

NITRATMO - Die Weiterentwicklung des ITNI-Messsystems nach der ^{15}N -Isotopenverdünnungsmethode

Gernot Klammler^{1*}, Ines Merbach², Uwe Franko³, Georg von Unold⁴, Markus Herndl⁵,
Paul Baumann⁶, Johann Fank¹ und Albrecht Leis¹

Zusammenfassung

Mit dem auf der ^{15}N -Isotopenverdünnungsmethode basierenden ITNI (Integrated Total Nitrogen Input) Messsystems (RUSSOW und WEIGL 2000) ist eine Messmethode verfügbar, die eine direkte Messung der atmosphären Stickstoffeinträge in das System Boden-Pflanze ermöglicht. Allerdings ist das bestehende Verfahren aufgrund des aufwendigen analytischen Setups bisher für den praktischen Einsatz nur bedingt geeignet. Daher wurde im Projekt NITRATMO (NITrogen ATMOgen) versucht, einerseits das messtechnische Design soweit als möglich zu vereinfachen und andererseits die analytische Methodik für die ^{15}N -Isotopenmessung so zu adaptieren, dass der Einsatz des ITNI-Systems bei praxisrelevanten Fragestellungen erleichtert und analytisch vereinfacht wird. Eine wesentliche methodische Neuerung ist der Einsatz geeigneter Ionenaustauscherharze zur Abscheidung der vom NITRATMO-System aufgenommenen Stickstoffverbindungen in der wässrigen Lösung während der Betriebsphase (z.B. in überschüssiger Nährlösung). Somit wird auch ein Überlaufen des Systems (z.B. bei Starkniederschlägen) vermieden und den damit verbundenen Stickstoffverlusten aus dem System vorgebeugt. Am Ende des Messzeitraumes wird dann die restliche, noch im System befindliche Nährlösung über die Kartuschen entleert, was den nachträglichen Aufwand für den Anwender deutlich verringert. Das derzeitige System ist über Pumpen gesteuert, nahezu wartungsfrei und sowohl für sehr trockene, als auch für sehr feuchte Standorte geeignet.

Schlagwörter: Stickstoffdeposition, Stickstoffbilanz, Stickstoffkreislauf

Einleitung

Erhöhte Stickstoffeinträge in die Umwelt führen weltweit zu erheblichen Problemen, wie z.B. zur Überdüngung des Bodens in landwirtschaftlich intensiv genutzten Gebieten, verstärkter Nitratbelastung von Oberflächengewässern und

Grundwasser oder zur Freisetzung von schädlichen Klimagasen. Dabei wurde vor allem der Eintrag von reaktivem Stickstoff aus der Atmosphäre in das System Boden-Pflanze als Schlüsselparаметer im Stickstoffkreislauf von Ökosystemen erkannt, der sich seit 1860 mehr als verdreifacht hat und in den kommenden Jahren weiter stark steigen wird (z.B. GALLOWAY et al. 2004). Obwohl schon lange bekannt ist, dass Pflanzen als wesentliche Senke für reaktive Stickstoffverbindungen in der Atmosphäre wirken, wird ihr Anteil aufgrund eines deutlich erhöhten messtechnischen Aufwandes bei den Standardverfahren zur Erfassung der atmosphärischen Stickstoffdeposition nicht berücksichtigt.

Aus der Bilanzierung der Stickstoff-Emission in die Atmosphäre resultiert unter der Annahme einer gleichmäßigen Verteilung über das gesamte Bundesgebiet von Deutschland eine durchschnittliche Stickstoff-Deposition von etwa 45 kg/ha/a. Die üblichen Bestimmungsmethoden „Wet-Only-“ und „Bulk-Sampler“ liefern jedoch nur Werte von ca. 30 kg/ha/a. In Österreich wurden die höchsten Stickstoffeinträge durch nasse Deposition in den nördlichen Kalkalpen sowie dem angrenzenden Alpenvorland mit bis zu über 20 kg/ha/a gemessen. Auf den „Level II“-Flächen wurden in Österreich im zehnjährigen Mittel nasse Stickstoffdepositionswerte je nach Fläche zwischen 3,3 und 16,4 kg/ha/a gemessen (SMIDT 2007). Dabei können die gasförmige Deposition und die direkte Stickstoffaufnahme durch die Pflanze nicht berücksichtigt werden.

Zur exakten Bestimmung des gesamten atmosphären Stickstoffeintrages in das System Boden-Pflanze wurde das ITNI-Messsystem (ITNI = Integral Total Nitrogen Input) entwickelt (RUSSOW und WEIGEL 2000). Mit dem ITNI-Messsystem ist die direkte Bestimmung des während einer definierten Vegetationsperiode aus der Atmosphäre integral in ein Boden-Pflanzen-System eingetragenen Gesamtstickstoffs, d.h. einschließlich des durch oberirdische Pflanzenteile aus der Luft aufgenommenen Stickstoffs möglich. Das ITNI-Messsystem basiert auf der ^{15}N -Isotopenverdünnungsmethode. Da in situ eine ^{15}N -Markierung der N-Immissionen aus der Atmosphäre praktisch nicht

¹ Joanneum Research, RESOURCES - Institut für Wasser, Energie und Nachhaltigkeit, Elisabethstraße 18/II, A-8010 GRAZ

² Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH - UFZ, Department Biozönoseforschung, Versuchsstation Bad Lauchstädt, Hallesche Straße 44, D-06246 BAD LAUCHSTÄDT

³ Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH - UFZ, Department Bodenphysik, Theodor-Lieser-Straße 4, D-06120 HALLE/SAALE

⁴ UMS GmbH, Gmunderstraße 37, D-81379 MÜNCHEN

⁵ Höhere Bundeslehr- und Forschungsanstalt Raumberg-Gumpenstein, Abteilung für Umweltökologie, Raumberg 38, A-8952 IRDNING

⁶ Technische Universität Dresden, Institut für Grundwasserwirtschaft, DRESDEN

* Ansprechpartner: Mag. Dr. Gernot Klammler, gernot.klammler@joanneum.at

möglich ist, wird der Empfängerpool, d.h. das System Boden-Pflanze markiert und der Stickstoffeintrag aus der Atmosphäre aus der ^{15}N -Bilanz errechnet.

Die Gesamt-Stickstoffdeposition für Deutschland wurde in Abhängigkeit von der verwendeten Methode mit 25 bis 50 kg/ha/a ermittelt. Sogar die optimistischste Schätzung mit 25 kg/ha/a überschreitet die kritische Belastungsgrenze für Stickstoff für die meisten natürlichen oder semi-natürlichen Ökosysteme (RUSSOW und BÖHME 2005). Obwohl Stickstoff aus der atmosphärischen Deposition keine direkten Schad-Effekte auf landwirtschaftlich genutzte Flächen hat, sollte diese Eintragsquelle für die Stickstoff-Düngerfordernisse Berücksichtigung finden. Des Weiteren limitiert der Stickstoffeintrag aus der Atmosphäre die Stickstoffdüngerregime der Landwirtschaft im Konnex zu den Erfordernissen des Grundwasserschutzes: berücksichtigt man, dass bereits ein Stickstoffüberschuss von 25 kg/ha/a auf vielen ackerbaulich genutzten Flächen in Österreich zu einer Nitratbelastung des Sicker- und in Folge des Grundwassers von $> 50 \text{ mg/l}$ (Grenzwert für die Trinkwassergewinnung) führt, wird deutlich, dass die Erfassung der zeitlich und regional differenzierten atmosphärischen Gesamt-Stickstoffdeposition von großer Relevanz ist.

Praktikable Schätzungen des Gesamt-Stickstoffeintrages aus der Atmosphäre können aus der Auswertung der Stickstoffbilanz von landwirtschaftlichen Dauerversuchen gewonnen werden. Beispielsweise ergibt die Auswertung des statischen Dauerversuches in Bad Lauchstädt in Mitteldeutschland einen Stickstoffeintrag aus der Atmosphäre von 50-60 kg/ha/a (KÖRSCHENS et al. 1998). Diese Größenordnung wurde auch durch die Auswertung anderer Dauerversuche in Deutschland und Europa bestätigt.

Ziel des Projektes NITRATMO (DaFNE 100942) ist es, das ITNI-System zu standardisieren und zu einem universell einsetzbaren Messsystem zu entwickeln, das den Gesamtstickstoffeintrag aus der Atmosphäre zuverlässig und kostengünstig erfassen kann. Aufgrund seiner Einsatzumgebung im Feld ist es notwendig, das Messsystem energieautark und wartungsarm zu konzipieren. Des Weiteren

soll die analytische Methodik für die ^{15}N -Isotopenmessung so adaptiert werden, dass der Einsatz des Systems bei praxisrelevanten Fragestellungen erleichtert und analytisch vereinfacht wird. Im vorliegenden Beitrag, werden die Konzeption und die Methodik des NITRATMO-Messsystems vorgestellt.

Material und Methoden

NITRATMO-Messsystem

Das NITRATMO-Messsystem basiert auf der ITNI-Methode (Integrated Total Nitrogen Input; RUSSOW und WEIGEL 2000), welches mit Hilfe der ^{15}N -Isotopenverdünnungsmethode arbeitet. Bei dieser Methode wird der Empfängerpool – also das System Boden-Pflanze – mit ^{15}N markiert. Unter „Boden“ ist in dieser Hinsicht jedoch ein mit Quarzsand befüllter Pflanzentopf (24,5 cm Durchmesser, 23 cm Höhe) gemeint, der vor Messbeginn gänzlich frei von Stickstoff ist. *Abbildung 1* zeigt den schematischen Aufbau des NITRATMO-Messsystems. Zu Messbeginn wird der Gießwasserbehälter (befindet sich unter dem Pflanzentopf) bis zu einem optimalen Level (opt.) mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Die Initialdüngung mit 0,5 g Stickstoff (das entspricht 106 kg N/ha) in Form von ^{15}N -markiertem Ammoniumnitrat (gelöst in 0,5 l dest. Wasser) erfolgt direkt auf die Oberfläche des Pflanzentopfs. Durch das eingeschränkte Wasserspeichervermögen des Quarzsandes wird der Pflanzentopf alle 6 Stunden mit ca. 35 ml Wasser aus dem Gießwasserbehälter bewässert. Das entspricht einer durchschnittlichen Bewässerungsmenge von ungefähr 3 mm/Tag mit einer anfänglichen Konzentration von 200 mg/l Ammoniumnitrat. Um Denitrifikationsprozessen im Gießwasserbehälter vorzubeugen wird dieser alle 6 Stunden mit Sauerstoff aus der Luft angereichert. Diese Belüftung erfolgt mit demselben Pumpenkreislauf wie die Bewässerung (siehe Pumpe 1 in *Abbildung 1*). Um Wasserrückstau und somit Denitrifikation im Pflanzentopf zu vermeiden, kann das überschüssige Wasser aus dem Pflanzentopf an der Unterseite frei in den Gießwasserbehälter abtropfen.

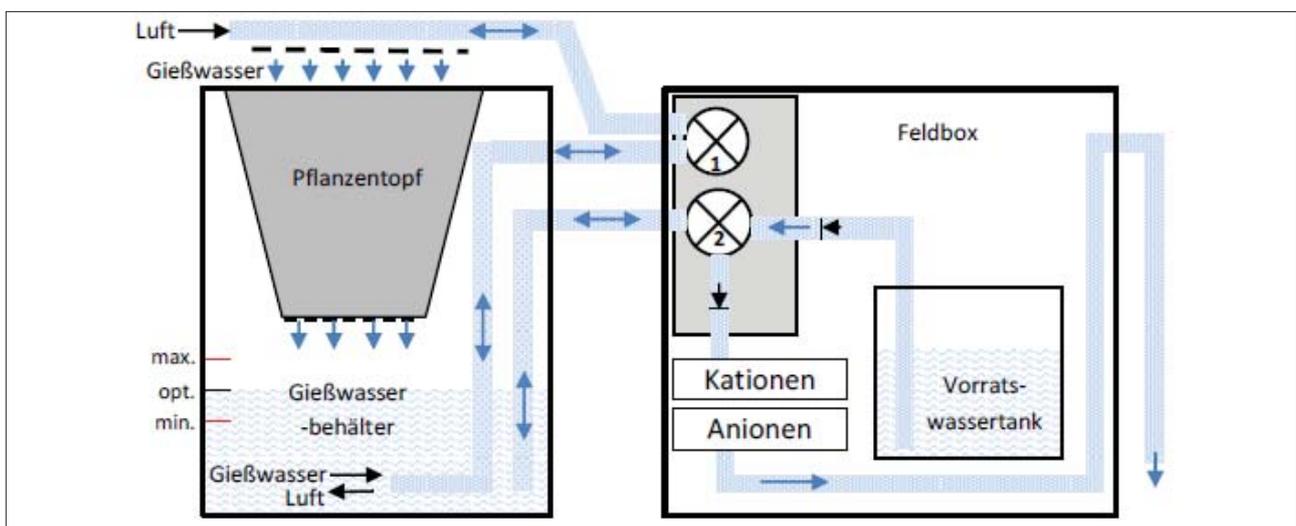


Abbildung 1: Schematischer Aufbau des NITRATMO-Messsystems.



Abbildung 2: NITRATMO-Messsysteme installiert am Standort Wagna (Aufnahme vom 18.9.2014).

Sinkt der Wasserstand durch Evapotranspiration im Gießwasserbehälter unter ein Minimumniveau (min.), so wird durch einen zweiten Pumpenkreislauf (siehe Pumpe 2 in *Abbildung 1*) ^{15}N markiertes Wasser mit einer Konzentration von 50 mg/l Ammoniumnitrat aus dem Vorratswassertank in den Gießwasserbehälter gepumpt und der Wasserstand auf das optimale Level eingestellt. Kommt es hingegen durch starke Niederschläge zu einem Anstieg des Wasserstandes im Gießwasserbehälter über ein maximales Level (max.), so wird das Wasser aus dem Gießwasserbehälter über diesen zweiten Pumpenkreislauf abgepumpt. Um eine zu starke Verdünnung des Gießwassers mit Niederschlagswasser zu vermeiden, wird der Gießwasserbehälter bis zum Minimalniveau abgepumpt und dann anschließend mit Ammoniumnitrat haltigem Wasser aus dem Vorratswassertank bis zum optimalen Level aufgefüllt. Das abgepumpte Wasser wird bei diesem Vorgang durch Ionentauscherkartuschen geleitet, in denen die im Wasser enthaltenen Kationen und Anionen an das Ionentauscherharz adsorbieren und in stabiler Form gespeichert werden, und wird anschließend aus dem NITRATMO-System abgeführt. Bei Messende im Herbst wird das restliche Gießwasser sowie Vorratswasser durch die Ionentauscherkartuschen gepumpt und das System somit vollständig entleert. Die Stromversorgung der Pumpen und der Steuerung erfolgt über ein Solarpanel. *Abbildung 2* zeigt die zwei am Standort Wagna installierten NITRATMO-Messsysteme.

Vegetation und Stickstoffdüngung

Die Arbeiten am NITRATMO-Messsystem haben bis dato mehr auf die methodischen Weiterentwicklungen als auf die Messung unterschiedlicher Pflanzen fokussiert. Daher wurde bislang nur die Grasreferenzmessung mit einjährigem Weidelgras (Sorte Aubade) in unseren Versuchen abgebildet, welches über eine Saatschablone (45 Körner/Topf gleichmäßig verteilt) eingesät wird. Die Ansaat erfolgt ca. vier Wochen bevor das System im Freien ausgesetzt wird. Die Schnitttermine waren (aus Gründen der Anwenderfreundlichkeit) entwicklungsstadienspezifisch, wobei als gut erkennbares Stadium für jeden Schnitt der Zeitpunkt Blüte ausgewählt wurde.

Um ein optimales Pflanzenwachstum zu ermöglichen, wird bei jedem Schnitt des Weidelgrases eine ^{15}N markierte Stickstoffnährlösung mit je 0,5 g Ammoniumnitrat aufgebracht. In Summe werden so bei angenommenen 4 Schnitten in der

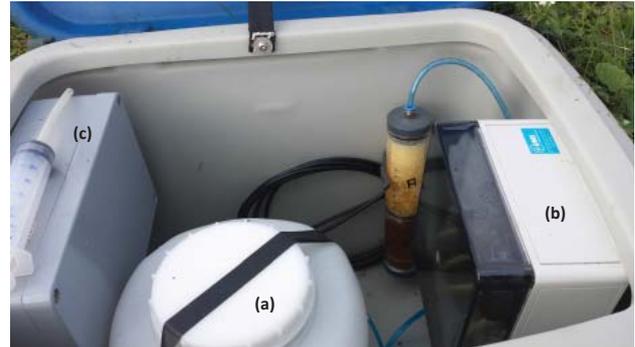


Abbildung 3: Feldbox mit Vorratswasserbehälter (a), Pumpen (b), Pumpensteuerung (c) sowie Ionentauscherkartusche (d).

Vegetationsperiode 3 g Ammoniumnitrat dem NITRATMO-System zugegeben (4 x 0,5 g bei den Schnitten, 1 x 0,5 g bei Installation, 1 x 0,5 g in den Vorratswassertank).

Feldbox

In *Abbildung 3* ist die Feldbox und die darin enthaltenen Komponenten Vorratswasserbehälter, Pumpen, Pumpensteuerung und Ionentauscherkartusche zu sehen. Um die Ionentauscherharze ständig feucht zu halten ist die Durchströmrichtung des Wassers von unten nach oben, wobei zuerst die Kationen (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+), dann die Anionen (NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-) ausgetauscht werden. Die Ionentauscherkartuschen sind für eine Verwendung über die gesamte Vegetationsperiode ausgelegt. Der Vorratswasserbehälter fasst ein Volumen von 10 Liter. Die Pumpensteuerung ist mit der Software tensioVIEW (Fa. UMS GmbH München) beliebig änderbar.

Feldversuche

Die ersten Feldversuche mit dem NITRATMO-System erfolgten im Jahr 2012 an den Standorten Wagna, Gumpenstein und Stoderzinken. Das damalige System (siehe *Abbildung 4a*) bestand nur aus dem Pflanzentopf, dem Gießwassertopf und einer thermodynamischen Pumpe, welche zur Vermeidung von Denitrifikation Luftsauerstoff in das Gießwasser eingebracht hat. Die Wasserversorgung der Pflanzen erfolgte über Glasfaserdochte, welche Wasser aus dem Gießwasserbehälter in den Pflanzentopf saugten. Im Ergebnis der ersten Versuche im Jahr 2012 wurde deutlich, dass zum einen mit dem ursprünglichen Konzept der Wasserversorgung über Dochte der Pflanzentopf nicht ganzflächig mit Wasser versorgt werden kann und zum anderen die Sauerstoffversorgung des Gießwassers nicht ausreichend war, um Denitrifikationsverluste zu vermeiden. Des Weiteren haben sich die Wurzeln sehr stark an die Glasfaserdochte gehaftet, was eine vollständige Isolierung und Beprobung der Wurzelmasse stark erschwerte bzw. unmöglich machte. Im Jahr 2013 wurde das Messdesign (siehe *Abbildung 4b*) dahingehend abgeändert, dass das Bewässerungswasser nun über eine Pumpe auf die Oberfläche des Pflanzentopfes aufgebracht wurde, was einen gleichmäßigen Bewuchs des Weidelgrases über die gesamte Oberfläche ermöglichte. Es wurde in diesem Jahr auf ein freies Abtropfen des Wassers aus dem Pflanzentopf in einen darunterliegenden Gieß-



Abbildung 4: (a) Das NITRATMO System im Jahr 2012 und (b) das NITRATMO-System im Jahr 2013 in Wagna.

wasserbehälter verzichtet und versucht, das Wasser an der Unterseite des Pflanzentopfes über einen Schlauch in den weißen Gießwassertank rückzuleiten. Es stellte sich dabei jedoch heraus, dass dieses Abflusssystem sehr stark zu Verstopfen neigt und daher Wasserüberstau im Pflanzentopf verursachen kann. Aufbauend auf den Erfahrungen der Vorjahre wurde im Versuchsjahr 2014 versucht, die vorteilhaften konstruktiven Bestandteile aus den Systemen von 2012 und 2013 (sprich pumpengesteuerte Bewässerung und Belüftung des Gießwassers, freies Abtropfen des Wassers aus dem Pflanzentopf) mit weiteren technischen Neuerungen wie z.B. der Ableitung von überschüssigem Wasser über Ionentauscherkartuschen nach intensiven Niederschlägen bzw. der Installation eines Vorratswassertanks für Trockenzeiten zu kombinieren.

Probenvorbereitung und Analytik

Die oberirdische Pflanzenmasse wird nach jedem Schnitt getrocknet und aufbewahrt. Nach Ende der Vegetationsperiode wird die noch vorhandene oberirdische Pflanzenmasse geschnitten, sowie der Quarzsand von den Wurzeln mit dest. Wasser abgespült. Wie chemische Untersuchungen des gespülten Quarzsandes gezeigt haben, enthält dieser nun keinen Stickstoff mehr und kann daher für die weitere Analytik vernachlässigt werden. Der im Spülwasser gelöste Stickstoff muss jedoch bei der Bestimmung der Gesamt-N Bilanz berücksichtigt werden. Zu diesem Zweck wird das Spülwasser ebenfalls durch die Ionentauscherkartuschen geleitet. Die an den Ionentauscherharzen angelagerten Ionen werden schließlich im Labor desorbiert und wie die getrockneten und gemahlene Pflanzen- und Wurzelproben sowohl auf ihren Stickstoffgehalt als auch auf ihre isotopische Zusammensetzung untersucht. Die Bestimmung der isotopischen Zusammensetzung der Proben erfolgt mittels gekoppelter Elementaranalyse (EA) -Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie (IRMS). Mit Hilfe der EA-IRMS ist es

relativ einfach möglich Stickstoffisotopengehalte von organischen und anorganischen Feststoffen zu analysieren (z.B. GENTILE et al. 2013). Üblicherweise ist für die Messung eine Probenvorbereitung notwendig. Die Pflanzenmasse muss vor der Analyse getrocknet und sehr fein gemahlen (homogenisiert) werden. Es ist von entscheidender Bedeutung, dass die Proben homogen vorliegen, damit keine zufälligen Messfehler auftreten. Zu diesem Zweck erfolgt die Zerkleinerung in einer Kugelmühle bis die Proben pulverförmig sind. Dieses Pulver kann anschließend direkt mittels EA-IRMS analysiert werden, indem je 3 bis 5 mg Probe in eine Zinnkapsel gefüllt werden. Die Analyse jeder Probe erfolgte als Dreifachbestimmung.

Die Aufbereitung der flüssigen Proben ist deutlich aufwändiger. Es gibt eine Reihe verschiedener Methoden Ammonium aus wässriger Phase für die Bestimmung des $\delta^{15}\text{N}$ -Verhältnisses zu extrahieren. Davon haben sich die Diffusionstechniken weitgehend durchgesetzt, da sie sich durch eine vergleichsweise unkomplizierte und zeitsparende Probenvorbereitung auszeichnen und gegenseitige Kontaminationen der Proben während des Diffusionsprozesses vermeiden (DIACONU et al. 2005). Die Grundlage der „Ammoniumdiffusionsmethode“ bildet die Umwandlung von NH_4^+ zu NH_3 über die Erhöhung des pH-Wertes und die anschließende Bindung des freigesetzten NH_3 an einen angesäuerten Glasfaserfilter, für die Extraktion von NO_3^- muss dieses zuvor durch „Devardasche Legierung“ in NH_4^+ umgewandelt werden. Im gegenständlichen Fall bietet diese Methodik außerdem den großen Vorteil, dass die Eluate der Ionenaustauscher nicht getrennt analysiert werden müssen, sondern nur eine Isotopenanalyse für die Bestimmung des ^{15}N Gehaltes der gelösten anorganischen Stickstoff-Komponenten (Ammonium, Nitrit und Nitrat) notwendig ist, da Nitrit und Nitrat vor der eigentlichen Analyse in Ammonium umgewandelt werden. Bei dieser Methodik ist es besonders wichtig, dass über 98 % des Gases auf den Filter diffundiert, um zuverlässige Isotopenverhältnisse zu erhalten (SEBILO

et al. 2004) und eine Fraktionierung zu vermeiden. Die Methode wurde nach der Empfehlung von SCHLEPPI et al., 2005 durchgeführt, das heißt, statt Schwefelsäure wurde Zitronensäure eingesetzt um die Filter anzusäuern. Die von SCHLEPPI et al. (2005) publizierten Ergebnisse zeigen allerdings auch, dass die Diffusion nicht immer vollständig erfolgt, was in zu hohen Standardabweichungen resultiert, weswegen es noch einigen Verbesserungsbedarf bei den Versuchsbedingungen bzw. der Versuchsdurchführung gibt. Für die Messung der isotopisch angereicherten Proben wurde die Methodik jedoch als ausreichend genau angesehen, da hier höhere Abweichungen zulässig sind als bei natürlichen Proben. Nach der abgeschlossenen Diffusion (Dauer mindestens eine Woche) werden die Glasfaserfilter gefriergetrocknet und können anschließend in Zinnkapseln überführt und analysiert werden. Auch hier erfolgte die Analyse als Dreifachbestimmung, wobei jeder Filter aus einem anderen abgeschlossenen Diffusionssystem stammt, was größere Differenzen als bei den Feststoffproben zur Folge hat.

Kombinierte Messung von NITRATMO und Bulk-Sampler mit Ionentauscherkartuschen

Durch den limitierten Einsatzbereich des NITRATMO-Systems auf die Vegetationsperiode sowie die Messung von pflanzenspezifischer Stickstoffdeposition empfiehlt sich eine ergänzende Stickstoffdepositionsmessung mit herkömmlichen Auffanggefäßen wie z.B. einem Bulk-Sampler. Um jedoch Verlusten aus der aufgefangenen Flüssigkeit vorzubeugen, wurde das Prinzip des Bulk-Samplers mit den Ionentauscherkartuschen kombiniert. Da durch die stabile Anlagerung der Ionen an die Ionentauscherharze Verluste ausgeschlossen werden können, muss dieses Messsystem nicht nach jedem Niederschlagsereignis beprobt werden, sondern die Ionentauscherkartuschen können in einem beliebig definierten Intervall getauscht werden. Durch das relativ einfache Messprinzip sowie durch die nicht erforderliche ständige Betreuung bietet dieses System daher eine besonders kostengünstige Möglichkeit zur Messung von nasser und trockener Stickstoffdeposition. Des Weiteren kann durch einen Vergleich mit den NITRATMO-Messergebnissen am gleichen Standort auf die gasförmige Stickstoffdepositionswirkung über die Blattoberflächen der jeweilig untersuchten Pflanze rückgeschlossen werden.

Ergebnisse und Ausblick

Da sich die NITRATMO-Methode derzeit noch in der Testphase befindet wird hier generell auf eine Darstellung von den Versuchsergebnissen der Stickstoffdeposition verzichtet. Die Erkenntnisse der letzten drei Versuchsjahre waren jedoch außerordentlich wichtig, um die Messmethode und die Messanalytik zu optimieren und ein praxistaugliches Messgerät zu entwickeln. Wie anhand der Genese des Messsystems von 2012 bis 2014 ersichtlich ist, wurden Schwachstellen des Systems verbessert und der Wartungsaufwand so gut wie möglich verringert. Da die Art der Vegetation für die Stickstoffdeposition (vor allem die direkte N Aufnahme über die Pflanzen) eine Rolle spielt, ist die Anwendung vom NITRATMO-Messsystem auch für

landwirtschaftliche Kulturen (wie z.B. Getreide, Mais etc.) von großem Interesse. Dieser Aspekt stand bislang in diesem Projekt nicht im Vordergrund, bedarf jedoch sicherlich – vor allem in Hinsicht auf den eingeschränkten Wurzelraum – noch weiteren Forschungsbedarf.

Schlussfolgerungen

Als Methode zur Erfassung des Gesamtstickstoffeintrages aus der Atmosphäre in das Boden-Pflanze-System wurde das ITNI-Messsystem in unterschiedlichen Regionen Deutschlands (z.B. in BÖHME et al. 2003) und auch in China (HE et al. 2007, HE et al. 2010, HE et al. 2010a, HE et al. 2011) validiert. Dabei kamen verschiedene Kulturpflanzen zum Einsatz. In diesen Arbeiten zeigte sich, dass die Art und die Trockenmassebildung der verwendeten Monitoringpflanzen einen relevanten Einfluss auf die Stickstoffaufnahme aus der Atmosphäre haben. Deshalb kann bei Verwendung der ITNI-Methode im Gegensatz zu den Standardverfahren nur eine pflanzenspezifische Stickstoffdeposition gemessen werden (RUSSOW und BÖHME 2005). Im Zuge dieses Projektes wurde auch das Messverfahren eines einfachen Bulk-Samplers mit Ionentauscherkartuschen kombiniert, um Stickstoffverluste aus dem Bulk-Sampler zu vermeiden. In diesem Zusammenhang muss jedoch beachtet werden, dass die gemessene Stickstoffdeposition auf jedem Fall immer geringer ist als die tatsächlich vorherrschende, da die direkte Aufnahme über die Pflanzen vernachlässigt wird. Obwohl der Wartungs- und Analyseaufwand des NITRATMO-Systems größer ist als bei einem gewöhnlichen Bulk-Sampler, bietet die NITRATMO-Methode großes Potential, in Zukunft ein sehr anwenderfreundliches Stickstoffdepositionsmessgerät für verschiedene Vegetationsarten nutzen zu können.

Danksagung

Bedanken möchten wir uns bei Rolf Russow und Oliver Spott des Helmholtz Zentrums für Umweltforschung - UFZ für ihre wertvolle Hinweise und Anmerkungen bezüglich der Funktionsweise des ITNI Systems und die Durchführung von Parallelmessungen zur Validierung der ¹⁵N –Analytik. Barbara Zirngast und Sabine Lindbichler danken wir für Ihre tatkräftige Unterstützung bei der Konditionierung der Ionenaustauscher, Probenvorbereitung und die Durchführung zahlreicher Labormessungen.

Literatur

- BÖHME, F., I. MERBACH, A. WEIGEL und R. RUSSOW 2003: Effect of crop type and crop growth on atmospheric nitrogen deposition. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 166, 601-605.
- DIACONU, C., N. BRION, M. ELSKENS and W. BAEYENS, 2005: Validation of a dynamic ammonium extraction technique for the determination of ¹⁵N at enriched abundances. *Analytica Chimica Acta*, 113-122.
- GALLOWAY, J.N., F.J. DENTENER, D.G. CAPONE, E.W. BOYER, R.W. HOWARTH, S.P. SEITZINGER, G.P. ASNER, C.C. CLEVELAND, P.A. GREEN, E.A. HOLLAND, D.M. KARL, A.F. MICHAELS, J.H. PORTER, A.R. TOWNSEND and C.J. VÖOSMARTY, 2004: Nitrogen Cycles: Past, Present, and Future. *Biogeochemistry* 70(2), 153-226.

- GENTILE, N., M. ROSSI, O. DELÉMONT and R.W. SIEGWOLF, 2013. $\delta^{15}\text{N}$ measurement of organic and inorganic substances by EA-IRMS: a speciation-dependent procedure. *Analytical and bioanalytical chemistry* 405(1), 159-176.
- HE, C.E., X.J. LIU, A. FANGMEIER, P. CHRISTIE and F.S. ZHANG, 2007: Quantifying the total airborne nitrogen-input into agroecosystems in the North China Plain. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 121, 395-400.
- HE, C.E., X. WANG, X.J. LIU, A. FANGMEIER and F.S. ZHANG, 2010: Nitrogen deposition and its contribution to nutrient inputs to intensively managed agricultural ecosystems. *Ecological Applications*, 20(1), 80-90.
- HE, C.E., X.J. LIU, Ch. PETER, A. FANGMEIER and F.S. ZHANG, 2010a: Estimating total nitrogen deposition in agroecosystems in northern China during the wheat cropping season. *Journal of Arid Land*, Vol. 2, 1, 2-8.
- HE, C.E., X. WANG, X.J. LIU, A. FANGMEIER, Ch. PETER and F.S. ZHANG, 2011: Total nitrogen deposition at key growing stages of maize and wheat as affected by pot surface area and crop variety. *Plant Soil* (2011) 339, 137-145.
- KÖRSCHENS, M., A. WEIGEL and E. SCHULZ, 1998: Turnover of Soil Organic Matter (SOM) and long-term balances – tools for evaluating sustainable productivity of soils. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 161, 409-424.
- RUSSOW, R. and F. BÖHME, 2005: Determination of the total nitrogen deposition by the ¹⁵N isotope dilution method and problems in extrapolating results to field scale. *Geoderma* 127 (2005) 62-70.
- RUSSOW, R. und A. WEIGEL, 2000: Atmosphärischer N-Eintrag in Boden und Pflanze am Standort Bad Lauchstädt: Ergebnisse aus ¹⁵N-gestützten Direktmessungen (ITNI-System) im Vergleich zur indirekten Quantifizierung aus N-Bilanzen des statischen Dauerdüngungsversuches. *Arch. Acker- Pfl. Boden*, Vol. 45, 399-416.
- SCHLEPPI, P., I. BUCHER-WALLIN, M. SAURER, M. JÄGGI and W. LANDOLT, 2005: Citric acid traps to replace sulphuric acid in the ammonia diffusion of dilute water samples for ¹⁵N analysis. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 20: 629-634.
- SEBILO, M., B. MAYER, M. GRABLY, D. BILLIOU and A. MARIOTTI, 2004: The Use of the 'Ammonium Diffusion' Method for $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ and $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ Measurements: comparison with Other Techniques. *Environmental Chemistry*, 99-103.
- SMIDT, S., 2007: Immissionsbelastung durch nasse Niederschläge auf den Level II-Flächen. *Forstschutz aktuell* 38, 24-26.