließanalytik (CFA und FIA) und spektrometrischer Detektion.
- DIN ISO 10694. 1996. Bestimmung von organischem Kohlenwasserstoff und Gesamtkohlenstoff nach trockener Verbrennung (Elementaranalyse).
- DIN ISO 11461. 2002. Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehalts auf Grundlage des Volumens.
- DIN ISO 11465. 1996. Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehalts auf Grundlage der Masse.
- DIN ISO 15685. 2004. Bodenbeschaffenheit - Bestimmung der potentiellen Nitrifizierung und Hemmung der Nitrifizierung - Schnellverfahren mittels Ammoniumoxidation.
- Dobbie, K.E. und K.A. Smith. 2003. Nitrous oxide emission factors for agricultural soils in Great Britain: The impact of soil water-filled pore space and other controlling variables. *Global Change Biology* 9:204-218.
- Ebeling, J.M., M.B. Timmons und J.J. Bisogni. 2006. Engineering analysis of the stoichiometry of photoautotrophic, autotrophic, and heterotrophic removal of ammonia-nitrogen in aquaculture systems. *Aquaculture* 257:346-358.
- Environment Waikato Technical Report. 2004. Nitrification and Urease Inhibitors. A Review of the National and International Literature on their Effects on Nitrate Leaching, Greenhouse Gas Emissions and Ammonia Volatilisation from Temperate Legume-Based Pastoral Systems.
- Eno, C.F. 1960. Nitrate production in the field by incubating the soil in polyethylene bags. *Soil Science Society of America Journal* 24:277-279.
- FAO. 1998. World reference base for soil resources. *World Soil Resour. Rep.84*. FAO, Rome.
- Firestone, M.K. und E.A. Davidson. 1989. Microbial basis for N₂O and NO production and consumption.
- Flessa, H., R. Ruser, R. Schilling, N. Löffel, J.C. Munch, E.A. Kaiser und F. Beese. 2002. N₂O and CH₄ fluxes in potato fields: Automated measurement, management effects and temporal variation. *Geoderma* 105:307-325.
- Frank, C. 1996. Nitrifikation und N-Mineralisation in sauren und Dolomit-gekalkten Nadelwaldböden im Fichtelgebirge. Ph.D. Dissertation, Universität Bayreuth, Bayreuth.

- Gao, Y., P. Luo, N. Wu und H. Chen. 2008a. Nitrification and denitrification in an alpine meadow soil of the eastern Tibetan Plateau. *Acta Agriculturae Scandinavica* 58:93-96.
- Gao, Y.H., P. Luo, N. Wu, H. Chen und G.X. Wang. 2008b. Impacts of grazing intensity on nitrogen pools and nitrogen cycle in an alpine meadow on the eastern Tibetan Plateau. *Applied Ecology and Environmental Research* 6:67.
- Germann-Bauer, M.P. und A. Amberger. 1989. Degradation of the nitrification inhibitor 1-amidino-2-thiourea in soils, and its action in *Nitrosomonas* pure culture and soil incubation experiments. *Fertilizer Research* 19:13.
- Guiraud, G. und C. Marol. 1992. Influence of temperature on mineralization kinetics with a nitrification inhibitor (mixture of dicyandiamide and ammonium thiosulphate). *Biology and Fertility of Soils* 13:1-5.
- Hatch, D., H. Trindade, L. Cardenas, J. Carneiro, J. Hawkins, D. Scholefield und D. Chadwick. 2005. Laboratory study of the effects of two nitrification inhibitors on greenhouse gas emissions from a slurry-treated arable soil: Impact of diurnal temperature cycle. *Biology and Fertility of Soils* 41:225-232.
- Hatch, D.J., S.C. Jarvis, R.J. Parkinson und R.D. Lovell. 2000. Combining field incubation with nitrogen-15 labelling to examine nitrogen transformations in low to high intensity grassland management systems. *Biology and Fertility of Soils* 30:492-499.
- Heidenfelder, A. 2002. Einfluß von Klima und Bewirtschaftung auf am N-Umsatz beteiligte mikrobielle Prozesse in Waldböden. Ph.D. Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Freiburg.
- Hillebrand, M. 2008. Real-time In Situ Measurements of Trace Gases from Agriculturally Cultivated Soils by Means of Laser Spectroscopic Techniques. Ph.D. Dissertation, Universität Hohenheim, Stuttgart.
- Hoyle, F.C., D.V. Murphy und I.R.P. Fillery. 2006. Temperature and stubble management influence microbial CO₂-C evolution and gross N transformation rates. *Soil Biology and Biochemistry* 38:71-80.
- Ingwersen, J. 1996. Entwicklung und Anwendung eines prozeßorientierten Modells zur Beschreibung der pedogenen N₂O-Emission des Fichtenstandortes "Höglwald". Diplomarbeit, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Braunschweig.
- Ingwersen, J., K. Butterbach-Bahl, R. Gasche, O. Richter und H. Papen. 1999. Barometric process separation: New method for quantifying nitrification, denitrification, and nitrous oxide sources in soils. *Soil Science Society of America Journal* 63:117-128.
- Ingwersen, J., U. Schwarz, C.F. Stange, X. Ju und T. Streck. 2008. Shortcomings in the commercialized Barometric Process Separation Measuring System. *Soil Science Society of America Journal* 72:135-142.
- Irigoyen, I., J. Muro, M. Azpilikueta, P. Aparicio-Tejo und C. Lamsfus. 2003. Ammonium oxidation kinetics in the presence of nitrification inhibitors DCD and DMPP at various temperatures. *Australian Journal of Soil Research* 41:1177-1183.
- Ju, X.-T., G.-X. Xing, X.-P. Chen, S.-L. Zhang, L.-J. Zhang, X.-J. Liu, Z.-L. Cui, B. Yin, P. Christie, Z.-L. Zhu und F.-S. Zhang. 2009. Reducing environmental risk by improving N management in intensive Chinese agricultural systems. *PNAS* 106.
- Khahil, M.I. und E.M. Baggs. 2005. CH₄ oxidation and N₂O emissions at varied soil water-filled pore spaces and headspace CH₄ concentrations. *Soil Biology & Biochemistry* 37:1785-1794.

- Kiese, R., B. Hewett und K. Butterbach-Bahl. 2008. Seasonal dynamic of gross nitrification and N₂O emission at two tropical rainforest sites in Queensland, Australia. *Plant and Soil* 309:105–117.
- Kiese, R., H. Papen, E. Zumbusch und K. Butterbach-Bahl. 2002. Nitrification activity in tropical rain forest soils of the Coastal Lowlands and Atherton Tablelands, Queensland, Australia. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 165:682-685.
- Kirk, G.J.D. und P.H. Nye. 1991. A model of ammonia volatilization from applied urea. V. The effects of steady-state drainage and evaporation. *European Journal of Soil Science* 42:103-113.
- Kirkham, D. und W.V. Bartholomew. 1954. Equations for following nutrient transformations in soil, utilizing tracer data. *Soil Science Society of America Proceedings* 18:33-34.
- Lamers, M. 2008. Nitrous Oxide Emissions from Mineral and Organic Hillslope Soils of a Temperate Spruce Forest Ecosystem: Measurements and Modelling. Ph.D. Dissertation, Universität Hohenheim, Stuttgart.
- Leininger, S., T. Urich, M. Schloter, L. Schwark, J. Qi, G.W. Nicol, J.I. Prosser, S.C. Schuster und C. Schleper. 2006. Archaea predominate among ammonia-oxidizing prokaryotes in soils. *Nature* 442:806-809.
- Lin, S. 1995. Einfluss von Düngungsmaßnahmen auf die N-Umsetzung im Boden unter besonderer Berücksichtigung von Gülle und Nitrifikationshemmern. Ph.D. Dissertation, Christian-Albrechts-Universität, Kiel.
- Macadam, X., A.d. Prado, P. Merino, J. Estavillo, M. Pinto und C. Gonzalez-Murua. 2003. Dicyandiamide and 3,4-dimethyl pyrazole phosphate decrease N₂O emissions from grassland but dicyandiamide produces deleterious effects in clover. *Journal of Plant Physiology* 160:1517-1523.
- Mariotti, A. 1983. Atmospheric nitrogen is a reliable standard for natural ¹⁵N abundance measurements. *Nature* 303:685-687.
- Matejek, B., M. Kohlpaintner, R. Gasche, C. Huber, M. Dannenmann und H. Papen. 2008. The small-scale pattern of seepage water nitrate concentration in an N saturated spruce forest is regulated by net N mineralization in the organic layer. *Plant and Soil* 310:167–179.
- Metcalf and Eddy, I. 1991. *Wastewater engineering: Treatment, disposal and reuse*. 3. Auflage. McGraw-Hill Book Co., New York.
- Müller, C., M.K. Abbasi, C. Kammann, T.J. Clough, R.R. Sherlock, R.J. Stevens und H.-J. Jäger. 2004. Soil Respiratory Quotient Determined via Barometric Process Separation Combined with Nitrogen-15 Labeling. *Soil Science Society of America Journal* 68:1610-1615.
- Murphy, D.V., S. Recous, E.A. Stockdale, I.R.P. Fillery, L.S. Jensen, D.J. Hatch und K.W.T. Goulding. 2003. Gross nitrogen fluxes in soil: Theory, measurement and application of N-15 pool dilution techniques. *Advances in Agronomy* 79:69-118.
- Olivier, J.G.J., A.F. Bouwman, K.W. Hoek und J.J.M. Berdowski. 1998. Global air emission inventories for anthropogenic sources of NO_x, NH₃ and N₂O in 1990. *Environmental Pollution* 102:135-148.
- Pacholski, A. 2003. Calibration of a simple method for determining ammonia volatilization in the field - experiments in Henan province, China und modelling results. Ph.D. Dissertation, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Braunschweig.

- Rajbanshi, S.S., G. Benckiser und J.C.G. Ottow. 1992. Effects of concentration, incubation temperature, and repeated applications on degradation kinetics of dicyandiamide (DCD) in model experiments with a silt loam soil. *Biology and Fertility of Soils* 13:61-64.
- Recous, S., C. Aita und B. Mary. 1999. In situ changes in gross N transformations in bare soil after addition of straw. *Soil Biology and Biochemistry* 31:119-133.
- Rheinheimer, G. 1988. *Mikrobiologie der Gewässer*. 4. Auflage. Fischer-Verlag, Stuttgart.
- Richter, J. 1987. *The soil as a reactor: Modeling process in soil*. Catena Verlag, Gremlingen.
- Roelcke, M. 1994. Die Ammoniak-Volatilisation nach Ausbringung von Mineraldünger-Stickstoff in carbonatreichen chinesischen Löß-Ackerböden. Ph.D. Dissertation, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Braunschweig.
- Rosenkranz, P., N. Bruggemann, H. Papen, Z. Xu, L. Horvath und K. Butterbach-Bahl. 2006. Soil N and C trace gas fluxes and microbial soil N turnover in a sessile oak (*Quercus petraea* (Matt.) Liebl.) forest in Hungary. *Plant and Soil* 286:301-322.
- Russow, R. 1999. Determination of N-15 in N-15-enriched nitrite and nitrate in aqueous samples by reaction continuous-flow quadrupole mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 13:1334-1338.
- Scheffer, F., P. Schachtschabel, H.-P. Blume, G. Brümmer, K.H. Hartge und U. Schwertmann. 2008. *Lehrbuch der Bodenkunde*. 15. Auflage. Enke Verlag, Stuttgart.
- Schlegel, H.G. 2006. *Allgemeine Mikrobiologie*. 8. Auflage. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- Schlichting, E., H.-P. Blume und K. Stahr. 1995. *Bodenkundliches Praktikum* Blackwell Wissenschafts-Verlag, Berlin, Wien.
- Schröder, P. 2000. *Die Klimate der Welt: Aktuelle Daten und Erläuterungen* Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- Schwarz, U. 2003. Optimierung ökotoxikologischer Testverfahren zur Bestimmung der Nitrifikationshemmung. Diplomarbeit, Universität Bayreuth, Bayreuth.
- Stange, C.F. 2007. A novel approach to combine response functions in ecological process modelling. *Ecological Modelling* 204:547.
- Stange, C.F. und H.-U. Neue. 2009. Seasonal variation of gross nitrification rates at three differently treated long-term fertilisations sites. *Biogeosciences Discussions* 6:1565-1598.
- Stange, C.F., O. Spott, B. Apelt und R. Russow. 2007. Automated and rapid online determination of ¹⁵N abundance and concentration of ammonium, nitrite or nitrate in aqueous samples by the SPINMAS technique. *Isotopes in Environmental and Health Studies* 43:227-236.
- Sun, G., N. Wu und P. Luo. 2005. Soil N pools and transformation rates under different land uses in a subalpine forest-grassland ecotone. *Pedosphere* 15:52-58.
- Sun, G., P. Luo, N. Wu, P.F. Qiu, Y.H. Gao, H. Chen und F.S. Shi. 2009. *Stellera chamaejasme* L. increases soil N availability, turnover rates and microbial biomass in an alpine meadow ecosystem on the eastern Tibetan Plateau of China. *Soil Biology & Biochemistry* 41:86.
- UMS. 2000. BaPS Barometric Process Separation for the determination of gross nitrification and denitrification rates in soils. UMS GmbH, München.

- Verma, A., L. Tyagi und S.N. Singh. 2008. Attenuation of N₂O emission rates from agricultural soil at different dicyandiamide concentrations. *Environmental Monitoring and Assessment* 137:287-293.
- Wan, Y., X. Ju, J. Ingwersen, U. Schwarz, C.F. Stange, F. Zhang und T. Streck. 2009. Gross Nitrogen Transformations and Related Nitrous Oxide Emissions in an Intensively Used Calcareous Soil. *Soil Science Society of America Journal* 73:102-112.
- Willke, T. 1998. Reaktionskinetische und wachstumsphysiologische Untersuchungen an freien und immobilisierten Nitrifizierern. Ph.D. Dissertation, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Braunschweig.
- Wrage, N. 2003. Pitfalls in measuring nitrous oxide production in nitrifiers. Ph.D. Dissertation, Wageningen University, Wageningen.
- Wrage, N., J.W.v. Groenigen, O. Oenema und E.M. Baggs. 2005. A novel dual-isotope labelling method for distinguishing between soil sources of N₂O. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 19:3298-3306.
- Zaman, M. und S.X. Chang. 2004. Substrate type, temperature, and moisture content affect gross and net N mineralization and nitrification rates in agroforestry systems. *Biology and Fertility of Soils* 39:269-279.
- Zaman, M. und J.D. Blennerhassett. 2009. Effects of the different rates of urease and nitrification inhibitors on gaseous emissions of ammonia and nitrous oxide, nitrate leaching and pasture production from urine patches in an intensive grazed pasture system. *Agriculture, Ecosystems and Environment* Article in Press.
- Zaman, M., H.J. Di und K.C. Cameron. 1999. A field study of gross rates of N mineralization and nitrification and their relationships to microbial biomass and enzyme activities in soils treated with dairy effluent and ammonium fertilizer. *Soil Use and Management* 15:188-194.
- Zerulla, W., T. Barth, J. Dressel, K. Erhardt, K.H.v. Locquenghien, G. Pasda, M. Rädle und A.H. Wissemeier. 2001. 3,4-Dimethylpyrazole phosphate (DMPP) - a new nitrification inhibitor for agriculture and horticulture - An introduction. *Biology and Fertility of Soils* 34:79-84.

8 Verzeichnisse

8.1 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Publikationen, die mit der BaPS arbeiteten und deren Ergebnisse	7
Tabelle 2: Die gewählten Standorte und deren Merkmale	11
Tabelle 3: Übersicht über die Anzahl der Referenzmessungen an den verschiedenen Standorten, die mit Hilfe der BaPS-Technik und ¹⁵ N-Verdünnungsmethode gemacht wurden.	34
Tabelle 4: Übersicht der Nitrifikationsinhibitoren und ihre Konzentrationen bei den unterschiedlichen Standorten.	36
Tabelle 5: Verhältnisse von CO ₂ -Produktion aus der Respiration zu O ₂ -Verbrauch aus der Nitrifikation ($\Delta\text{CO}_{2,\text{R}}/\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$); CO ₂ -Produktion aus der Denitrifikation zu O ₂ -Verbrauch aus der Nitrifikation ($\Delta\text{CO}_{2,\text{Den}}/\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$) und N ₂ O-Messungen bei den Referenzversuchen. Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung.	50
Tabelle 6: :Verhältnisse von CO ₂ -Produktion aus der Respiration zu O ₂ -Verbrauch aus der Nitrifikation ($\Delta\text{CO}_{2,\text{R}}/\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$); CO ₂ -Produktion aus der Denitrifikation zu O ₂ -Verbrauch aus der Nitrifikation ($\Delta\text{CO}_{2,\text{Den}}/\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$) und N ₂ O-Messungen bei den Vorversuchen. Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung.	59
Tabelle 7: :Verhältnisse von CO ₂ -Produktion aus der Respiration zu O ₂ -Verbrauch aus der Nitrifikation ($\Delta\text{CO}_{2,\text{R}}/\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$); CO ₂ -Produktion aus der Denitrifikation zu O ₂ -Verbrauch aus der Nitrifikation ($\Delta\text{CO}_{2,\text{Den}}/\Delta\text{O}_{2,\text{Nit}}$) und N ₂ O-Messungen bei den Hauptversuchen. Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung.	85
Tabelle 8: Ergebnisse der BaPS-, ¹⁵ N- und gaschromatographische Messungen bei den Referenzmessungen.....	133
Tabelle 9: Ergebnisse der BaPS-, ¹⁵ N- und gaschromatographische Messungen bei den Vorversuchen.	136
Tabelle 10: Ergebnisse der BaPS-, ¹⁵ N- und gaschromatographische Messungen bei den Hauptversuchen.....	138

8.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung des Stickstoffkreislaufs.....	3
Abbildung 2: Die BaPS-Inkubationskammer mit Kühler und Interface aus der Biogeophysik (Universität Hohenheim).....	12
Abbildung 3: Summe CO _{2,gel} , HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ in Abhängigkeit des pH des Bodens bei einem CO ₂ -Partialdruck von 40 bzw. 400 Pa und einer Temperatur von 15°C.....	22
Abbildung 4: Bestimmung der Bruttonitrifikationsraten mit Hilfe der ¹⁵ N-Verdünnungsmethode in Böden vor der Inkubation (Breuer, 2002).	29
Abbildung 5: Bestimmung der Bruttonitrifikationsraten mit Hilfe der ¹⁵ N-Verdünnungsmethode in Böden zum Zeitpunkt t ₀ (Breuer, 2002).	30
Abbildung 6: Bestimmung der Bruttonitrifikationsraten mit Hilfe der ¹⁵ N-Verdünnungsmethode in Böden zum Zeitpunkt t ₁ (Breuer, 2002).	30

Abbildung 7: $^{13}\text{CO}_2$ markierter CO_2 -Pool mit „inflow“ und „outflow“	32
Abbildung 8: Versuchsdurchführung. Homogenisierter Boden wird mit ^{15}N -Nitrat markiert (①) und anschließend in der BaPS-Inkubationskammer (④) und im SPINMAS (⑥) gemessen.	34
Abbildung 9: Versuchsaufbau der $^{13}\text{CO}_2$ -Markierung. CO_2 freie Luft (②) wird mit $^{13}\text{CO}_2$ (③) angereicherte und mit Hilfe eines Kompressors (①) in die BaPS-Inkubationskammer (⑤) gepumpt.	38
Abbildung 10: Sensitivität der Bruttonitrifikationsraten in Abhängigkeit von δ_2 bei unterschiedlichen ε und $\delta_1 = 16,6$; $\varepsilon_1 = 1,83$; $\text{RQ} = 1$	41
Abbildung 11: Sensitivität der Bruttonitrifikationsraten in Abhängigkeit von der autotrophen Nitrifikation (A_{Nit}) bei $\delta_1 = 16,6$; $\delta_2 = \infty$; $\varepsilon_1 = 1,83$; $\varepsilon_2 = 2$; $\text{RQ} = 1$	42
Abbildung 12: Sensitivität des Respirationsquotienten auf die Berechnung der BaPS-Nitrifikationsraten bei $\delta = 16,6$; $\text{RQ}_1 = 1$ und verschiedenen $\text{CO}_{2,\text{R}}/\text{O}_{2,\text{Nit}}$ -Verhältnissen.	43
Abbildung 13: Sensitivität des pH-Wertes bei der Berechnung der BaPS-Nitrifikationsraten (150 ml H_2O ; 800 ml Headspace; 15°C ; $\text{N}_x\text{O}_y = 0$; $\delta = 16,6$; $\text{RQ} = 1$; verschiedene $\text{CO}_{2,\text{R}}/\text{O}_{2,\text{Nit}}$ -Verhältnisse).	44
Abbildung 14: Sensitivität von α_2 bei der Berechnung der BaPS-Nitrifikationsraten für $\alpha_1 = 2,33$; $\delta = 16,6$; $\text{RQ} = 1$ und verschiedene $\text{CO}_{2,\text{Den}}/\text{O}_{2,\text{Nit}}$ -Verhältnisse.	45
Abbildung 15: Vermeintliche Denitrifikationsraten, die durch Temperaturfehlmessungen (ΔT) verursacht werden (Headspace = 800 ml; $\Delta t = 12\text{h}$; $\text{TG} = 900\text{ g}$, $p(t_0) = 95000\text{ Pa}$; $\text{O}_2(t_0) = 20,5\%$; $\Delta p = -1000\text{ Pa}$; $\Delta\text{O}_2 = 2\%$; $T_x = 15^\circ\text{C}$). Variationen von Δp (A); $p(t_0)$ (B); ΔO_2 (C) und T_x (D).	46
Abbildung 16: Änderung der Nitrifikationsrate durch den Einfluss der Denitrifikation ($\alpha = 2,33$; $\delta = 16,6$; $\varepsilon = 1,83$; $\text{RQ} = 1$)	47
Abbildung 17: Bruttonitrifikationsraten der Referenzmessung am Standort „Goldener Acker“ gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O . Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung (^{15}N -Messung: $n=1$; BaPS: $n=3$). Unterschiedliche Buchstaben: Unterschiedlicher Mittelwert ($P < 0,05$, ANOVA + Post Hoc LSD).	51
Abbildung 18: Bruttonitrifikationsraten der Referenzmessung am Standort „Dong Bei Wang 1a“ gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O . Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung ($n=4$). Unterschiedliche Buchstaben: Unterschiedlicher Mittelwert ($P < 0,05$, ANOVA + Post Hoc LSD).	52
Abbildung 19: Bruttonitrifikationsraten der Referenzmessung am Standort „Dong Bei Wang 1b“ gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O . Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung ($n=3$). Unterschiedliche Buchstaben: Unterschiedlicher Mittelwert ($P < 0,05$, ANOVA + Post Hoc LSD).	53
Abbildung 20: Bruttonitrifikationsraten der Referenzmessung am Standort „Heidfeldhof 1a“ gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O . Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung (^{15}N -Messung: $n=3$; BaPS: $n=4$). Unterschiedliche Buchstaben: Unterschiedlicher Mittelwert ($P < 0,05$, ANOVA + Post Hoc LSD).	54
Abbildung 21: Bruttonitrifikationsraten der Referenzmessung am Standort „Heidfeldhof 1b“ gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in	

CaCl ₂ und H ₂ O. Jeweils Mittelwerte ±Standardabweichung (n=8). Unterschiedliche Buchstaben: Unterschiedlicher Mittelwert (P<0,05, ANOVA + Post Hoc LSD).....	55
Abbildung 22: Bruttonitrifikationsraten der Referenzmessung am Standort „Heidfeldhof 1c“ gemessen mit der ¹⁵ N-Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl ₂ und H ₂ O. Jeweils Mittelwerte ±Standardabweichung (¹⁵ N-Messung: n=5; BaPS: n=9). Unterschiedliche Buchstaben: Unterschiedlicher Mittelwert (P<0,05, ANOVA + Post Hoc LSD).....	56
Abbildung 23: Bruttonitrifikationsraten der Referenzmessung am Standort „Rastatt“ gemessen mit der ¹⁵ N-Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl ₂ und H ₂ O. Jeweils Mittelwerte ±Standardabweichung (¹⁵ N-Messung: n=4; BaPS: n=5). Unterschiedliche Buchstaben: Unterschiedlicher Mittelwert (P<0,05, ANOVA + Post Hoc LSD).....	57
Abbildung 24: Druckänderung nach Ammoniakinjektion in BaPS-Inkubationskammer, die mit einer Säurefalle versehen war.....	61
Abbildung 25: Vergleich der Bruttonitrifikationsraten zwischen der Referenzmessung und ungestörtem Boden am Standort „Goldener Acker“, gemessen mit der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl ₂ und H ₂ O. Jeweils Mittelwerte ±Standardabweichung (Referenzmessung: n=3).....	62
Abbildung 26: BaPS-Messung am Standort Heidfeldhof unter Zugabe des Nitrifikationsinhibitors DCD (110 mg kg ⁻¹ Boden).....	63
Abbildung 27: Bruttonitrifikationsraten bei unterschiedlicher DMPP-Applikation a) 48 mg kg ⁻¹ Boden; b) 1195 mg kg ⁻¹ Boden c) 11950 mg kg ⁻¹ Boden am Standort „Goldener Acker“, gemessen mit der ¹⁵ N-Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl ₂ und H ₂ O.....	63
Abbildung 28: Bruttonitrifikationsraten bei DCD-Applikation 11 mg kg ⁻¹ Boden am Standort „Goldener Acker“, gemessen mit der ¹⁵ N-Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl ₂ und H ₂ O.....	64
Abbildung 29: Vergleich der Bruttonitrifikationsraten zwischen der Referenzmessung und DMPP- bzw. DCD-Applikation (DMPP: 48 mg kg ⁻¹ Boden, 1195 mg kg ⁻¹ Boden, 11950 mg kg ⁻¹ Boden; DCD 11 mg N kg ⁻¹ Boden) am Standort „Goldener Acker“, gemessen mit der ¹⁵ N-Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl ₂ und H ₂ O. Jeweils Mittelwerte ±Standardabweichung (Referenzmessung: ¹⁵ N-Messung: n=1; BaPS: n=3).....	65
Abbildung 30: Bruttonitrifikationsraten bei unterschiedlicher DCD-Applikation a) 11 mg kg ⁻¹ Boden; b) 110 mg kg ⁻¹ Boden am Standort „Heidfeldhof 1a“, gemessen mit der ¹⁵ N-Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl ₂ und H ₂ O.....	66
Abbildung 31: Bruttonitrifikationsraten bei unterschiedlicher ATH-Applikation a) 11 mg kg ⁻¹ Boden; b) 110 mg kg ⁻¹ Boden am Standort „Heidfeldhof 1a“, gemessen mit der ¹⁵ N-Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl ₂ und H ₂ O.....	66
Abbildung 32: Bruttonitrifikationsraten bei kombinierter ATH- (110 mg kg ⁻¹ Boden) und DCD-Applikation (110 mg kg ⁻¹ Boden) am Standort „Heidfeldhof 1a“, gemessen mit der ¹⁵ N-Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl ₂ und H ₂ O.....	67
Abbildung 33: Bruttonitrifikationsraten bei kombinierter DCD- (220 mg kg ⁻¹ Boden) und DMPP-Applikation (1195 mg kg ⁻¹ Boden) am Standort „Heidfeldhof 1a“, gemessen mit der ¹⁵ N-Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl ₂ und H ₂ O.....	68

- Abbildung 34: Vergleich der Bruttonitrifikationsraten zwischen der Referenzmessung und ATH-, DCD bzw. DMPP-Applikation (DCD: 11 mg kg⁻¹ Boden, 110 mg kg⁻¹ Boden; ATH: 11 mg kg⁻¹ Boden, 110 mg kg⁻¹ Boden; ATH + DCD: 110 mg kg⁻¹ Boden + 110 mg kg⁻¹ Boden; DCD + DMPP: 220 mg kg⁻¹ Boden + 11950 mg kg⁻¹ Boden) am Standort „Heidfeldhof 1a“, gemessen mit der ¹⁵N-Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl₂ und H₂O. Jeweils Mittelwerte ±Standardabweichung (Referenzmessung: ¹⁵N-Messung: n=3; BaPS: n=4)..... 69
- Abbildung 35: Prozentuale Veränderung der t₀-Ammoniumkonzentration zu t₁-Ammoniumkonzentration für die Inhibitoranwendungen bei den Vorversuchen an den Standorten „Goldener Acker“ und „Heidfeldhof 1a“..... 71
- Abbildung 36: Bruttonitrifikationsraten bei Düngung des Bodens (48 mg N kg⁻¹ Boden) am Standort „Heidfeldhof 1a“ (a) und „Heidfeldhof 1b“ (b), gemessen mit der ¹⁵N-Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl₂ und H₂O..... 72
- Abbildung 37: Vergleich der Bruttonitrifikationsraten zwischen der Referenzmessung und Düngung des Bodens (48 mg N kg⁻¹ Boden) am Standort „Heidfeldhof 1a“, gemessen mit der ¹⁵N-Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl₂ und H₂O. Jeweils Mittelwerte ±Standardabweichung (Referenzmessung: ¹⁵N-Messung: n=3; BaPS: n=4)..... 72
- Abbildung 38: Vergleich der Bruttonitrifikationsraten zwischen der Referenzmessung und Düngung des Bodens (48 mg N kg⁻¹ Boden) am Standort „Heidfeldhof 1b“, gemessen mit der ¹⁵N-Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl₂ und H₂O. Jeweils Mittelwerte ±Standardabweichung (Referenzmessung: n=8; Düngung des Bodens: n=2)..... 73
- Abbildung 39: Bruttonitrifikationsraten bei Düngung des Bodens (48 mg N kg⁻¹ Boden) und ATH-Zugabe (110 mg kg⁻¹ Boden) am Standort „Heidfeldhof 1a“, gemessen mit der ¹⁵N-Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl₂ und H₂O..... 74
- Abbildung 40: Vergleich der Bruttonitrifikationsraten zwischen der Referenzmessung, Düngung des Bodens (48 mg N kg⁻¹ Boden) und Düngung des Bodens mit ATH-Applikation (Düngung: 48 mg kg⁻¹ Boden; ATH: 110 mg kg⁻¹ Boden) am Standort „Heidfeldhof 1a“, gemessen mit der ¹⁵N-Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl₂ und H₂O. Jeweils Mittelwerte ±Standardabweichung (Referenzmessung: ¹⁵N-Messung: n=3; BaPS: n=4)..... 75
- Abbildung 41: Bruttonitrifikationsraten des gemahlten Bodens an den Standortorten „Heidfeldhof 1a“ (a) und „Heidfeldhof 1b“ (b), gemessen mit der ¹⁵N-Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl₂ und H₂O..... 76
- Abbildung 42: Bruttonitrifikationsraten des gemahlten Bodens mit DMPP und DCD-Zugabe (DCD 240 mg kg⁻¹ Boden; DMPP 1260 mg kg⁻¹ Boden) am Standort „Heidfeldhof 1a“, gemessen mit der ¹⁵N-Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl₂ und H₂O..... 77
- Abbildung 43: Vergleich der Bruttonitrifikationsraten zwischen Mahlen des Bodens und Mahlen des Bodens mit DMPP und DCD-Applikation (DCD 240 mg kg⁻¹ Boden; DMPP 1260 mg kg⁻¹ Boden) am Standort „Heidfeldhof 1a“, gemessen mit der ¹⁵N-Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl₂ und H₂O..... 78
- Abbildung 44: Bruttonitrifikationsraten des autoklavierten Bodens an den Standortorten „Heidfeldhof 1a“ (a) und „Heidfeldhof 1b“ (b), gemessen mit der ¹⁵N-Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl₂ und H₂O..... 79

- Abbildung 45: Bruttonitrifikationsraten des mit Natriumazid versetzten Bodens am Standort „Heidfeldhof 1a“, gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O 79
- Abbildung 46: Bruttonitrifikationsraten des mit $^{13}\text{CO}_2$ gelabelten Bodens an den Standorten „Goldener Acker“ (a), „Heidfeldhof 1b“ (b) und „Heidfeldhof 1c“ (c), gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O 80
- Abbildung 47: Vergleich der Bruttonitrifikationsraten zwischen der Referenzmessung und der $^{13}\text{CO}_2$ -Verdünnungsmethode am Standort „Goldener Acker“, gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O . Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung (Referenzmessung: ^{15}N -Messung: n=1; BaPS: n=3). 81
- Abbildung 48: Vergleich der Bruttonitrifikationsraten zwischen der Referenzmessung und der $^{13}\text{CO}_2$ -Verdünnungsmethode am Standort „Heidfeldhof 1b“, gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O . Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung (Referenzmessung: n=8). 82
- Abbildung 49: Vergleich der Bruttonitrifikationsraten zwischen der Referenzmessung und der $^{13}\text{CO}_2$ -Verdünnungsmethode am Standort „Heidfeldhof 1c“, gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O . Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung (Referenzmessung: ^{15}N -Messung: n=5; BaPS: n=9; $^{13}\text{CO}_2$ -Verdünnungsmethode: n=2). 82
- Abbildung 50: CO_2 -inflow und outflow gemessen mit der $^{13}\text{CO}_2$ -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik an den Standorten „Goldener Acker“, „Heidfeldhof 1b“ und „Heidfeldhof 1c“ für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O 83
- Abbildung 51: Gemessene Denitrifikationsraten mit der BaPS ohne bzw. mit Säurefalle am Standort „Dong Bei Wang 2004“. Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung (n=8). Unterschiedliche Buchstaben: Unterschiedlicher Mittelwert. 87
- Abbildung 52: Bruttonitrifikationsraten des feldfrischen Bodens an den Standorten „Dong Bei Wang 1b“ (a) und „Rastatt“ (b), gemessen mit der BaPS-Methode für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O . Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung (n=3). Unterschiedliche Buchstaben: Unterschiedlicher Mittelwert ($P < 0,05$, ANOVA + Post Hoc LSD). 88
- Abbildung 53: Vergleich der Bruttonitrifikationsraten zwischen der Referenzmessung und feldfrischem Boden am Standort „Dong Bei Wang 1b“, gemessen mit der BaPS-Methode für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O . Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung (n=3). Unterschiedliche Buchstaben: Unterschiedlicher Mittelwert ($P < 0,05$, ANOVA + Post Hoc LSD). 88
- Abbildung 54: Vergleich der Bruttonitrifikationsraten zwischen der Referenzmessung und feldfrischem Boden am Standort „Rastatt“, gemessen mit der BaPS-Methode für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O . Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung (Referenzmessung: n=5; feldfrischer Boden: n=3). Unterschiedliche Buchstaben: Unterschiedlicher Mittelwert ($P < 0,05$, ANOVA + Post Hoc Tamhane). 89
- Abbildung 55: Bruttonitrifikationsraten bei DCD-Applikation a) 11 mg kg^{-1} Boden; b) 110 mg kg^{-1} Boden am Standort „Heidfeldhof 1b“, gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O . Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung (n=4). Unterschiedliche Buchstaben: Unterschiedlicher Mittelwert ($P < 0,05$, ANOVA + Post Hoc LSD). 90
- Abbildung 56: Vergleich der Bruttonitrifikationsraten zwischen der Referenzmessung und DCD-Applikation am Standort „Heidfeldhof 1b“, gemessen mit der ^{15}N -

Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O . Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung (Referenzmessung: $n=8$; DCD-Applikation: $n=4$). Unterschiedliche Buchstaben: Unterschiedlicher Mittelwert ($P<0,05$, ANOVA + Post Hoc LSD).....	91
Abbildung 57: Prozentuale Veränderung der t_0 -Ammoniumkonzentration zu t_1 -Ammoniumkonzentration bei DCD-Applikation am Standorten „Heidfeldhof 1b“.....	92
Abbildung 58: Bruttonitrifikationsraten bei Düngung des Bodens (48 mg N kg^{-1} Boden) am Standort „Rastatt“, gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O . Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung ($n=3$). Unterschiedliche Buchstaben: Unterschiedlicher Mittelwert ($P<0,05$, ANOVA + Post Hoc LSD).....	93
Abbildung 59: Vergleich der Bruttonitrifikationsraten zwischen der Referenzmessung und Düngung des Bodens (48 mg N kg^{-1} Boden) am Standort „Rastatt“, gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O . Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung (Referenzmessung: ^{15}N -Messung: $n=4$; BaPS: $n=5$; Düngung des Bodens $n=3$). Unterschiedliche Buchstaben: Unterschiedlicher Mittelwert ($P<0,05$, ANOVA + Post Hoc Tamhane).....	94
Abbildung 60: Vergleich der Bruttonitrifikationsraten zwischen der Referenzmessung und steigendem WFPS am Standort „Dong Bei Wang 1b“, gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O . Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung ($n=3$). Unterschiedliche Buchstaben: Unterschiedlicher Mittelwert ($P<0,05$, ANOVA + Post Hoc LSD).....	96
Abbildung 61: Vergleich der Bruttonitrifikationsraten bei steigendem WFPS am Standort „Dong Bei Wang 1b“, gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode. Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung ($n=3$). Unterschiedliche Buchstaben: Unterschiedlicher Mittelwert ($P<0,05$, ANOVA + Post Hoc LSD).....	97
Abbildung 62: Bruttonitrifikationsraten bei unterschiedlichen Temperaturen und WFPS am Standort „Dong Bei Wang 1a“, gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode und der BaPS-Technik für einen pH-Wert in CaCl_2 und H_2O . Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung ($n=3$). Unterschiedliche Buchstaben: Unterschiedlicher Mittelwert ($P<0,05$, ANOVA + Post Hoc LSD).....	98
Abbildung 63: Vergleich der Bruttonitrifikationsraten bei steigendem WFPS und unterschiedlichen Temperaturen am Standort „Dong Bei Wang 1a“, gemessen mit der ^{15}N -Verdünnungsmethode. Jeweils Mittelwerte \pm Standardabweichung ($n=3$). Unterschiedliche Buchstaben: Unterschiedlicher Mittelwert ($P<0,05$, ANOVA + Post Hoc LSD).....	99
Abbildung 64: Prozentualer Fehler der Nitrifikationsrate bei der Berechnung mit falschem ε in Abhängigkeit von der autotrophen Nitrifikation.....	102
Abbildung 65: Szenarien für ΔCO_2 in Bodenluft und Headspace.....	103

9 Anhang

Sensitivitätsanalyse BaPS

Die relative Sensitivität wird mit Hilfe der Gleichung [110] berechnet.

$$\text{rel. Sensitivität} = \frac{k_{\text{Nit}_1} - k_{\text{Nit}_2}}{k_{\text{Nit}_2}} = \frac{k_{\text{Nit}_1}}{k_{\text{Nit}_2}} - 1 \quad [110]$$

Autotrophe und heterotrophe Nitrifikation

Die Berechnung von k_{Nit} zeigt Gleichung [111].

$$k_{\text{Nit}} = \frac{-\Delta O_{2,\text{Nit}} \times M(N) \times 10^9}{\varepsilon \times \Delta t \times TG} \quad [111]$$

Die Formeln [112]-[114] werden im Kapitel 3.2 BaPS-Methode erklärt.

$$\Delta CO_{2,\text{Nit}} = \frac{\Delta O_{2,\text{Nit}}}{\delta} \quad [112]$$

$$\Delta CO_{2,R} = -\gamma \Delta O_{2,\text{Nit}} \quad [113]$$

$$\Delta O_{2,R} = \frac{\Delta CO_{2,R}}{-RQ} \quad [114]$$

Die Summe des verbrauchten Sauerstoffs und des gebildeten Kohlenstoffdioxids ist bei der Nitrifikation und Respiration unabhängig von δ und ε . Somit lassen sich Gleichungen [115] und [116] formulieren.

$$\Delta O_{2,\text{Nit}_1} + \Delta O_{2,R_1} = \Delta O_{2,\text{Nit}_2} + \Delta O_{2,R_2} \quad [115]$$

$$\Delta CO_{2,\text{Nit}_1} + \Delta CO_{2,R_1} = \Delta CO_{2,\text{Nit}_2} + \Delta CO_{2,R_2} \quad [116]$$

Die Formel [114] wird in [115] eingesetzt (Gleichung [117]).

$$\Delta O_{2,\text{Nit}_1} - \frac{\Delta CO_{2,R_1}}{RQ} = \Delta O_{2,\text{Nit}_2} + \Delta O_{2,R_2} \quad [117]$$

Die Formel [113] wird in [117] eingesetzt (Gleichung [118]).

$$\Delta O_{2,\text{Nit}_1} + \frac{\gamma_1 \Delta O_{2,\text{Nit}_1}}{RQ} = \Delta O_{2,\text{Nit}_2} + \Delta O_{2,R_2} \quad [118]$$

Die Gleichung [118] wird nach $\Delta O_{2,R_2}$ aufgelöst (Gleichung [119]).

$$\Delta O_{2,\text{Nit}_1} + \frac{\gamma_1 \Delta O_{2,\text{Nit}_1}}{RQ} - \Delta O_{2,\text{Nit}_2} = \Delta O_{2,R_2} \quad [119]$$

Die Formeln [112]-[114] werden in [116] eingesetzt (Gleichung [120])

$$\frac{\Delta O_{2,Nit_1}}{\delta_1} - \gamma_1 \Delta O_{2,Nit_1} = \frac{\Delta O_{2,Nit_2}}{\delta_2} - RQ \Delta O_{2,R_2} \quad [120]$$

Die Formel [119] wird in [120] eingesetzt (Gleichung [121]) und nach $\Delta O_{2,Nit_2}$ aufgelöst (Gleichung [122]).

$$\frac{\Delta O_{2,Nit_1}}{\delta_1} - \gamma_1 \Delta O_{2,Nit_1} = \quad [121]$$

$$\frac{\Delta O_{2,Nit_2}}{\delta_2} - RQ \times (\Delta O_{2,Nit_1} + \frac{\gamma_1 \Delta O_{2,Nit_1}}{RQ} - \Delta O_{2,Nit_2})$$

$$\Delta O_{2,Nit_2} = \frac{\delta_2 (RQ \times \Delta O_{2,Nit_1} + \frac{\Delta O_{2,Nit_1}}{\delta_1})}{\delta_2 RQ + 1} \quad [122]$$

Die Sensitivität (Formel [123]) lässt sich in Abhängigkeit von δ und ε ausdrücken, indem man in [110] die Gleichungen [111] und [122] einsetzt.

$$\begin{aligned} rel. \text{ Sensitivität} &= \frac{\frac{-\Delta O_{2,Nit_1}}{\varepsilon_1} \times \frac{M(N) \times 10^9}{\Delta t \times TG}}{\frac{\delta_2 (RQ \times \Delta O_{2,Nit_1} + \frac{\Delta O_{2,Nit_1}}{\delta_1})}{\varepsilon_2 (\delta_2 RQ + 1)} \times \frac{M(N) \times 10^9}{\Delta t \times TG}} - 1 \\ &= \frac{\varepsilon_2 (\delta_2 RQ + 1)}{\delta_2 \varepsilon_1 (RQ + \frac{1}{\delta_1})} - 1 \end{aligned} \quad [123]$$

Anteil der autotrophen Nitrifikanten

Die Gleichung [110] wird um (A_{Nit}) erweitert ([124]).

$$rel. \text{ Sensitivität} = \frac{k_{Nit_1}}{k_{Nit_1} \times A_{Nit} + k_{Nit_2} \times (1 - A_{Nit})} - 1 \quad [124]$$

Die Formeln [111] und [122] werden in [124] eingesetzt [125].

rel. Sensitivität =

$$\frac{-\Delta O_{2,Nit_1} \times \frac{M(N) \times 10^9}{\varepsilon_1 \times \Delta t \times TG}}{\frac{M(N) \times 10^9}{\Delta t \times TG} \times \left(\frac{-\Delta O_{2,Nit_1}}{\varepsilon_1} \times A_{Nit} + \frac{-\delta_2 (RQ \times \Delta O_{2,Nit_1} + \frac{\Delta O_{2,Nit_1}}{\delta_1})}{\varepsilon_2 (\delta_2 RQ + 1)} \times (1 - A_{Nit}) \right)} - 1$$

$$= \frac{\varepsilon_2}{A_{Nit} \varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - A_{Nit} \varepsilon_1) \left(\frac{\delta_1 \delta_2 RQ + \delta_2}{\delta_1 (\delta_2 RQ + 1)} \right)} - 1$$

[125]

Respirationsquotient

Für die Berechnung der Sensitivität des Respirationsquotienten sind die Gleichungen [115] und [116] gültig. Setzt man die Formeln [112]-[114] in diese ein, erhält man [126] und [59].

$$\Delta O_{2,Nit_1} + \frac{\gamma_1 \Delta O_{2,Nit_1}}{RQ_1} = \Delta O_{2,Nit_2} + \frac{\gamma_2 \Delta O_{2,Nit_2}}{RQ_2} \quad [126]$$

$$\frac{\Delta O_{2,Nit_1}}{\delta} - \gamma_1 \Delta O_{2,Nit_1} = \frac{\Delta O_{2,Nit_2}}{\delta} - \gamma_2 \Delta O_{2,Nit_2} \quad [127]$$

Durch Auflösen von [59] nach γ_2 erhält man [128].

$$\frac{-\frac{\Delta O_{2,Nit_1}}{\delta} + \gamma_1 \Delta O_{2,Nit_1} + \frac{\Delta O_{2,Nit_2}}{\delta}}{\Delta O_{2,Nit_2}} = \gamma_2 \quad [128]$$

Die Formel [128] wird in [126] eingesetzt (Gleichung [129]) und nach $\Delta O_{2,Nit_2}$ aufgelöst (Gleichung [130]).

$$\Delta O_{2,Nit_1} + \frac{\gamma_1 \Delta O_{2,Nit_1}}{RQ_1} = \frac{\left(-\frac{\Delta O_{2,Nit_1}}{\delta} + \gamma_1 \Delta O_{2,Nit_1} + \frac{\Delta O_{2,Nit_2}}{\delta} \right) \Delta O_{2,Nit_2}}{\Delta O_{2,Nit_2}} + \frac{\Delta O_{2,Nit_2}}{RQ_2} \quad [129]$$

$$\begin{aligned}\Delta O_{2,Nit_2} &= \frac{\Delta O_{2,Nit_1}}{\frac{1}{\delta RQ_2} + 1} \times \left(\frac{1}{\delta RQ_2} - \frac{\gamma_1}{RQ_2} + \frac{\gamma_1}{RQ_1} + 1 \right) \\ &= \frac{\Delta O_{2,Nit_1}}{\delta RQ_2 + 1} \times \left(\delta RQ_2 + \frac{\gamma_1 \delta RQ_2}{RQ_1} + 1 - \gamma_1 \delta \right)\end{aligned}\quad [130]$$

Die Sensitivität des Respirationsquotienten lässt sich nach Einsetzen von [111] und [130] in [110], durch Gleichung [131] ausdrücken.

$$\begin{aligned}rel. \text{ Sensitivität} &= \frac{-\Delta O_{2,Nit_1} \times \frac{M(N) \times 10^9}{\varepsilon \times \Delta t \times TG}}{-\frac{\Delta O_{2,Nit_1}}{\delta RQ_2 + 1} \times \left(\delta RQ_2 + \frac{\gamma_1 \delta RQ_2}{RQ_1} + 1 - \gamma_1 \delta \right) \times \frac{M(N) \times 10^9}{\varepsilon \times \Delta t \times TG}} - 1 \\ &= \frac{\delta RQ_2 + 1}{\delta RQ_2 + \frac{\gamma_1 \delta RQ_2}{RQ_1} + 1 - \gamma_1 \delta} - 1\end{aligned}\quad [131]$$

pH-Wert

Für die Berechnung der Sensitivität des pH-Wertes bezüglich der Nitrifikation werden Gleichungen [115] und [132] herangezogen.

$$\begin{aligned}\Delta CO_{2,Nit_1} + \Delta CO_{2,R_1} + \Delta CO_{2,aq_1} &= \Delta CO_{2,Nit_2} + \Delta CO_{2,R_2} + \Delta CO_{2,aq_2} \\ &= \Delta CO_2 - \Delta CO_{2,Den}\end{aligned}\quad [132]$$

In die Gleichung [115] werden die Gleichungen [112]-[114] eingesetzt und aufgelöst nach γ_2 (Gleichung [133]).

$$\begin{aligned}\Delta O_{2,Nit_1} + \frac{\gamma_1 \Delta O_{2,Nit_1}}{RQ} &= \Delta O_{2,Nit_2} + \frac{\gamma_2 \Delta O_{2,Nit_2}}{RQ} \\ \gamma_2 &= \frac{RQ \Delta O_{2,Nit_1}}{\Delta O_{2,Nit_2}} + \frac{\gamma_1 \Delta O_{2,Nit_1}}{\Delta O_{2,Nit_2}} - RQ\end{aligned}\quad [133]$$

In die Gleichung [132] werden die Gleichungen [112]-[114] eingesetzt (Gleichung [134]).

$$\Delta CO_2 - \Delta CO_{2,Den} - \Delta CO_{2,aq_2} = \frac{\Delta O_{2,Nit_2}}{\delta} - \gamma_2 \Delta O_{2,Nit_2}\quad [134]$$

Die Formel [133] wird in [134] eingesetzt (Gleichung [135]) und nach $\Delta O_{2,Nit_2}$ aufgelöst.

$$\begin{aligned} \Delta CO_2 - \Delta CO_{2,Den} - \Delta CO_{2,aq_2} = \\ \frac{\Delta O_{2,Nit_2}}{\delta} - \left(\frac{RQ \Delta O_{2,Nit_1}}{\Delta O_{2,Nit_2}} + \frac{\gamma_1 \Delta O_{2,Nit_1}}{\Delta O_{2,Nit_2}} - RQ \right) \times \Delta O_{2,Nit_2} \\ \Delta O_{2,Nit_2} = \frac{\Delta O_{2,Nit_1} (\gamma_1 + RQ) + \Delta CO_2 - \Delta CO_{2,aq_2} - \Delta CO_{2,Den}}{RQ + \frac{1}{\delta}} \end{aligned} \quad [135]$$

$\Delta CO_{2,aq}$ lässt sich in Abhängigkeit von ΔCO_2 durch Gleichung [136] ausdrücken (Kapitel 3.2 BaPS-Methode).

$$\Delta CO_{2,aq} = -10^{-8} \times V_{aq} \times KH_{CO_2} \times \frac{R \times T}{V_{head}} \times \left(1 + \frac{K_{H_2CO_3}}{(H^+)} + \frac{K_{H_2CO_3} K_{HCO_3}}{(H^+)^2} \right) \times \Delta CO_2 \quad [136]$$

An dieser Stelle wird die Variable z (Gleichung [137]), die für einen Teil des Kalk-Kohlensäuregleichgewichts steht, eingeführt. Dadurch werden die Gleichungen übersichtlicher gestaltet.

$$\begin{aligned} z = -10^{-8} \times V_{aq} \times KH_{CO_2} \times \frac{R \times T}{V_{head}} \times \left(1 + \frac{K_{H_2CO_3}}{(H^+)} + \frac{K_{H_2CO_3} K_{HCO_3}}{(H^+)^2} \right) \\ z_1 = -10^{-8} \times V_{aq} \times KH_{CO_2} \times \frac{R \times T}{V_{head}} \times \left(1 + \frac{K_{H_2CO_3}}{(H_1^+)} + \frac{K_{H_2CO_3} K_{HCO_3}}{(H_1^+)^2} \right) \\ z_2 = -10^{-8} \times V_{aq} \times KH_{CO_2} \times \frac{R \times T}{V_{head}} \times \left(1 + \frac{K_{H_2CO_3}}{(H_2^+)} + \frac{K_{H_2CO_3} K_{HCO_3}}{(H_2^+)^2} \right) \end{aligned} \quad [137]$$

Die Formel [137] wird in [136] eingesetzt (Gleichung [138]).

$$\Delta CO_{2,aq_2} = z_2 \times \Delta CO_2 \quad [138]$$

Die Formel [132] wird in [138] eingesetzt (Gleichung [139]).

$$\Delta CO_{2,aq_2} = z_2 \times (\Delta CO_{2,Nit_1} + \Delta CO_{2,R_1} + \Delta CO_{2,aq_1} + \Delta CO_{2,Den}) \quad [139]$$

Die Formeln [136] und [137] werden in [132] eingesetzt (Gleichung [140]).

$$\begin{aligned} \Delta CO_{2,aq_1} = z_1 \times (\Delta CO_{2,Nit_1} + \Delta CO_{2,R_1} + \Delta CO_{2,aq_1} + \Delta CO_{2,Den}) \\ \Delta CO_{2,aq_1} = \frac{z_1 \times (\Delta CO_{2,Nit_1} + \Delta CO_{2,R_1} + \Delta CO_{2,Den})}{1 - z_1} \end{aligned} \quad [140]$$

Setzt man [140] in [139] ein, lässt sich $\Delta CO_{2,aq_2}$ wie folgt formulieren ([141]):

$$\begin{aligned} \Delta CO_{2,aq_2} = \\ z_2 \left(\Delta CO_{2,Nit_1} + \Delta CO_{2,R_1} + \Delta CO_{2,Den} + \frac{z_1 (\Delta CO_{2,Nit_1} + \Delta CO_{2,R_1} + \Delta CO_{2,Den})}{1 - z_1} \right) \end{aligned} \quad [141]$$

Für die Berechnung der Sensitivität muss das Verhältnis von gebildetem CO₂ aus der Denitrifikation und von gebildetem CO₂ aus der Respiration (Gleichung [142]) berücksichtigt werden.

$$\frac{\Delta CO_{2,Den}}{\Delta CO_{2,R}} = \lambda \quad [142]$$

Die Formel [132] wird in [135] eingesetzt (Gleichung [143]).

$$\Delta O_{2,Nit_2} = \frac{\Delta O_{2,Nit_1}(\gamma_1 + RQ) + \Delta CO_{2,Nit_1} + \Delta CO_{2,R_1} + \Delta CO_{2,aq_1} - \Delta CO_{2,aq_2}}{RQ + \frac{1}{\delta}} \quad [143]$$

Die Formel [139] wird in [143] eingesetzt (Gleichung [144]).

$$\begin{aligned} \Delta O_{2,Nit_2} &= \frac{\Delta O_{2,Nit_1}(\gamma_1 + RQ) + \Delta CO_{2,Nit_1} + \Delta CO_{2,R_1} + \Delta CO_{2,aq_1} +}{RQ + \frac{1}{\delta}} + \\ &\frac{-z_2 \times (\Delta CO_{2,Nit_1} + \Delta CO_{2,R_1} + \Delta CO_{2,aq_1} + \Delta CO_{2,Den})}{RQ + \frac{1}{\delta}} \quad [144] \\ &= \frac{\Delta O_{2,Nit_1}(\gamma_1 + RQ) - z_2 \Delta CO_{2,Den} + (1 - z_2)(\Delta CO_{2,Nit_1} + \Delta CO_{2,R_1} + \Delta CO_{2,aq_1})}{RQ + \frac{1}{\delta}} \end{aligned}$$

Der Sauerstoffverbrauch durch die Nitrifikation bei einem anderen pH-Wert als dem ursprünglich angenommenen, wird durch Gleichung [145] dargestellt. Er berechnet sich, indem man [112]-[114], [140] und [142] in Gleichung [144] einsetzt.

$$\begin{aligned} \Delta O_{2,Nit_2} &= \\ &\frac{\Delta O_{2,Nit_1}(\gamma_1 + RQ) + z_2 \gamma_1 \lambda \Delta O_{2,Nit_1} +}{RQ + \frac{1}{\delta}} + \\ &\frac{(1 - z_2) \left(\frac{\Delta O_{2,Nit_1}}{\delta} - \gamma_1 \Delta O_{2,Nit_1} + \frac{z_1 \Delta O_{2,Nit_1}}{1 - z_1} \left(\frac{1}{\delta} - \gamma_1 - \gamma_1 \lambda \right) \right)}{RQ + \frac{1}{\delta}} \quad [145] \\ &= \frac{\Delta O_{2,Nit_1}}{RQ + \frac{1}{\delta}} \left(RQ + \frac{1}{\delta} + \left(\frac{z_1}{1 - z_1} - z_2 - \frac{z_1 z_2}{1 - z_1} \right) \times \left(\frac{1}{\delta} - \gamma_1 - \gamma_1 \lambda \right) \right) \end{aligned}$$

Die Abweichung der Raten zeigt Gleichung [146]. Hierfür wurden in [110] die Formeln [111] und [145] eingesetzt.

rel. Sensitivität =

$$\begin{aligned}
 & -\Delta O_{2,Nit-1} \times \frac{M(N) \times 10^9}{\varepsilon \times \Delta t \times TG} \\
 & - \frac{\Delta O_{2,Nit-1}}{RQ + \frac{1}{\delta}} \left(RQ + \frac{1}{\delta} + \left(\frac{z_1}{1-z_1} - z_2 - \frac{z_1 z_2}{1-z_1} \right) \times \left(\frac{1}{\delta} - \gamma_1 - \gamma_1 \lambda \right) \right) \times \frac{M(N) \times 10^9}{\varepsilon \times \Delta t \times TG} - 1 \\
 & = \frac{RQ + \frac{1}{\delta}}{RQ + \frac{1}{\delta} + \left(\frac{z_1 - z_1 z_2}{1-z_1} - z_2 \right) \left(\frac{1}{\delta} - \gamma_1 - \gamma_1 \lambda \right)} - 1
 \end{aligned} \tag{146}$$

N₂ und N₂O bei der Denitrifikation

Nach der Ermittlung von N_xO_y erfolgt unmittelbar die Berechnung von CO₂ aus der Denitrifikation. Dabei ist der Faktor α notwendig, der Werte zwischen 2 und 2,5 annehmen kann (Kapitel 3.2 BaPS-Methode). In diesem Abschnitt wird der Einfluss dieses Faktors auf die Nitrifikationsrate untersucht. Hierfür sind Gleichung [115] und [147] relevant.

$$\begin{aligned}
 \Delta CO_{2,Nit-1} + \Delta CO_{2,R-1} + \Delta CO_{2,Den-1} &= \Delta CO_{2,Nit-2} + \Delta CO_{2,R-2} + \Delta CO_{2,Den-2} \\
 &= \Delta CO_2 - \Delta CO_{2,aq}
 \end{aligned} \tag{147}$$

In die Formel [147] werden [136], [137] und [142] eingesetzt ([148]).

$$\Delta CO_2 = \Delta CO_{2,Nit-1} + \Delta CO_{2,R-1} + z \Delta CO_2 + \lambda_1 \Delta CO_{2,R-1} \tag{148}$$

In die Gleichung [148] werden die Gleichungen [112]-[114] eingesetzt und aufgelöst nach ΔCO_2 (Gleichung [149]).

$$\begin{aligned}
 \Delta CO_2 - z \Delta CO_2 &= \frac{\Delta O_{2,Nit-1}}{\delta} - \gamma_1 \Delta O_{2,Nit-1} - \gamma_1 \lambda_1 \Delta O_{2,Nit-1} \\
 \Delta CO_2 &= \frac{\Delta O_{2,Nit-1}}{1-z} \left(\frac{1}{\delta} - \gamma_1 (1 + \lambda_1) \right)
 \end{aligned} \tag{149}$$

Der gelöste anorganische Kohlenstoff wird durch Gleichung [150] ermittelt. Dazu wurde [149] und [137] in [136] eingesetzt.

$$\Delta CO_{2,aq} = \frac{z \Delta O_{2,Nit-1}}{1-z} \left(\frac{1}{\delta} - \gamma_1 (1 + \lambda_1) \right) \tag{150}$$

Das Verhältnis von gebildetem CO₂ bei der Denitrifikation zu dem Sauerstoff aus der Nitrifikation errechnet sich, indem die Formeln [113] und [142] zu [151] kombiniert werden.

$$\frac{\Delta CO_{2,Den}}{-\Delta O_{2,Nit}} = \gamma \lambda \tag{151}$$

Die Abhängigkeit von $\Delta N_x O_y$ lässt sich durch [152] formulieren (Kapitel 3.2 bzw. [151] eingesetzt).

$$\Delta N_{y,O_x} = \frac{\Delta CO_{2,Den}}{\alpha} = \frac{\Delta CO_{2,Den_1}}{\alpha_1} = \frac{-\gamma_1 \lambda_1 \Delta O_{2,Nit_1}}{\alpha_1} = \frac{\Delta CO_{2,Den_2}}{\alpha_2} \quad [152]$$

Für einen anderen α -Wert als ursprünglich angenommen ergibt sich eine neue Denitrifikationsrate (Gleichung [153]; [152] nach $\Delta CO_{2,Den_2}$ aufgelöst).

$$\Delta CO_{2,Den_2} = \frac{-\alpha_2 \gamma_1 \lambda_1 \Delta O_{2,Nit_1}}{\alpha_1} \quad [153]$$

In Kapitel 3.2 – BaPS-Methode wird die Berechnung des gebildeten CO_2 aus der Respiration beschrieben (Gleichung [154]).

$$\begin{aligned} \Delta CO_{2,R} &= \\ & \frac{(\delta + 1)(\Delta CO_2 - \Delta CO_{2,Den} - \Delta CO_{2,aq}) - (\Delta CO_2 - \Delta CO_{2,Den} - \Delta CO_{2,aq} + O_{2,Nit} + O_{2,R})}{\frac{1}{RQ} + \delta} \\ &= \frac{\delta(\Delta CO_2 - \Delta CO_{2,Den} - \Delta CO_{2,aq}) - (O_{2,Nit} + O_{2,R})}{\frac{1}{RQ} + \delta} \end{aligned} \quad [154]$$

Setzt man die Gleichungen [112]-[114] in [154] ein so gelangt man zu [155].

$$\Delta CO_{2,R_2} = \frac{\delta(\Delta CO_2 - \Delta CO_{2,Den} - \Delta CO_{2,aq}) - (O_{2,Nit_1} + \frac{\gamma_1 \Delta O_{2,Nit_1}}{RQ})}{\frac{1}{RQ} + \delta} \quad [155]$$

In die Gleichung [155] werden [149], [150] und [153] eingesetzt ([156]).

$$\begin{aligned} \Delta CO_{2,R_2} = & \\ & \frac{\delta \left[\frac{\Delta O_{2,Nit_1}}{1-z} \left(\frac{1}{\delta} - \gamma_1(1+\lambda_1) \right) + \frac{\alpha_2 \gamma_1 \lambda_1 \Delta O_{2,Nit_1}}{\alpha_1} - \frac{z \Delta O_{2,Nit_1}}{1-z} \left(\frac{1}{\delta} - \gamma_1(1+\lambda_1) \right) \right]}{\frac{1}{RQ} + \delta} \\ & - \frac{O_{2,Nit_1} + \frac{\gamma_1 \Delta O_{2,Nit_1}}{RQ}}{\frac{1}{RQ} + \delta} \\ & = \frac{O_{2,Nit_1}}{\frac{1}{RQ} + \delta} \times \left(\frac{\alpha_2 \gamma_1 \delta \lambda_1}{\alpha_1} - \gamma_1 \delta (1 + \lambda_1) - \frac{\gamma_1}{RQ} \right) \end{aligned} \quad [156]$$

Die Formeln [112]-[114] werden in [115] eingesetzt ([157]).

$$\Delta O_{2,Nit_2} = \Delta O_{2,Nit_1} + \frac{\gamma_1 \Delta O_{2,Nit_1}}{RQ} + \frac{\Delta CO_{2,R_2}}{RQ} \quad [157]$$

Die Formel [157] wird in [156] eingesetzt ([158]).

$$\begin{aligned} \Delta O_{2,Nit_2} = & \Delta O_{2,Nit_1} + \frac{\gamma_1 \Delta O_{2,Nit_1}}{RQ} + \frac{O_{2,Nit_1}}{1 + \delta RQ} \times \left(\frac{\alpha_2 \gamma_1 \delta \lambda_1}{\alpha_1} - \gamma_1 \delta (1 + \lambda_1) - \frac{\gamma_1}{RQ} \right) \\ & = \frac{\Delta O_{2,Nit_1}}{1 + \delta RQ} \left(1 + \delta RQ + \delta \gamma_1 \lambda_1 \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1} - 1 \right) \right) \end{aligned} \quad [158]$$

Die Sensitivität von α lässt sich durch Einsetzen von [111] und [158] in [110], durch Gleichung [159] ausdrücken.

$$\begin{aligned} \text{rel. Sensitivität} = & \frac{-\Delta O_{2,Nit_1} \times \frac{M(N) \times 10^9}{\varepsilon \times \Delta t \times TG}}{\frac{\Delta O_{2,Nit_1}}{1 + \delta RQ} \left(1 + \delta RQ + \delta \gamma_1 \lambda_1 \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1} - 1 \right) \right) \times \frac{M(N) \times 10^9}{\varepsilon \times \Delta t \times TG}} - 1 \\ & = \frac{1 + \delta RQ}{1 + \delta RQ + \delta \gamma_1 \lambda_1 \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1} - 1 \right)} - 1 \end{aligned} \quad [159]$$

Temperatur

Die Gleichung [160] gilt für die Berechnung von Δp (Kapitel 3.2 BaPS-Methode).

$$\Delta p = p(t_1) - p(t_0) \quad [160]$$

Mit der Gleichung [161] wird n zum Zeitpunkt t_0 berechnet.

$$n(t_0) = \frac{p(t_0) \times V_{head}}{R \times T(t_0)} \quad [161]$$

Mit der Gleichung [162] wird n zum Zeitpunkt t_1 berechnet.

$$n(t_1) = \frac{p(t_1) \times V_{head}}{R \times T(t_1)} \quad [162]$$

Es wird die Differenz von [161] und [162] gebildet und die Gleichung [160] eingesetzt ([163]).

$$\Delta n = n(t_1) - n(t_0) = \frac{[\Delta p + p(t_0)] \times V_{head}}{R \times T(t_1)} - \frac{p(t_0) \times V_{head}}{R \times T(t_0)} \quad [163]$$

Bei $T(t_0) = T(t_1)$ ist Gleichung [164] gültig.

$$\Delta n = n(t_1) - n(t_0) = \frac{\Delta p \times V_{head}}{R \times T} \quad [164]$$

Für die Berechnung wurde die gleiche Temperatur bei einem möglichst großen Δt und geringen Temperaturschwankungen während dieser Zeit gewählt. Geht man davon aus, dass die Temperaturen T_x und T_y in der Inkubationskammer zu den Zeitpunkten t_0 bzw. t_1 unterschiedlich waren, dies jedoch vom Headspace-Sensor aufgrund fehlender Messgenauigkeiten oder unterschiedlichen Temperaturgradienten nicht erfasst wurde, so ergibt sich hieraus ein Abweichung in der Anzahl der Wasserdampf-, der gesamten Gas- und der Sauerstoffmoleküle in der Inkubationskammer. Legt man nun fest, dass die Temperatur T_x zum Zeitpunkt t_0 richtig bestimmt wurde, jedoch zum Zeitpunkt t_1 nicht die Temperatur T_x sondern T_y vorlag (Gleichung [165]), so kann man den Fehler berechnen. Für die Berechnung ist ΔT entscheidend; ob die Temperatur zum Zeitpunkt t_0 oder t_1 oder zu keinem Zeitpunkt richtig bestimmt wurde, hat einen sehr geringen Einfluss auf die Raten ($< 5 \mu\text{g N kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ bei den Experimenten).

$$\Delta T = T_y - T_x \quad [165]$$

Für den Fehler von n werden die Gleichungen [163]-[165] herangezogen ([166]).

$$\begin{aligned} \text{Fehler } n &= \Delta n_2 - \Delta n_1 = n_2(t_1) - n_1(t_1) \\ &= \frac{\Delta p \times V_{head} \times T_x - \Delta T \times p(t_0) \times V_{head}}{R \times T_x \times (\Delta T + T_x)} - \frac{\Delta p \times V_{head}}{R \times T_x} \\ &= \frac{-V_{head} \times \Delta T}{R \times T_x \times (\Delta T + T_x)} (p(t_0) + \Delta p) \end{aligned} \quad [166]$$

Wie die Korrektur des Wasserdampfes erfolgt, wird in Kapitel 3.2 BaPS-Methode beschrieben. Eine Temperaturfehlmessung führt zu einer fehlerhaften Korrektur des Wasserdampfes. Diese Abweichung zeigt [167].

$$\text{Fehler } n_{aq} = \Delta n_{aq_2} - \Delta n_{aq_1} = \Delta n_{aq_2} = \frac{p_{aq}(t_1) \times V_{head}}{R \times (\Delta T + T_x)} - \frac{p_{aq}(t_0) \times V_{head}}{R \times T_x} \quad [167]$$

Sauerstoff muss von Prozent in mol l⁻¹ umgerechnet werden. Dies erfolgt über n. ΔO₂ kann man mit Hilfe der Gleichung [168] bestimmen.

$$\Delta O_2 = \frac{n(t_1) \times (O_2(t_0)[\%] - \Delta O_2[\%]) - n(t_0) \times O_2(t_0)[\%]}{100} \quad [168]$$

Wird ein Fehler bei der Temperaturmessung gemacht, wirkt sich dies auf n (Gleichung [166]) und somit auch auf O₂ aus. Der Fehler, der dadurch entsteht, ist in Gleichung [169] dargestellt.

$$\begin{aligned} \text{Fehler } O_2 &= \Delta O_{2_2} - \Delta O_{2_1} = O_{2_2}(t_1) - O_{2_1}(t_1) \\ &= \frac{O_2(t_0)[\%] + \Delta O_2[\%]}{100} \times (\Delta n_2 - \Delta n_1) \end{aligned} \quad [169]$$

Setzt man die Fehler von n, O₂ und n_{aq} in die Berechnung der Denitrifikationsrate (Kapitel 3.2 BaPS-Methode) ein, so erhält man den Gesamtfehler, der durch Temperaturmessschwierigkeiten zustande kommt (Gleichung [170]).

$$\text{Fehler } k_{Den} = \frac{(\Delta n_2 - \Delta n_1 - (\Delta O_{2_2} - \Delta O_{2_1}) - (\Delta n_{aq_2} - \Delta n_{aq_1})) \times 2M(N) \times 10^9}{\Delta t \times TG} \quad [170]$$

Für den Fall, dass Gleichung [165] gültig ist, werden in [170] die Gleichungen [166], [167] und [169] eingesetzt ([171]).

$$\begin{aligned} \text{Fehler } k_{Den} &= \frac{-V_{head} \times 2M(N) \times 10^9}{R \times T_x \times (\Delta T + T_x) \times \Delta t \times TG} \times \\ &\left(\left(1 - \frac{O_2(t_0)[\%] + \Delta O_2[\%]}{100} \right) \times \Delta T \times (p(t_0) + \Delta p) + p_{aq}(t_1) \times T_x - p_{aq}(t_0) \times (\Delta T + T_x) \right) \end{aligned} \quad [171]$$

Gleichung [172] wird zugrunde gelegt. Hierbei steht X für unbekannte Prozesse („unknown process“), die weder CO₂ und O₂ konsumieren noch freisetzen.

$$\Delta n = \Delta O_2 + \Delta CO_2 + \Delta X \quad [172]$$

Für den Fall, dass RQ 1 ist, lässt sich der Verbrauch an CO₂ durch die Nitrifikation bei „unknown process“ (X) wie folgt schreiben (Gleichung [173]; Kapitel 3.2 BaPS-Methode):

$$\Delta CO_{2,Nit_X} = \frac{1}{1 + \delta} \times (\Delta n - \Delta O_{2,aq_X} - \Delta X - \Delta CO_{2,aq}) \quad [173]$$

Gleichung [112] wird in Gleichung [173] eingesetzt ([174]).

$$\Delta O_{2,Nit_X} = \frac{\delta}{1+\delta} \times (\Delta n - \Delta O_{2,aq_X} - \Delta X - \Delta CO_{2,aq}) \quad [174]$$

Für $\Delta CO_{2,Nit_sf}$ gilt Gleichung [175] (RQ=1; siehe Kapitel 3.2 BaPS-Methode).

$$\Delta CO_{2,Nit_sf} = \frac{1}{1+\delta} \times (\Delta n - \Delta O_{2,aq_sf} - \Delta N_x O_{y_sf} - \Delta CO_{2,Den_sf} - \Delta CO_{2,aq_sf}) \quad [175]$$

Gleichung [112] wird in Gleichung [175] eingesetzt ([176]).

$$\Delta O_{2,Nit_sf} = \frac{\delta}{1+\delta} \times (\Delta n - \Delta O_{2,aq_sf} - \Delta N_x O_{y_sf} - \Delta CO_{2,Den_sf} - \Delta CO_{2,aq_sf}) \quad [176]$$

Die Differenz wird zwischen Gleichung [174] und [176] gebildet ([177]).

$$\begin{aligned} \Delta O_{2,Nit_sf} - \Delta O_{2,Nit_X} &= \\ \frac{\delta}{1+\delta} \times (\Delta n - \Delta O_{2,aq_sf} - \Delta N_x O_{y_sf} - \Delta CO_{2,Den_sf} - \Delta CO_{2,aq_sf}) - \\ \frac{\delta}{1+\delta} \times (\Delta n - \Delta O_{2,aq_X} - \Delta X - \Delta CO_{2,aq_X}) \end{aligned} \quad [177]$$

Da die Differenz zwischen $\Delta O_{2,aq_sf}$ und $\Delta O_{2,aq_X}$ bzw. zwischen $\Delta CO_{2,aq_sf}$ und $\Delta CO_{2,aq_X}$ bei den Messungen kleiner 1 ist, kann man die Gleichung [177] vereinfacht durch [178] ausdrücken

$$\Delta O_{2,Nit_sf} - \Delta O_{2,Nit_X} = \frac{-\delta}{1+\delta} \times \Delta CO_{2,Den_sf} \quad [178]$$

Es erfolgt die Einführung der Gleichung [179]. Mit dieser wird der Unterschied zwischen den Nitrifikationsraten nach „straight forward“ und „unknown process“ berechnet.

$$\begin{aligned} \Delta k_{Nit_sf-X} &= k_{Nit_sf} - k_{Nit_X} \\ &= \frac{-\Delta O_{2,Nit_sf} \times M(N) \times 10^9}{\varepsilon \times \Delta t \times TG} - \frac{-\Delta O_{2,Nit_X} \times M(N) \times 10^9}{\varepsilon \times \Delta t \times TG} \end{aligned} \quad [179]$$

Gleichung [178] wird in [179] eingesetzt ([180]).

$$\Delta k_{Nit_sf-X} = \frac{\delta \times \Delta CO_{2,Den_sf} \times M(N) \times 10^9}{(1+\delta) \times \varepsilon \times \Delta t \times TG} \quad [180]$$

Tabelle 8: Ergebnisse der BaPS-, ¹⁵N- und gaschromatographische Messungen bei den Referenzmessungen.

Standort		straight	unknown	distributed	straight	unknown	distributed	¹⁵ N- Verdünnungs- methode
		forward	process	error	forward	process	error	
		pH(CaCl ₂)			pH(H ₂ O)			
Goldener Acker	k_{Den} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	14	0	-	14	0	-	
	k_{Res} [$\mu\text{g C kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	110	123	-	184	197	-	
	k_{Nit} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	107	98	-	60	51	-	-
	Gaschrom. $\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta t$ [$\mu\text{mol/h}$]	-						
	k_{Den} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	2	0	-	2	0	-	
	k_{Res} [$\mu\text{g C kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	106	107	-	181	182	-	
	k_{Nit} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	101	100	-	54	53	-	-
	Gaschrom. $\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta t$ [$\mu\text{mol/h}$]	0,0003						
	k_{Den} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	2	0	-	2	0	-	
	k_{Res} [$\mu\text{g C kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	87	89	-	142	144	-	
	k_{Nit} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	95	94	-	60	58	-	13
	Gaschrom. $\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta t$ [$\mu\text{mol/h}$]	0						
Dong Bei Wang 1a	k_{Den} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	47	0	-	47	0	-	
	k_{Res} [$\mu\text{g C kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	81	126	-	177	221	-	
	k_{Nit} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	234	205	-	173	145	-	100
	Gaschrom. $\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta t$ [$\mu\text{mol/h}$]	-						
	k_{Den} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	-24	0	0	-24	0	0	
	k_{Res} [$\mu\text{g C kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	128	105	90	205	182	154	
	k_{Nit} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	170	185	196	121	136	155	71
	Gaschrom. $\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta t$ [$\mu\text{mol/h}$]	-						
	k_{Den} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	-28	0	0	-28	0	0	
	k_{Res} [$\mu\text{g C kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	119	92	75	188	161	129	
	k_{Nit} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	128	145	158	84	101	124	44
	Gaschrom. $\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta t$ [$\mu\text{mol/h}$]	-						
Dong Bei Wang 1b	k_{Den} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	-146	0	0	-146	0	0	
	k_{Res} [$\mu\text{g C kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	255	117	36	343	205	51	
	k_{Nit} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	58	146	208	2	90	199	55
	Gaschrom. $\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta t$ [$\mu\text{mol/h}$]	-						
	k_{Den} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	-51	0	0	-51	0	0	
	k_{Res} [$\mu\text{g C kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	198	151	109	343	295	208	
	k_{Nit} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	58	89	119	-34	-3	56	33
	Gaschrom. $\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta t$ [$\mu\text{mol/h}$]	-						
	k_{Den} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	-143	0	0	-143	0	0	
	k_{Res} [$\mu\text{g C kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	303	169	52	465	330	86	
	k_{Nit} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	17	103	188	-85	0	166	37
	Gaschrom. $\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta t$ [$\mu\text{mol/h}$]	-						
Heidfeld- hof 1a	k_{Den} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	-57	0	0	-57	0	0	
	k_{Res} [$\mu\text{g C kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	171	117	71	281	227	132	
	k_{Nit} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	40	74	107	-31	4	69	17
	Gaschrom. $\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta t$ [$\mu\text{mol/h}$]	-						
	k_{Den} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	17	0	-	17	0	-	
	k_{Res} [$\mu\text{g C kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	44	60	-	93	109	-	
	k_{Nit} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	97	87	-	66	56	-	7
	Gaschrom. $\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta t$ [$\mu\text{mol/h}$]	0,0002						
	k_{Den} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	3	0	-	3	0	-	
	k_{Res} [$\mu\text{g C kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	77	80	-	141	144	-	
	k_{Nit} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	112	111	-	72	70	-	
	Gaschrom. $\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta t$ [$\mu\text{mol/h}$]	0,0003						

Fortsetzung Tabelle 8

Standort		straight forward	unknown process	distributed error	straight forward	unknown process	distributed error	¹⁵ N- Verdünnungs- methode	
		pH(CaCl ₂)			pH(H ₂ O)				
Heidfeld- hof 1a	K _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-5	0	0	-5	0	0		
	K _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	98	94	92	173	169	166		
	K _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	116	118	120	68	70	73	28	
	Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	0,0005							
	K _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	46	0	-	46	0	-		
	K _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	48	91	-	127	170	-		
	K _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	57	30	-	7	-21	-	12	
	Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-							
	Heidfeld- hof 1b	K _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-41	0	0	-41	0	0	
		K _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	256	217	192	575	536	468	
K _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]		196	220	239	-8	17	63	30	
Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]		0,0011							
K _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]		-13	0	0	-13	0	0		
K _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]		265	253	246	646	634	613		
K _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]		192	200	205	-50	-43	-28	25	
Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]		0,0019							
K _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]		-140	0	0	-140	0	0		
K _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]		367	235	150	720	588	355		
K _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	110	195	259	-114	-30	129	33		
Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	0,0007								
Heidfeld- hof 1b	K _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	17	0	-	17	0	-		
	K _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	121	138	-	321	337	-		
	K _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	172	161	-	45	34	-	17	
	Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	0,0005							
	K _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-25	0	0	-25	0	0		
	K _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	203	180	164	468	444	403		
	K _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	158	173	184	-11	4	32	52	
	Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	0,0007							
	K _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	260	0	-	260	0	-		
	K _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-75	170	-	187	432	-		
K _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	284	128	-	117	-39	-	30		
Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-								
Heidfeld- hof 1b	K _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	342	0	-	342	0	-		
	K _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-76	246	-	304	626	-		
	K _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	371	165	-	128	-77	-	33	
	Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-							
	K _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-230	0	0	-230	0	0		
	K _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	473	256	116	853	636	252		
	K _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	98	236	343	-144	-6	256	32	
	Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-							
	Heidfeld- hof 1c	K _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	55	0	-	55	0	-	
		K _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	55	107	-	118	169	-	
K _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]		182	149	-	143	110	-	20	
Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]		-							
K _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]		26	0	-	26	0	-		
K _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]		44	69	-	86	111	-		
K _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]		122	106	-	95	80	-	13	
Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]		-							
K _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]		20	0	-	20	0	-		
K _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]		73	92	-	133	151	-		
K _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	134	122	-	97	85	-	-		
Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-								

Fortsetzung Tabelle 8

Standort		straight	unknown	distributed	straight	unknown	distributed	¹⁵ N- Verdünnungs- methode
		forward	process	error	forward	process	error	
		pH(CaCl ₂)			pH(H ₂ O)			
Heidfeld- hof 1c	K_{Den} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	34	0	-	34	0	-	
	K_{Res} [$\mu\text{g C kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	48	80	-	100	133	-	
	K_{Nit} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	117	97	-	84	63	-	-
	Gaschrom. $\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta t$ [$\mu\text{mol/h}$]	-						
	K_{Den} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	-16	0	0	-16	0	0	
	K_{Res} [$\mu\text{g C kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	101	86	81	149	134	126	
	K_{Nit} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	105	114	119	74	84	90	19
	Gaschrom. $\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta t$ [$\mu\text{mol/h}$]	-						
	K_{Den} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	12	0	-	12	0	-	
	K_{Res} [$\mu\text{g C kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	69	81	-	116	128	-	
	K_{Nit} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	132	125	-	102	95	-	-
	Gaschrom. $\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta t$ [$\mu\text{mol/h}$]	-						
	K_{Den} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	9	0	-	9	0	-	
	K_{Res} [$\mu\text{g C kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	101	110	-	170	179	-	
	K_{Nit} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	158	152	-	113	108	-	40
Gaschrom. $\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta t$ [$\mu\text{mol/h}$]	-							
K_{Den} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	-12	0	0	-12	0	0		
K_{Res} [$\mu\text{g C kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	93	82	78	145	134	127		
K_{Nit} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	114	121	124	81	88	93	17	
Gaschrom. $\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta t$ [$\mu\text{mol/h}$]	-							
K_{Den} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	12	0	-	12	0	-		
K_{Res} [$\mu\text{g C kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	67	78	-	116	128	-		
K_{Nit} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	90	83	-	58	51	-	-	
Gaschrom. $\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta t$ [$\mu\text{mol/h}$]	-							
Rastatt	K_{Den} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	-133	0	0	-133	0	0	
	K_{Res} [$\mu\text{g C kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	371	246	215	379	254	222	
	K_{Nit} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	-40	40	70	-44	35	66	-
	Gaschrom. $\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta t$ [$\mu\text{mol/h}$]	-						
	K_{Den} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	-147	0	0	-147	0	0	
	K_{Res} [$\mu\text{g C kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	385	246	212	393	254	218	
	K_{Nit} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	-50	38	71	-55	33	67	-
	Gaschrom. $\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta t$ [$\mu\text{mol/h}$]	-						
	K_{Den} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	-134	0	0	-134	0	0	
	K_{Res} [$\mu\text{g C kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	372	246	215	380	253	221	
	K_{Nit} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	-38	42	72	-43	37	68	58
	Gaschrom. $\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta t$ [$\mu\text{mol/h}$]	-						
	K_{Den} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	-	-	-	-	-	-	
	K_{Res} [$\mu\text{g C kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	-	-	-	-	-	-	
	K_{Nit} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	-	-	-	-	-	-	44
Gaschrom. $\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta t$ [$\mu\text{mol/h}$]	0,0007							
K_{Den} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	81	0	-	81	0	-		
K_{Res} [$\mu\text{g C kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	164	241	-	171	248	-		
K_{Nit} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	128	80	-	124	75	-	26	
Gaschrom. $\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta t$ [$\mu\text{mol/h}$]	0,0009							
K_{Den} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	76	0	-	76	0	-		
K_{Res} [$\mu\text{g C kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	223	295	-	232	304	-		
K_{Nit} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	132	86	-	126	80	-	28	
Gaschrom. $\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta t$ [$\mu\text{mol/h}$]	0,0008							

Tabelle 9: Ergebnisse der BaPS-, ¹⁵N- und gaschromatographische Messungen bei den Vorversuchen.

Standort	Treatment		straight forward	unknown process	distributed error	straight forward	unknown process	distributed error	¹⁵ N-Verdünnungsmethode
			pH(CaCl ₂)			pH(H ₂ O)			
Goldener Acker	unge- störter Boden	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	84	0	-	84	0	-	
		k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	168	247	-	378	457	-	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	208	158	-	75	24	-	-
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-						
	48 mg kg ⁻¹ DMPP	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	16	0	-	16	0	-	
		k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	88	103	-	154	169	-	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	137	127	-	94	85	-	48
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	0,0004						
	1195 mg kg ⁻¹ DMPP	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	2	0	-	2	0	-	
		k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	123	125	-	208	210	-	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	92	91	-	37	36	-	54
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	0,0009						
11950 mg kg ⁻¹ DMPP	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	6	0	-	6	0	-		
	k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	436	441	-	754	759	-		
	k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-15	-19	-	-218	-222	-	-38	
	Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	0,0013							
11 mg kg ⁻¹ DCD	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	10	0	-	10	0	-		
	k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	43	52	-	75	84	-		
	k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	83	77	-	62	56	-	-6	
	Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	0,0004							
Heidfeld- hof 1a	11 mg kg ⁻¹ DCD	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	9	0	-	9	0	-	
		k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	39	47	-	79	88	-	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	79	73	-	53	47	-	36
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	0,0002						
	110 mg kg ⁻¹ DCD	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	6	0	-	6	0	-	
		k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	40	46	-	81	87	-	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	68	64	-	41	38	-	5
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	0,0002						
	110 mg kg ⁻¹ DCD	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	5	0	-	5	0	-	
		k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	71	76	-	136	141	-	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	72	69	-	31	27	-	14
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	0,0003						
11 mg kg ⁻¹ ATH	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	0	0	0	0	0	0		
	k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	82	82	82	148	147	147		
	k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	132	132	132	90	90	90	18	
	Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	0,0002							
110 mg kg ⁻¹ ATH	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-13	0	0	-13	0	0		
	k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	140	128	123	245	233	223		
	k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	196	203	207	129	137	144	21	
	Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	0,0001							
110 und 110 mg kg ⁻¹ ATH und DCD	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-6	0	0	-6	0	0		
	k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	149	143	141	262	256	252		
	k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	219	223	225	147	151	154	316	
	Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	0,0011							
220 und 1195 mg kg ⁻¹ DCD und DMPP	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-9	0	0	-9	0	0		
	k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	149	140	137	267	258	252		
	k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	94	100	102	19	24	29	13	
	Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	0,0005							

Fortsetzung Tabelle 9

Standort	Treatment		straight forward	unknown process	distributed error	straight forward	unknown process	distributed error	¹⁵ N-Verdünnungs-methode
			pH(CaCl ₂)			pH(H ₂ O)			
Heidfeld-hof 1a	48 mg kg ⁻¹ N	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-69	0	0	-69	0	0	
		k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	230	165	139	333	268	216	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	538	579	601	472	513	552	333
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	0,0064						
Heidfeld-hof 1b	48 mg kg ⁻¹ N	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	358	0	-	358	0	-	
		k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-87	250	-	262	599	-	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	643	428	-	420	206	-	344
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-						
	48 mg kg ⁻¹ N	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	557	0	-	557	0	-	
		k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-113	412	-	503	1028	-	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	794	460	-	402	67	-	395
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-						
Heidfeld-hof 1a und 110 mg kg ⁻¹ ATH	48 mg kg ⁻¹ N	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	6	0	-	6	0	-	
		k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	114	120	-	214	219	-	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	164	160	-	101	97	-	10
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	0,0002						
ge-mahlen		k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-47	0	0	-47	0	0	
		k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	196	151	138	260	215	193	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	386	414	426	345	373	391	95
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	0,0032						
Heidfeld-hof 1b	ge-mahlen	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	370	0	-	370	0	-	
		k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	31	380	-	451	800	-	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	883	661	-	616	393	-	304
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	0,0018						
	ge-mahlen	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-363	0	0	-363	0	0	
		k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	614	272	108	920	578	175	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	255	473	605	61	279	562	123
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	0,0007						
Heidfeld-hof 1a	ge-mahlen + 240; 1260 mg kg ⁻¹ DCD; DMPP	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-16	0	0	-16	0	0	
		k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	126	111	106	181	166	159	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	135	144	148	100	109	115	5
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	0,0003						
auto-klaviert		k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-15	0	0	-15	0	0	
		k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	29	15	9	38	24	12	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	44	53	58	38	47	55	-24
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	0,0001						
auto-klaviert		k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-93	0	0	-93	0	0	
		k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	117	30	-5	134	46	-22	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	66	122	151	55	111	162	0
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	0,0001						
Heidfeld-hof 1b	auto-klaviert	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-5	0	0	-5	0	0	
		k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	24	20	17	49	44	37	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	49	52	54	33	36	41	6
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	0,0000						
Heidfeld-hof 1a	NaN ₃ -Zugabe	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	109	0	-	109	0	-	
		k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-11	91	-	70	172	-	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	131	66	-	79	14	-	-12
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	?						

Fortsetzung Tabelle 9

Standort	Treatment		straight forward	unknown process	distributed error	straight forward	unknown process	distributed error	¹⁵ N-Verdünnungs-methode	
			pH(CaCl ₂)			pH(H ₂ O)				
Goldener Acker	¹³ CO ₂ -Pool	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-47	0	0	-47	0	0		
		k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	176	132	115	266	221	191		
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	102	130	144	45	73	96	23	
		inflow [µg CO ₂ -C h ⁻¹ kg ⁻¹ Boden]	42	129	132	115	218	221	191	
		outflow [µg CO ₂ -C h ⁻¹ kg ⁻¹ Boden]	-27	-59	-62	-56	-148	-151	-132	
Heidfeldhof 1b	¹³ CO ₂ -Pool	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	9	0	-	9	0	-		
		k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	255	264	-	647	655	-		
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	274	269	-	25	19	-		
		inflow [µg CO ₂ -C h ⁻¹ kg ⁻¹ Boden]	34	264	264	-	656	655	-	
		outflow [µg CO ₂ -C h ⁻¹ kg ⁻¹ Boden]	-42	-184	-184	-	-576	-576	-	34
Heidfeldhof 1c	¹³ CO ₂ -Pool	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-14	0	0	-14	0	0		
		k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	106	93	88	164	151	143		
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	130	138	142	93	101	108		
		inflow [µg CO ₂ -C h ⁻¹ kg ⁻¹ Boden]	20	92	93	88	150	151	143	
		outflow [µg CO ₂ -C h ⁻¹ kg ⁻¹ Boden]	-33	-40	-41	-40	-98	-99	-94	45
	¹³ CO ₂ -Pool	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-19	0	0	-19	0	0		
		k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	99	81	75	149	131	121		
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	97	108	113	65	76	84		
		inflow [µg CO ₂ -C h ⁻¹ kg ⁻¹ Boden]	4	80	81	75	130	131	121	
		outflow [µg CO ₂ -C h ⁻¹ kg ⁻¹ Boden]	-46	-33	-34	-33	-83	-85	-78	43

Tabelle 10: Ergebnisse der BaPS-, ¹⁵N- und gaschromatographische Messungen bei den Hauptversuchen.

Standort	Treatment		straight forward	unknown process	distributed error	straight forward	unknown process	distributed error	¹⁵ N-Verdünnungs-methode
			pH(CaCl ₂)			pH(H ₂ O)			
Dong Bei Wang 1b	feld-frischer Boden	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-91	0	0	-91	0	0	
		k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	160	75	5	224	139	-5	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	49	103	155	8	63	161	-
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-						
	feld-frischer Boden	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-56	0	0	-56	0	0	
		k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	151	99	56	244	192	104	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	16	49	81	-44	-10	50	-
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-						
	feld-frischer Boden	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-39	0	0	-39	0	0	
		k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	140	103	73	236	199	136	
k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]		54	77	100	-7	16	60	-	
	Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-							
Rastatt	feld-frischer Boden	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-33	0	0	-33	0	0	
		k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	289	258	250	297	265	257	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	13	33	40	8	28	36	-
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-						
feld-frischer Boden	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-105	0	0	-105	0	0		
	k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	332	234	210	337	239	215		
	k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-41	22	45	-44	18	42	-	
	Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-							

Fortsetzung Tabelle 10

Standort	Treatment		straight forward	unknown process	distributed error	straight forward	unknown process	distributed error	¹⁵ N- Verdünnungs- methode
			pH(CaCl ₂)			pH(H ₂ O)			
Rastatt	feld- frischer Boden	k_{Den} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	-110	0	0	-110	0	0	
		k_{Res} [$\mu\text{g C kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	338	234	210	341	237	213	
		k_{Nit} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	-61	5	28	-63	3	27	-
		Gaschrom. $\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta t$ [$\mu\text{mol/h}$]	-						
Heidfeld- hof 1b	11 mg kg^{-1} DCD	k_{Den} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	-33	0	0	-33	0	0	
		k_{Res} [$\mu\text{g C kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	275	244	223	637	607	551	
		k_{Nit} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	211	231	246	-20	-1	37	10
		Gaschrom. $\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta t$ [$\mu\text{mol/h}$]	0,0008						
	11 mg kg^{-1} DCD	k_{Den} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	-10	0	0	-10	0	0	
		k_{Res} [$\mu\text{g C kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	269	259	235	659	649	566	
		k_{Nit} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	194	200	216	-55	-49	5	15
		Gaschrom. $\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta t$ [$\mu\text{mol/h}$]	0,0019						
	11 mg kg^{-1} DCD	k_{Den} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	8	0	-	8	0	-	
		k_{Res} [$\mu\text{g C kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	224	232	-	573	580	-	
		k_{Nit} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	188	183	-	-35	-39	-	20
		Gaschrom. $\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta t$ [$\mu\text{mol/h}$]	0,0028						
11 mg kg^{-1} DCD	k_{Den} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	-2	0	0	-2	0	0		
	k_{Res} [$\mu\text{g C kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	145	143	141	347	345	341		
	k_{Nit} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	184	185	186	55	56	59	32	
	Gaschrom. $\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta t$ [$\mu\text{mol/h}$]	0,0005							
110 mg kg^{-1} DCD	k_{Den} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	-19	0	0	-19	0	0		
	k_{Res} [$\mu\text{g C kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	160	142	131	370	352	321		
	k_{Nit} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	123	134	143	-11	1	22	19	
	Gaschrom. $\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta t$ [$\mu\text{mol/h}$]	0,0003							
110 mg kg^{-1} DCD	k_{Den} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	19	0	-	19	0	-		
	k_{Res} [$\mu\text{g C kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	109	127	-	291	309	-		
	k_{Nit} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	161	149	-	44	33	-	19	
	Gaschrom. $\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta t$ [$\mu\text{mol/h}$]	0,0004							
110 mg kg^{-1} DCD	k_{Den} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	-22	0	0	-22	0	0		
	k_{Res} [$\mu\text{g C kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	161	140	127	371	350	313		
	k_{Nit} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	111	124	134	-23	-10	16	10	
	Gaschrom. $\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta t$ [$\mu\text{mol/h}$]	0,0006							
110 mg kg^{-1} DCD	k_{Den} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	-40	0	0	-40	0	0		
	k_{Res} [$\mu\text{g C kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	213	175	151	468	431	365		
	k_{Nit} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	157	181	199	-6	18	62	13	
	Gaschrom. $\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta t$ [$\mu\text{mol/h}$]	0,0012							
Rastatt	48 mg kg^{-1} N	k_{Den} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	-134	0	0	-134	0	0	
		k_{Res} [$\mu\text{g C kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	374	247	216	382	255	223	
		k_{Nit} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	-22	59	89	-27	54	85	71
		Gaschrom. $\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta t$ [$\mu\text{mol/h}$]	-						
	48 mg kg^{-1} N	k_{Den} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	-103	0	0	-103	0	0	
		k_{Res} [$\mu\text{g C kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	288	191	167	293	196	172	
		k_{Nit} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	-8	53	76	-12	50	73	50
		Gaschrom. $\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta t$ [$\mu\text{mol/h}$]	0,0027						
	48 mg kg^{-1} N	k_{Den} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	-107	0	0	-107	0	0	
		k_{Res} [$\mu\text{g C kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	317	216	191	323	222	197	
		k_{Nit} [$\mu\text{g N kg}^{-1}$ Boden h^{-1}]	-12	53	77	-16	49	73	51
		Gaschrom. $\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta t$ [$\mu\text{mol/h}$]	0,0024						

Fortsetzung Tabelle 10

Standort	Treatment		straight forward	unknown process	distributed error	straight forward	unknown process	distributed error	¹⁵ N- Verdünnungs- methode
			pH(CaCl ₂)			pH(H ₂ O)			
Dong Bei Wang 1b	WFPS 41%	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-99	0	0	-99	0	0	
		k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	272	178	78	456	362	148	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	12	71	143	-106	-46	98	18
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-						
	WFPS 41%	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-63	0	0	-63	0	0	
		k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	218	159	95	383	323	186	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	23	61	106	-82	-44	48	22
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-						
	WFPS 41%	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-102	0	0	-102	0	0	
		k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	308	211	113	526	430	220	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-7	55	125	-146	-85	57	22
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-						
WFPS 56%	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-75	0	0	-75	0	0		
	k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	310	239	135	576	505	274		
	k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	43	88	160	-127	-82	71	47	
	Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-							
WFPS 56%	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-93	0	0	-93	0	0		
	k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	301	214	92	537	450	180		
	k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	26	81	166	-124	-69	110	25	
	Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-							
WFPS 56%	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-117	0	0	-117	0	0		
	k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	358	248	93	632	523	180		
	k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	9	79	187	-166	-96	132	28	
	Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-							
WFPS 71%	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	57	0	-	57	0	-		
	k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	200	254	-	513	566	-		
	k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-40	-74	-	-239	-273	-	15	
	Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-							
WFPS 71%	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	18	0	-	18	0	-		
	k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	212	229	-	489	506	-		
	k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-45	-56	-	-222	-233	-	40	
	Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-							
WFPS 71%	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	44	0	-	44	0	-		
	k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	201	242	-	503	544	-		
	k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-66	-92	-	-258	-285	-	25	
	Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-							
Dong Bei Wang 1a	12°C: WFPS 22%	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-	-	-	-	-	-	
		k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-	-	-	-	-	-	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-	-	-	-	-	-	23
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-						
	12°C: WFPS 22%	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-7	0	0	-7	0	0	
		k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	34	27	23	50	44	35	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	95	99	103	85	89	95	21
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-						
	12°C: WFPS 22%	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-43	0	0	-43	0	0	
		k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	89	48	18	124	83	24	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	84	110	132	61	88	129	37
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-						

Fortsetzung Tabelle 10

Standort	Treatment		straight forward	unknown process	distributed error	straight forward	unknown process	distributed error	¹⁵ N- Verdünnungs- methode
			pH(CaCl ₂)			pH(H ₂ O)			
Dong Bei Wang 1a	12°C; WFPS	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-22	0	0	-22	0	0	
	22%	k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	86	65	51	134	113	85	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	119	133	144	89	102	122	56
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-						
	21,6°C; WFPS	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-77	0	0	-77	0	0	
	22%	k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	316	244	203	498	425	348	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	206	253	284	91	137	192	93
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-						
	21,6°C; WFPS	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-85	0	0	-85	0	0	
	22%	k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	312	232	187	485	405	320	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	181	232	267	71	122	182	79
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-						
	21,6°C; WFPS	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-64	0	0	-64	0	0	
	22%	k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	224	163	129	343	283	219	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	145	183	210	68	107	152	35
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-						
	21,6°C; WFPS	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-109	0	0	-109	0	0	
	22%	k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	250	148	92	354	251	148	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	130	196	239	64	130	203	50
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-						
	12°C; WFPS	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-	-	-	-	-	-	
	34%	k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-	-	-	-	-	-	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-	-	-	-	-	-	46
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-						
	12°C; WFPS	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-51	0	0	-51	0	0	
	34%	k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	125	77	28	192	143	40	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	118	149	183	76	106	176	23
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-						
	12°C; WFPS	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-15	0	0	-15	0	0	
	34%	k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	111	97	84	203	190	161	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	96	105	115	37	46	66	6
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-						
	12°C; WFPS	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-102	0	0	-102	0	0	
	34%	k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	198	102	8	292	196	-3	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	71	132	200	11	72	207	30
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-						
	17°C; WFPS	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-34	0	0	-34	0	0	
	34%	k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	252	220	191	452	420	362	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	211	231	252	83	104	143	53
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-						
	17°C; WFPS	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-75	0	0	-75	0	0	
	34%	k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	229	158	99	366	295	175	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	156	202	245	69	114	196	42
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-						
	17°C; WFPS	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-82	0	0	-82	0	0	
	34%	k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	262	185	114	429	352	203	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	189	238	289	83	132	233	43
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-						

Fortsetzung Tabelle 10

Standort	Treatment		straight forward	unknown process	distributed error	straight forward	unknown process	distributed error	¹⁵ N- Verdünnungs- methode
			pH(CaCl ₂)			pH(H ₂ O)			
Dong Bei Wang 1a	21,6°C;	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-130	0	0	-130	0	0	
	WFPS 34%	k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	487	364	260	831	708	493	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	129	207	283	-91	-13	134	52
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-						
	21,6°C;	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-129	0	0	-129	0	0	
	WFPS 34%	k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	498	377	281	846	724	528	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	144	222	293	-77	1	135	69
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-						
	21,6°C;	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-143	0	0	-143	0	0	
	WFPS 34%	k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	527	392	283	887	752	530	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	172	258	338	-58	28	180	72
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-						
	12°C;	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-144	0	0	-144	0	0	
	WFPS 50%	k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	287	152	-30	439	303	-96	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	97	184	310	1	87	353	67
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-						
	12°C;	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-143	0	0	-143	0	0	
	WFPS 50%	k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	251	116	-75	364	229	-194	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	94	180	312	22	108	388	59
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-						
	12°C;	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-170	0	0	-170	0	0	
	WFPS 50%	k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	289	129	-98	420	260	-242	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	50	153	310	-33	69	402	47
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-						
	17°C;	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-135	0	0	-135	0	0	
	WFPS 50%	k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	400	273	106	686	559	193	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	121	201	318	-62	19	263	80
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-						
	17°C;	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-167	0	0	-167	0	0	
	WFPS 50%	k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	430	273	81	709	552	132	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	125	225	360	-53	47	327	74
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-						
	17°C;	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-173	0	0	-173	0	0	
	WFPS 50%	k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	387	224	32	605	442	23	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	181	285	421	42	146	426	73
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-						
	21,6°C;	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-246	0	0	-246	0	0	
	WFPS 50%	k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	811	580	309	1418	1186	599	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	146	294	484	-241	-93	300	133
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-						
	21,6°C;	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-227	0	0	-227	0	0	
	WFPS 50%	k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	771	558	317	1355	1141	621	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	93	229	400	-279	-143	206	107
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-						
	21,6°C;	k _{Den} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	-212	0	0	-212	0	0	
	WFPS 50%	k _{Res} [µg C kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	789	589	359	1404	1205	704	
		k _{Nit} [µg N kg ⁻¹ Boden h ⁻¹]	170	297	460	-223	-95	239	172
		Gaschrom. ΔN ₂ O/Δt [µmol/h]	-						

Lebenslauf

Ulrich Schwarz
18.08.1977 in Stuttgart

- | | |
|-------------------|---|
| Seit 07/2004 | Promotion an der Universität Hohenheim, Stuttgart |
| 10/2000 - 05/2004 | Hauptstudium der Geoökologie an der Universität Bayreuth
Abschluss: Diplom Geoökologe |
| 10/1998 - 09/2000 | Studium der Geoökologie an der Technischen Universität Braunschweig
Abschluss: Vordiplom Geoökologie |
| 08/1994 - 07/1997 | Agrarwissenschaftliches Gymnasium, Nürtingen
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife |

Danksagung

Mein Dank gilt allen, die mich während meiner Doktorarbeit unterstützt haben.

Für die finanzielle Unterstützung möchte ich mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem chinesischen Bildungsministerium bedanken.

Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. Thilo Streck für die Überlassung des Themas und seine Diskussionsbereitschaft. Herrn Dr. Joachim Ingwersen für seine Unterstützung während der gesamten Arbeit, seine Anregungen und seine Verbesserungsvorschläge.

Herrn PD. Dr. Florian Stange für die Möglichkeit, am Umweltforschungszentrum in Halle die Isotopen-Messung durchzuführen, die Diskussionen und die Bereitschaft, zweiter Gutachter und Prüfer zu sein.

Herrn Prof. Dr. Andreas Fangmeier für die Bereitschaft, Prüfer beim mündlichen Kolloquium zu sein.

Meinen Kollegen vom IRTG, im Besonderen meinem Counterpart Wan Yunjing, die mir meinen Aufenthalt in China so angenehm wie möglich machen wollten.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Bodenkunde und Standortslehre (310) für die angenehme Zeit und gute Atmosphäre.

Meinem Zimmergenossen Holger Fischer für die zahlreichen Diskussionen.

Kaarina Foit für Kost und Logis während der Messungen am Umweltforschungszentrum.

Bernd Apelt für die Unterstützung bei den ^{15}N -Messungen.

Den wissenschaftlichen Hilfskräften Dimitar Iliev, Irene Chukwumah, Anja Soltysiak, Sophia Haagen und Ekaterina Dyadkina für ihr tatkräftiges Zupacken.

Kaarina Foit, Kai Kuhnhen, Anne Bollen und Kai Lipsius für das Zusenden ausgewählter wissenschaftlicher Paper.

Anne C. Preger, Claudia Kreschnak und meiner Mutter für das Korrekturlesen.

Meiner Frau Ekaterina Ivanovna für ihre Geduld und Hilfe und meinem Sohn Pavel Anouk, der mir gezeigt hat, dass ein Bilderbuch interessanter sein kann als manches wissenschaftliche Paper. Ein ganz besonderer großer Dank gilt meinen Eltern für ihre Hilfe in jeglicher Art.