

Natürliche Isotopenverhältnisse des Stickstoffs zur Bioindikation in Kiefern-Wald-Ökosystemen

Horst SCHULZ, Matthias GEHRE und Rolf RUSSOW

6 Abbildungen und 3 Tabellen

Abstract

SCHULZ, H., GEHRE, M., RUSSOW, R.: Natural isotope ratios of nitrogen for bioindication in Scots pine forest ecosystems. - *Hercynia N. F.* 50 (2017): 99–114.

The natural isotope ratios of nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$ values) were analysed in different environmental media (air, precipitation) and ecosystem compartments (pine barks, the humus layer, mosses, and pine needles). The $\delta^{15}\text{N}$ values of the atmospheric N emissions ammonia (NH_3) and nitrogen dioxide (NO_2) as well as their transformations products ammonium (NH_4^+) and nitrate (NO_3^-) in precipitation were reflected well by the $\delta^{15}\text{N}$ values of deposited NH_4^+ and NO_3^- in pine barks. Bark analyses are thus well-suited for making statements about the sources of N emissions. By comparison, humus layers, pine needles and mosses where N isotope fractionations through processes of N-mineralisation and N-assimilation are taking place are less well suited (or not at all suited) to identify the sources of N emissions.

Key words: Air, humus layer, mosses, natural isotope ratios of nitrogen, pine needles, pine barks, precipitation

1 Einleitung

Die Kiefernwälder im nordostdeutschen Tiefland werden nach wie vor durch atmosphärische Stoffeinträge beeinflusst. Das gilt insbesondere für Stickstoff (N), ein Pflanzennährstoff, der durch Emissionen aus Landwirtschaft, Verkehr und Kraftwerke in Waldökosysteme eingetragen wird und dabei mehr negative als positive Auswirkungen hinterlässt (HÜTTER 2013). Neben N-Anreicherungen in Assimilationsorganen von Bäumen und Bodenpflanzen kommt es letztlich zu sichtbaren Veränderungen im Wachstumsverhalten der Bäume und in der Artenzusammensetzung der Vegetation (ANDERS et al. 2002, SOLGA et al. 2006). Zur Kontrolle dieser augenscheinlichen Veränderungen wird der N-Gehalt in verschiedenen Kompartimenten der Wald-Ökosysteme bestimmt (Bioindikation). Unbeantwortet bleibt dabei aber die Frage zur Herkunft der N-Einträge. Erhöhte Stickstoffgehalte in Kiefernadeln sind ein Hinweis auf atmosphärische N-Einträge, lassen aber keine Rückschlüsse auf den Verursacher von N-Emissionen zu. Emissionen von Ammoniak/Ammonium ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$) werden vorwiegend aus Tierhaltungsanlagen sowie bei der Ausbringung von Flüssigdünger (Gülle, Harnstoff/ NH_4NO_3) in Waldökosysteme eingetragen, während Stickstoffdioxid/Nitrat ($\text{NO}_2/\text{NO}_3^-$) hauptsächlich bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe entstehen. Zur Identifizierung der Emissionsquellen dieser N-Spezies werden seit einigen Jahren natürliche Isotopengehalte des Stickstoffs (N) in verschiedenen Umweltmedien und Ökosystem-Kompartimenten gemessen und auf ihre Eignung als Marker in der Umweltkontrolle (Monitoring) geprüft (FREYER 1978, SCHULZ et al. 2001, PROEMSE et al. 2013, FELIX et ELLIOT 2014). Die beiden stabilen N-Isotope ^{14}N und ^{15}N sind nicht radioaktiv und in der Natur auch nicht gleich verteilt. Dominant ist das mit der Masse 14 leichtere N-Atom bei einer relativen Häufigkeit von 99,632 Atomprozent (atom%), während das N-Atom mit der Masse 15 (^{15}N) mit 0,36 Atom-% nur relativ gering in der Natur anzutreffen ist (GLASER 2004). Das aus der Anzahl beider natürlichen N-Isotope gebildete Isotopenverhältnis ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) wird Signatur bzw. Abundanz genannt. Das natürliche Isotopenverhältnis einer N-Spezies, das im Mittel für Luftstickstoff mit 0,0036765 angegeben wird (FRY 2006), kann in Umweltmedien (Luft, Niederschlag) sowie in Ökosystem-Kompartimenten (Kiefernborke, Kiefernadeln, Humusauflagen, Moosen) an unterschiedlichen Orten deutlich voneinander abweichen. Das liegt daran, dass die beiden N-Isotope bei physikalischen, chemischen und

biologischen Prozessen (Verflüchtigung, chemische Umwandlung, Mineralisation, Assimilation) mit unterschiedlichen Raten umgesetzt werden. In der Regel wird dabei das leichte ^{14}N -Isotop bevorzugt und das schwere ^{15}N -Isotop zurückgehalten bzw. diskriminiert (Isotopenfraktionierung). Natürliche An- bzw. Abreicherungen ($\delta^{15}\text{N}$ -Wert) von einem der beiden N-Isotope in den Ausgangsverbindungen NH_3 und NO_2 oder den Umwandlungsprodukten NH_4^+ und NO_3^- können zur Identifizierung ihrer Quellen bzw. zum Nachweis der Aufnahme in Kompartimente von Wald-Ökosystemen, z.B. in Kiefern und Moose herangezogen werden. Jedoch stößt die Interpretation der Messergebnisse manchmal auf Grenzen, wenn sich gleiche N-Spezies verschiedener Herkunft in den Ökosystem-Kompartimenten miteinander vermischen. Im Boden bzw. Humusaufgaben kann es zum Beispiel zur Vermischung der N-Formen Ammonium (NH_4^+) und Nitrat (NO_3^-) aus dem atmosphärischen Eintrag und aus der mikrobiellen Mineralisation organischer Substanz kommen. Aussagen zur Herkunft und über den Verbleib der N-Spezies sind dann meistens nicht mehr möglich. Als schwierig erweist sich unter diesen Bedingungen auch die Bewertung von Mineralisationsprozessen im Boden oder Aussagen zur Aufnahme von NH_4^+ oder NO_3^- in Pflanzen über den Wurzel- oder Luftpfad. In Pflanzen bzw. ihren Teilen unterliegen die N-Spezies biochemischen Prozessen, so dass die natürlichen Isotopenverhältnisse von Gesamtstickstoff (N_t) oder N-Verbindungen meist nicht allein durch die Signatur der Stickstoffquelle bestimmt werden (ROBINSON 2001).

Ziel der vorliegenden Untersuchungen war es daher, die natürlichen $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ -Isotopenverhältnisse bzw. Signaturen ($\delta^{15}\text{N}$ -Werte) von NH_3 und NO_2 sowie von NH_4^+ und NO_3^- in den Umweltmedien Luft und Niederschlag als auch die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von N_t in Kiefernadeln (*Pinus sylvestris*) einschließlich Kiefernborke und Humusaufgaben sowie in Moosen, Roststengelmoos (*Pleurozium schreberi*) und Grünstengelmoos (*Scleropodium purum*) zu untersuchen und auf ihre Eignung zur Identifizierung von Emissionsquellen zu prüfen. Dazu wurden Proben von o.g. Umweltmedien und Kompartimenten in Kiefern-Wald-Ökosystemen des nordostdeutschen Tieflandes an verschiedenen Standorten über einen längeren Zeitraum gesammelt und analysiert. Im Einzelnen sollten Antworten auf folgende Fragen gegeben werden:

- (1) Geben $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ und $\text{NO}_2/\text{NO}_3^-$ in der Umgebungsluft sowie im Niederschlag und in Kiefernborke Auskunft über regionale N-Emittenten?
- (2) Können mit Isotopensignaturen von NH_4^+ und NO_3^- in Humusaufgaben Aussagen zum aktuellen Zustand der N-Nettomineralisation gemacht werden?
- (3) Erlauben $\delta^{15}\text{N}_t$ -Werte von Moosen und Kiefernadeln Rückschlüsse auf die N-Quelle? und
- (4) Unterliegen die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von N_t in Moosen und Kiefernborke zeitlichen Veränderungen?

Zur Beantwortung der Fragen wurden als Begleitparameter auch die Gehalte von $\text{NH}_4\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$ in Kiefernborke, die Raten der trockenen und nassen N-Deposition sowie die N-Aufnahmeraten in Moosen und die N-Nettomineralisationsraten in Humusaufgaben bestimmt.

2 Material und Methoden

2.1 Untersuchungsgebiete und Probengewinnung

Die Untersuchungen wurden entlang eines N-Emissionsgradienten in den Untersuchungsgebieten bzw. Testgebieten (Standorten) Neuglobsow (Stechlinsee: $53^\circ 05' \text{N}$, $13^\circ 02' \text{O}$, Brandenburg), Taura (Dahleiner Heide: $51^\circ 58' \text{N}$, $13^\circ 25' \text{O}$, Sachsen) und Rösa (Dübener Heide: $51^\circ 63' \text{N}$, $12^\circ 40' \text{O}$, Sachsen-Anhalt) in jeweils fünf Kiefernaltbeständen (Testflächen) pro Untersuchungsgebiet durchgeführt. Zusätzlich wurden zur Probenahme einzelne Testflächen im Land Brandenburg, wie Kahlenberg ($51^\circ 53' \text{N}$, $13^\circ 49' \text{O}$), Lichterfelde ($52^\circ 53' \text{N}$, $13^\circ 48' \text{O}$), Kienhorst ($52^\circ 56' \text{N}$, $13^\circ 29' \text{O}$) und Wildbahn ($53^\circ 05' \text{N}$, $14^\circ 16' \text{O}$) einbezogen. Für die Gewinnung von Umgebungsluft- und Niederschlagsproben zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von N-Einträgen wurden verschiedene Adsorbentien eingesetzt. Für die Sammlung von NH_3 - und NO_2 -Proben wurden Glas-Fieber-Filter oder Seesand verwendet. Diese sogenannten Passiv-Sammler wurden in Petrischalen (Radius = 4,55 cm; 65 cm^2 Fläche) in einer

überdachten Vorrichtung (DITTRICH et al. 1995) in zwei Meter Höhe der Umgebungsluft ausgesetzt. Zur Erfassung der nassen Deposition wurden Niederschlagssammler (Bulk-Sammler) im Kiefernbestand und im Freiland verwendet. Die Probensammlung erfolgte in 14-tägigen Abständen zwischen Januar und Dezember 1999. Proben von Kiefernadeln, Kiefernborke, Humusauflagen und Moosen wurden immer im Oktober genommen. Zur Gewinnung von halbjährigen Kiefernadeln im Kronenraum 60- bis 80-jähriger Altbestände wurde eine Hebebühne eingesetzt. Die Probenahme von Kiefernborke erfolgte mit einem speziell angefertigten Probenehmer (SCHULZ et al. 2001). Damit war es möglich, Probenmaterial in einer definierten Tiefe von max. 0,5 mm der Borkenschicht zu entnehmen. Die Entnahme von Humusproben erfolgte mit einem Stechrahmen im O_p/O_h-Horizont. Von den gesammelten Moosen wurden nur die jüngsten Sprossabschnitte (Jahrestriebe) zur Analyse verwendet. Pro Testfläche wurden generell immer mehrere Einzelproben entnommen und zu einer Mischprobe vereinigt. Einzelheiten zur Methodik der Probengewinnung und Probenaufarbeitung sind ausführlich unter SCHULZ et al. (1998) und (2001) beschrieben.

2.2 Analyse von natürlichen Isotopenverhältnissen in Glas-Fieber-Filtern und Proben von Niederschlägen, Kiefernborke, Humusauflagen, Kiefernadeln sowie Moosen

Zur Adsorption von NH₃ wurden die Glas-Fieber-Filter nach MOORE (1977) mit 0,5 N Phosphorsäure bzw. mit 4 % Triethanolamin-Lösung (NO₂) imprägniert. Nach einer Verweilzeit von 14 Tagen in der Umgebungsluft wurden die Filter mit der Schere zerkleinert und nach Kjeldahl-Aufschluss, Wasserdampf-Destillation und Eindampfen durch Messung der ¹⁵N-Häufigkeit im NH₄-Sulfat am NOI-6PC (Fa. FAN, Leipzig) analysiert. Die Analyse der natürlichen N-Isotopenverhältnisse in Niederschlagsproben, Kiefernborke, Humusauflagen, Kiefernadeln und Moosen erfolgte in Abhängigkeit von der Probenmatrix auf gleicher Weise. Der methodische Fehler liegt unter 1 %.

Für die Berechnung des natürlichen Isotopen-Verhältnisses (¹⁵N/¹⁴N) bzw. der δ¹⁵N-Werte wurde folgende Formel verwendet:

$$\delta^{15}\text{N-Wert (‰)} = ((^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{Probe}} / (^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{Standard}} - 1) * 1000.$$

2.3 Bestimmung von Aufnahmezeiten für Ammonium und Nitrat in Moosen

Für die Bestimmung der N-Aufnahme in Rotstengelmoos (*Pleurozium schreberi*) und Grünstengelmoos (*Scleropodium purum*) wurde Ammoniumnitrat eingesetzt, das entweder im Ammonium oder im Nitrat zu 10 Atom-% mit ¹⁵N angereichert war. Dazu wurden Moosdecken mit besiedeltem Substrat (ca. 600 cm²) aus jeweils einer der o.g. Testflächen in Neuglobsow und Rösa im Herbst entnommen und im Gewächshaus auf Quarzsand in Kick-Brauckmann Gefäßen bei konstanter Befeuchtung, aber ohne Nährstoffzufuhr kultiviert. Nach Überwinterung und Entwicklung neuer Sprossspitzen erfolgte im Frühjahr die Applikation von 0,71 g ¹⁵NH₄NO₃ bzw. NH₄¹⁵N₃ pro Mooskultur was einer simulierten N-Deposition von 41 kg ha⁻¹ a⁻¹ entsprach. Die in 50 ml Aquadest gelösten Tracer-Mengen wurden auf die gesamte Oberfläche der Moosblättchen verteilt aufgesprüht. Nach 15 Tagen erfolgte die Probenahme. Für die Bestimmung der ¹⁵N-Aufnahmezeiten wurden nur die jüngsten Sprossabschnitte verwendet. Nach Waschen mit destilliertem Wasser und Trocknung bei 60°C erfolgte die Analyse mit dem Elementaranalysator (Vario El) gekoppelt mit einem Massenspektrometer (Russow & GOETZ 1998). Die spezifische ¹⁵N-Aufnahmezeit für NH₄-N bzw. NO₃-N in der Trockensubstanz wurde nach FAUST et al. (1981) berechnet:

$$\text{mg } ^{15}\text{N g}^{-1} \text{ TG d}^{-1} = (((15 (a - a_0) \text{ N\%}) / (1400 + (a - a_0)))10) / t.$$

a - ¹⁵N-Häufigkeit (Atom-%); a₀ - natürliche ¹⁵N-Häufigkeit (0,366 Atom-%); t - 15 Tage Tracer-Applikation (d); N% - N-Konzentration in Prozent; TG - Trockengewicht (g)

Der methodische Fehler liegt unter 1 %.

2.4 Quantitative Bestimmung der trockenen und nassen N-Deposition

Zur Erfassung der trockenen Deposition (NH_3 bzw. NO_2) wurden 4 ml einer Substratlösung verwendet, die in 250 ml Gesamtvolumen 2,5 ml einer 2,5 Atom-%igen $^{15}\text{NH}_4$ -Sulfat-Lösung (2,5 mg N), 100 ml Glycerin (86-88 % z.A.), 90 ml Pufferlösung (0,5 N CaCl_2 -Lösung mit 0,5 N HCl auf pH 5 eingestellt), 2 ml Thymol-Lösung enthielt und mit bidest. Wasser auf das Endvolumen aufgefüllt wurde. Für die Bestimmung der NO_2 -Deposition enthielt die Substratlösung 2,5 ml einer 2,5 Atom-% ^{15}K -Nitrat-Lösung (2,5 mg N) anstelle von $^{15}\text{NH}_4$ -Sulfat. Die Bestimmung der im Seesand absorbierten N-Menge erfolgte nach Kjeldahl-Aufschluss unter Zugabe von NaOH bzw. Devarda-Legierung zur NO_3 -Reduktion und Wasserdampf-Destillation nach Probeneindampfung durch Messung der ^{15}N -Häufigkeit im NH_4 -Sulfat am NOI-6PC (Fa. FAN, Leipzig). Für die Bestimmung der trockenen Deposition wurde folgende Berechnungsformel herangezogen:

$$\text{N-Deposition (g N/ha * Tag)} = 1,54 * m_0 * (a_0 - a_d) / (a_d - 0,366) * d.$$

a_0 – ^{15}N -Häufigkeit vor der Exposition; a_d – ^{15}N -Häufigkeit nach der Exposition; d – Tage;

m_0 – zugesetzte N-Menge (40 $\mu\text{g N}$)

Zur Bestimmung der nassen Deposition von NH_4 -N und NO_3 -N wurden die jeweiligen N-Konzentrationen in den Niederschlagsproben mittels Ionenchromatographie System DX 500 und ICS-2000 (Dionex Corporation, USA) analysiert. Die in 14-tägigen Sammelpollen ermittelten NH_4 -N bzw. NO_3 -N Konzentrationen wurden in N-Deposition (g N/ha * Tag bzw. kg N/ha * Jahr) hochgerechnet. Der methodische Fehler liegt unter 1 %.

2.5 Analytische Bestimmung von Ammonium und Nitrat in Kiefernborke

Zur Analyse von Ammonium wurden 12,5 g fein gemahlene Borke mit 50 ml 1 %ige Kaliumsulfat-Lösung bzw. für die Nitrat-Analyse 0,5 g Borke mit 25 ml bidest. Wasser für 60 Minuten extrahiert, filtriert und je nach N-Konzentration mit dem verwendeten Extraktionsmittel verdünnt. Ammonium wurde mit der gassensitiven Elektrode (Typ NH 500/2, WTW, Weilheim) bestimmt und Nitrat im H_2O -Extrakt mit dem Ionenchromatographie System ICS-2000 (Dionex Corporation, USA) wie unter SCHULZ et al. (2001) beschrieben. Die Genauigkeit der Methode liegt bei ± 1 kg N pro ha und Jahr.

2.6 Analytische Bestimmung von Netto-Mineralisationsraten in Humusauflagen

Die Bestimmung von Netto-Mineralisationsraten erfolgte im Brutversuch bei 15°C und 50 % Wasser-Sättigungs-Kapazität nach ZÖTTL (1958). Nach 3, 5, 7 und 9 Tagen Inkubation wurden 12,5 g Humus mit 50 ml 1 %ige Kaliumsulfat-Lösung bzw. 0,5 g Humus mit 25 ml bidest. Wasser für 60 Minuten extrahiert und wie oben beschrieben analysiert. Die Netto-Mineralisationsraten wurden in $\mu\text{g N/g TG} \cdot \text{d}$ aus der Umsatzkurve berechnet. Der methodische Fehler liegt unter 0,5 %.

2.7 Statistik

Die Prüfung auf signifikante Unterschiede zwischen den natürlichen Isotopenverhältnissen der Untersuchungsgebiete erfolgte mittels ANOVA und dem post-hoc Tukey-Test (Statistica, Vers. 8.0, StatSoft, Hamburg). Zur Abschätzung der Anpassungsgüte korrelativer Beziehungen zwischen natürlichen Isotopenverhältnissen und NH_4 -N- bzw. NO_3 -N-Anteilen und der Gesamt-N-Deposition in Kiefernborke sowie Gesamt-N-Nettomineralisation in Humusauflagen wurde das Bestimmtheitsmaß r^2 einschließlich die Irrtumswahrscheinlichkeit p nichtlinearer Regressionsmodelle herangezogen.

3 Ergebnisse

3.1 Trockene und nasse Depositionsraten von N-Spezies in der Umgebungsluft und im Niederschlag

In den Untersuchungsgebieten Neuglobsow und Taura wurden Messungen zur trockenen Deposition nur im Sommer durchgeführt. In Rösa variierten die Raten der trockenen N-Deposition von NH_3 und NO_2 im Zeitraum Januar 1999 bis Dezember 1999 zwischen 0,6 und 1,74 bzw. 0,4 und 1,62 $\text{kg N}^*\text{ha}^{-1}\text{a}^{-1}$ (Abb. 1a). Die saisonale Rhythmik der Depositionsraten folgte dem Jahresverlauf der Temperatur (Daten nicht gezeigt). Die höchsten N-Depositionsraten wurden für NH_3 zwischen März und September und für NO_2 ein Maximum im Monat Juni gemessen. In Neuglobsow und Taura wurden in den Sommermonaten zwischen Juli und September 1999 mittlere Depositionsraten für NH_3 und NO_2 von $1,19 \pm 0,30$ bzw. $2,10 \pm 0,13 \text{ kg N}^*\text{ha}^{-1}\text{a}^{-1}$ gemessen. Messungen zur nassen Deposition wurden an diesen Standorten nicht durchgeführt. Die Jahresverläufe der N-Depositionsraten von Ammonium und Nitrat im Freilandniederschlag und Bestandsniederschlag von Rösa sind in Abbildung 1b und 1c dargestellt. Die Depositionsraten sind eng mit den Niederschlagsmengen korreliert (Daten nicht gezeigt). Hohe N-Depositionsraten von Ammonium im Bestandsniederschlag wurden im Mai/Juni und im November mit maximal $22,7 \text{ kg N}^*\text{ha}^{-1}\text{a}^{-1}$ bzw. von Nitrat mit maximal $11,8 \text{ kg N}^*\text{ha}^{-1}\text{a}^{-1}$ registriert. Der relative Anteil von $\text{NH}_4\text{-N}$ an der Gesamtdeposition betrug immer mehr als 50%. Vergleichbare Depositionsraten von Ammonium und Nitrat wurden mit der Borkenmethode ermittelt. Die höchsten mittleren Jahresraten in $\text{kg N}^*\text{ha}^{-1}\text{a}^{-1}$ wurden erwartungsgemäß in den Kiefernbeständen von Rösa gemessen und die geringsten Raten in Neuglobsow (Tab. 1). Bemerkenswert ist dabei, dass zwischen 1991 und 2016 in Neuglobsow die Einträge von $\text{NH}_4\text{-N}$ mit ca. $7 \text{ kg N}^*\text{ha}^{-1}\text{a}^{-1}$ konstant blieben, während die Einträge von $\text{NO}_3\text{-N}$ in 2016 auf $3,6 \text{ kg N}^*\text{ha}^{-1}\text{a}^{-1}$ sich drastisch verringerten. Ein vergleichbarer Trend zeigte sich am Standort Rösa. Allerdings verringerten sich hier in 2016 nicht die Nitrat-Einträge, sondern beträchtlich die Einträge von Ammonium auf $3,7 \text{ kg N}^*\text{ha}^{-1}\text{a}^{-1}$ (Tab.1).

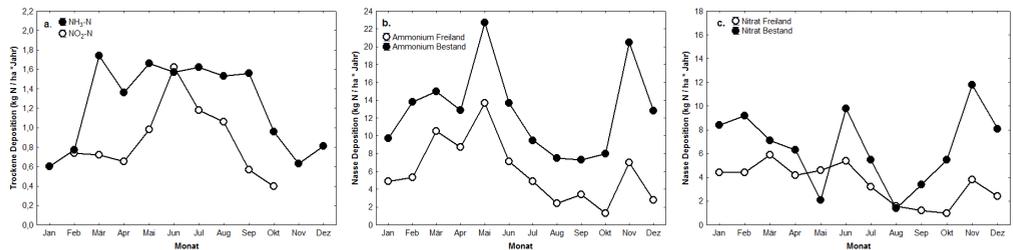


Abb. 1 Saisonale Deposition von (a) Ammoniak (NH_3) und Stickstoffdioxid (NO_2) in Kiefernbeständen von Rösa 1999 und (b) von Ammonium (NH_4^+) sowie (c) von Nitrat (NO_3^-) im Freiland- und Bestandsniederschlag von Rösa 1999.

Fig.1 Seasonal deposition of (a) ammonia (NH_3) and nitrogen dioxide (NO_2) in pine stands of Rösa 1999 and (b) of ammonium (NH_4^+) in precipitation and throughfall as well as nitrate (NO_3^-) in precipitation and throughfall of Rösa 1999.

3.2 Natürliche Isotopenverhältnisse von trockenen und nassen N-Spezies in der Umgebungsluft, im Niederschlag, in Humusaufgaben, in Moosen, in Kiefernborke und in Kiefernadeln

Die natürlichen Isotopenverhältnisse von NH_3 und NO_2 ($\delta^{15}\text{NH}_3$, $\delta^{15}\text{NO}_2$) in der Umgebungsluft der Untersuchungsgebiete sowie von NH_4^+ und NO_3^- ($\delta^{15}\text{NH}_4^+$, $\delta^{15}\text{NO}_3^-$) im Niederschlag sind in Tabelle 2a zusammengestellt, die Isotopensignaturen von $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ und $\delta^{15}\text{NO}_3^-$ in Kiefernborke und Humus-

Tab. 1 Jährliche Depositionsraten (Mittelwert \pm Standardabweichung) von Ammonium- und Nitrat-N in Kiefernbeständen an den Standorten Neuglobsow und Rösa ermittelt auf der Basis von N-Gehalten in Kiefernborke nach SCHULZ et al. (1997). Voneinander unterschiedliche Buchstaben (a, b) stehen für signifikante Unterschiede zwischen den Beprobungsjahren (1991, 1999, 2016) bei $p < 0,05$ (ANOVA, Tukey HSD-Test).

Table 1 Yearly deposition rates (mean value \pm standard deviation) of ammonia N and nitrate N in pine stands at the sites Neuglobsow and Rösa determined on the basis of N contents in pine barks by SCHULZ et al. (1997). Different letters (a, b) within the columns represent statistically significant differences between sampling years (1991, 1999, 2016) (ANOVA, Tukey HSD test) at $p < 0.005$.

Jahr	Neuglobsow		Rösa	
	Ammonium	Nitrat	Ammonium	Nitrat
	(kg N ha ⁻¹ a ⁻¹)			
1991	7,4 \pm 2 (a) (n=5)	11,3 \pm 2 (a) (n=5)	14,8 \pm 2 (a) (n=5)	14,6 \pm 2 (a) (n=5)
1999	6,8 \pm 2 (a) (n=5)	8,1 \pm 2 (a) (n=5)	15,2 \pm 2 (a) (n=5)	15,7 \pm 2 (a) (n=5)
2016	7,3 \pm 2 (a) (n=5)	3,6 \pm 1 (b) (n=5)	3,7 \pm 1 (b) (n=5)	13,8 \pm 2 (a) (n=5)

auflagen sowie von $\delta^{15}\text{N}_t$ in Moosen und von $\delta^{15}\text{N}_t$ und $\delta^{15}\text{NPN}$ in Kiefernadeln in Tabelle 2b. Bei der chemischen Umwandlung von NH_3 und NO_2 in der Umgebungsluft zu NH_4^+ und NO_3^- im Bestandsniederschlag treten offensichtlich erhebliche Isotopenfraktionierungen auf (Tab. 2a). In Rösa war NH_4^+ im Jahresmittel um 4,7‰ an ^{15}N angereichert und im NO_3^- um 0,9‰. Im Gegensatz dazu waren auf Borkenoberflächen (Adsorption von Bestandsniederschlägen) ^{15}N -Abreicherungen um 14,8‰ bzw. 7,4‰ zu verzeichnen (Abb. 2b). Signifikante Unterschiede im $\delta^{15}\text{NH}_3$ zwischen den Standorten ergaben sich nicht. Von Neuglobsow über Taura nach Rösa zeichnet sich aber eine Tendenz zu negativer werdenden Isotopensignaturen ab (Tab. 2a). Für die Signaturen von $\delta^{15}\text{NO}_2$ am Standort Neuglobsow wurden keine Daten erhoben, so dass ein Vergleich zwischen den drei Testgebieten nicht möglich war. Das trifft auch für die Signaturen von $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ und $\delta^{15}\text{NO}_3^-$ im Bestandsniederschlag zu. Die Signaturen von Gesamt-N ($\delta^{15}\text{N}_t$) in Kiefernborke bestätigen aber die Annahme, dass an den Standorten Taura und Rösa die Isotopenverhältnisse negativer werden, also sich an ^{15}N abreichern. Entsprechend lassen sich hier sowohl zwischen Neuglobsow und Taura bzw. Rösa signifikant negativere Werte für $\delta^{15}\text{N}_t$ als auch für $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ nachweisen, während die Isotopensignaturen von NO_3^- in Kiefernborke bei deutlich positiveren Signaturen keine regionalen Differenzierungen anzeigen (Tab. 2b). Auch in Humusaufgaben kann eine signifikante ^{15}N -Abreicherung in NH_4^+ - und NO_3^- -Extrakten zwischen den Standorten nachgewiesen werden. Sowohl die Werte von $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ als auch von $\delta^{15}\text{NO}_3^-$ weisen am Standort Rösa signifikant negativere Signaturen auf als am Standort Neuglobsow. Im Gegensatz dazu indizieren die Signaturen von $\delta^{15}\text{N}_t$ bei Werten zwischen -6,0 bis -6,8‰ keine Standortsdifferenzierungen (Tab. 2b). Auch Kiefernadeln zeigen bei vergleichbaren $\delta^{15}\text{N}$ -Werten keine regionalen Unterschiede sowohl in der N_t - als auch in der Nicht-Protein-N (NPN)-Fraktion (Tab. 2b). Nur im Grünstengelmoos (*Scleropodium purum*) sind die $\delta^{15}\text{N}_t$ -Werte an den Standorten Taura (-9,2‰) und Rösa (-9,5‰) im Vergleich zu Neuglobsow (-8,5‰) signifikant negativer (Tab. 2b).

3.3 Saisonale Veränderungen von natürlichen Isotopenverhältnisse im Niederschlag

In der Jahresdynamik variieren die Werte von $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ und $\delta^{15}\text{NO}_3^-$ im Freilandniederschlag als auch im Bestandsniederschlag am Standort Rösa (Abb. 2a, b). Dabei unterliegen die Isotopensignaturen von NH_4^+

Tab. 2 Natürliche Isotopenverhältnisse ($\delta^{15}\text{N}$ -Jahresmittel \pm Standardabweichung) von verschiedenen Stickstoffspezies: Ammoniak (NH_3), Stickstoffdioxid (NO_2), Ammonium (NH_4^+) und Nitrat (NO_3^-) in den Umweltmedien Luft und Niederschlag sowie von Total-Stickstoff (N_t), NH_4^+ und NO_3^- in den Ökosystem-Kompartimenten Kiefernborke, Humusauflage, Kiefernadel und Moose an den Standorten Neuglobsow, Taura und Rösa. Voneinander unterschiedliche Buchstaben (a, b, c) stehen für signifikante Unterschiede zwischen den Standorten bei $p < 0,05$ (ANOVA, Tukey HSD-Test).

Table 2 Natural isotope ratios (yearly $\delta^{15}\text{N}$ mean value \pm standard deviation) of various nitrogen species: ammonia (NH_3), nitrogen dioxide (NO_2), ammonium (NH_4^+) and nitrate (NO_3^-) in the environmental media air and precipitation as well as of total nitrogen (N_t), NH_4^+ and NO_3^- in the ecosystem compartments pine barks, the humus layers, pine needles and mosses at the sites Neuglobsow, Taura and Rösa. Different letters (a, b, c) within the rows represent statistically significant differences between the sites (ANOVA, Tukey HSD test) at $p < 0.005$.

Umweltmedium/ Kompartiment	Neuglobsow	Taura $\delta^{15}\text{N}$ -Werte (‰)	Rösa
Umweltmedium			
NH_3 Luft	-5,9 \pm 2,3 (a) (n=3)	-7,1 \pm 3,1 (a) (n=3)	-7,8 \pm 1,9 (a) (n=3)
NO_2 Luft	-	-	+3,4 \pm 2,1 (a) (n=3)
NH_4^+ Bestandsniederschlag	-	-4,4 \pm 3,3 (a) (n=6)	-3,1 \pm 5,2 (a) (n=12)
NO_3^- Bestandsniederschlag	-	+3,8 \pm 2,8 (a) (n=6)	+4,3 \pm 2,7 (a) (n=12)
Kompartiment			
N_t Kiefernborke	-7,3 \pm 0,5 (a) (n=5)	-11,2 \pm 0,4 (b) (n=4)	-12,0 \pm 0,5 (b) (n=5)
NH_4^+ Kiefernborke	-19,1 \pm 1,5 (a) (n=5)	-23,5 \pm 0,1 (b) (n=5)	-23,6 \pm 0,5 (b) (n=5)
NO_3^- Kiefernborke	-3,9 \pm 2,8 (a) (n=4)	-4,7 \pm 0,7 (a) (n=5)	-4,0 \pm 0,4 (a) (n=5)
N_t Humusauflage	-6,0 \pm 0,8 (a) (n=5)	-7,0 \pm 0,7 (a) (n=5)	-6,8 \pm 0,4 (a) (n=5)
NH_4^+ Humusauflage	+2,1 \pm 2,6 (a) (n=5)	-3,8 \pm 2,8 (b) (n=5)	-5,4 \pm 1,7 (b) (n=5)
NO_3^- Humusauflage	-2,2 \pm 1,3 (a) (n=5)	-5,7 \pm 0,5 (b) (n=5)	-9,8 \pm 1,3 (c) (n=5)
N_t Rotstengelmoos	-8,3 \pm 0,3 (a) (n=5)	-8,4 \pm 0,2 (a) (n=5)	-
N_t Grünstengelmoos	-8,5 \pm 0,3 (a) (n=5)	-9,2 \pm 0,9 (a,b) (n=3)	-9,5 \pm 0,4 (b) (n=5)
N_t Kiefernadel	-7,3 \pm 0,8 (a) (n=5)	-6,8 \pm 0,6 (a) (n=5)	-7,2 \pm 0,6 (a) (n=5)
NPN Kiefernadel	-6,9 \pm 0,8 (a) (n=5)	-6,6 \pm 0,8 (a) (n=5)	-6,7 \pm 0,6 (a) (n=5)

Beprobungsjahr: Luft 2000 (Juni-August); Niederschlag 1998; Borke 1997; Humusauflage 2000; Moos 1996; Nadel 1997

in den Niederschlägen deutlich stärkeren jahreszeitlichen Schwankungen als die Signaturen von NO_3^- . Die Dynamik der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte beider N-Formen in den Niederschlägen ist gegenläufig. Während in den Sommermonaten von Mai bis Oktober die Isotopensignaturen von Ammonium positive Werte mit maximal $+15,2\text{‰}$ annehmen, sind die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von Nitrat im Sommer mit Minimalwerten von $-4,2\text{‰}$ negativ. In den Wintermonaten sind die Isotopensignaturen von Ammonium im Freilandniederschlag deutlich positiver als im Bestandsniederschlag (Abb. 2a).

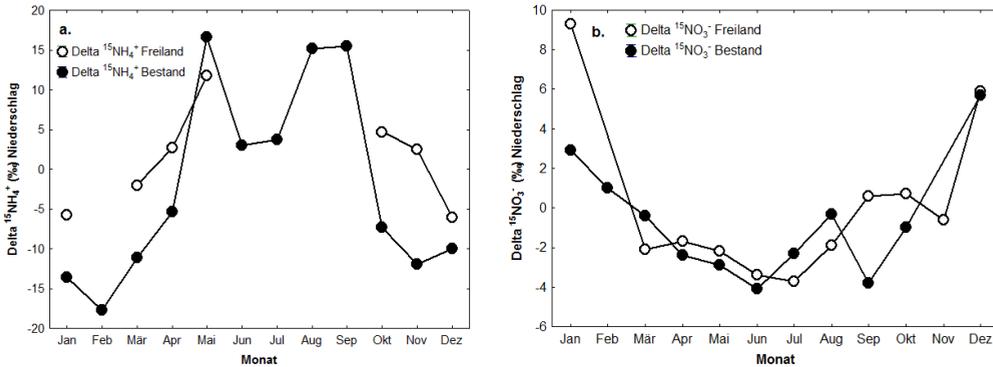


Abb. 2 Saisonale natürliche Isotopenverhältnisse von Stickstoff ($\delta^{15}\text{N}$) von (a) Ammonium (NH_4^+) und von (b) Nitrat (NO_3^-) im Freiland- und Bestandsniederschlag von Rösa 1999.

Fig. 2 Seasonal natural isotope ratios of nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$) of (a) ammonium (NH_4^+) and (b) nitrate (NO_3^-) in precipitation and throughfall at site Rösa 1999.

3.4 Aufnahmeraten von Ammonium und Nitrat in Moosen

Die Aufnahmeraten von $\text{NH}_4\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$ in den Moosen Rotstengelmoos (*Pleurozium schreberi*) und Grünstengelmoos (*Scleropodium purum*) von Neuglobsow und Rösa sind in Tabelle 3 zusammengestellt. In Gegenwart von NH_4NO_3 nehmen *Pleurozium schreberi* immer mehr Ammonium als Nitrat auf. Die Aufnahmeraten für beide N-Formen sind bei *Scleropodium purum* im Vergleich zu *Pleurozium schreberi* aber um das 1,4-fache signifikant höher. Allerdings wurden die höchsten N-Aufnahmeraten nicht in den Moosen vom stärker N-belasteten Standort Rösa gemessen, sondern in beiden Moosen vom geringer N-belasteten Standort Neuglobsow. Die Aufnahmeraten sind nicht positiv mit den N-Gesamtgehalten der Moose korreliert. Zum Beispiel wurden für *Pleurozium schreberi* auch für *Scleropodium purum* vom Standort Neuglobsow mit $33,3$ bzw. $45,3 \mu\text{g N}^*\text{g TM}^{-1}\text{d}^{-1}$ höhere NH_4 -Aufnahmeraten gemessen als für beide Moose von Rösa mit $17,2 \mu\text{g}$ bzw. $22,9 \mu\text{g N}^*\text{g TM}^{-1}\text{d}^{-1}$, Tab. 3), obwohl die die Moose mit N-Gesamtgehalten von $16,5$ bzw. $17,7 \text{mg N}^*\text{g TM}^{-1}$ deutlich geringere N-Gehalte enthielten als beide Moosarten vom Standort Rösa mit $20,5 \text{mg N}^*\text{g TM}^{-1}$ (Daten nicht gezeigt).

3.5 Korrelative Beziehungen zwischen den $\text{NH}_4\text{-N}$ - bzw. $\text{NO}_3\text{-N}$ -Anteilen an extrahierbaren Stickstoff und den natürlichen Isotopenverhältnissen in Kiefernborke

Zwischen den $\delta^{15}\text{N}$ -Werten und den Anteilen von $\text{NH}_4\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$ an löslichen Stickstoff ($\text{NH}_4\text{-N}/(\text{NH}_4\text{-N}+\text{NO}_3\text{-N})$) bzw. $\text{NO}_3\text{-N}/(\text{NH}_4\text{-N}+\text{NO}_3\text{-N})$) in Kiefernborke zeigt sich ein enger korrelativer Zusammenhang (Abb. 3a, b). Mit zunehmenden $\text{NH}_4\text{-N}$ -Anteilen werden die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte in Kiefernborke negativer (Abb. 3a), während mit steigenden $\text{NO}_3\text{-N}$ -Anteilen die N-Signaturen positiver werden (Abb. 3b).

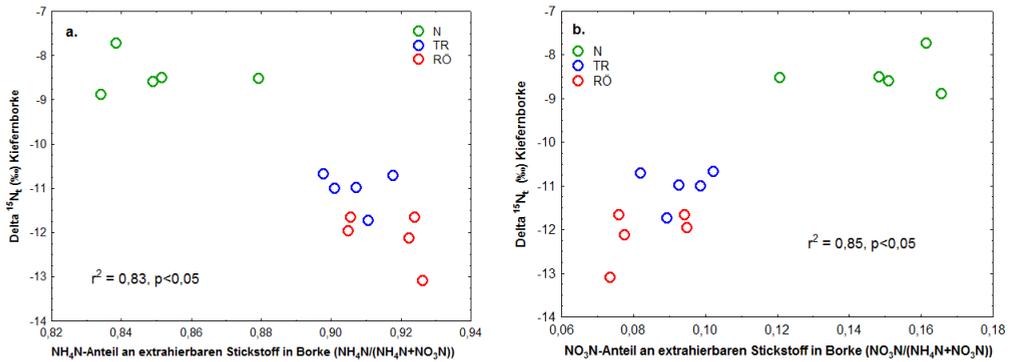


Abb. 3 Korrelative Beziehung zwischen den natürlichen Isotopenverhältnissen von Gesamtstickstoff ($\delta^{15}\text{N}_t$) und (a) den Ammoniumanteilen an löslichen Stickstoff ($\text{NH}_4\text{N}/(\text{NH}_4\text{N}+\text{NO}_3\text{N})$) und (b) den Nitratanteilen an löslichen Stickstoff ($\text{NO}_3\text{N}/(\text{NH}_4\text{N}+\text{NO}_3\text{N})$) in Kiefernborke von Neuglobsow (N), Taura (TR) und Rösa (RÖ).

Fig. 3 Correlative relationships between natural isotope ratios of total nitrogen ($\delta^{15}\text{N}_t$) and (a) the ammonium parts of soluble nitrogen ($\text{NH}_4\text{N}/(\text{NH}_4\text{N}+\text{NO}_3\text{N})$) and (b) the nitrate parts of soluble nitrogen ($\text{NO}_3\text{N}/(\text{NH}_4\text{N}+\text{NO}_3\text{N})$) in pine barks at the sites Neuglobsow (N), Taura (TR) and Rösa (RÖ).

Vergleichbare Beziehungen bestehen auch zwischen $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ und den Anteilen von NH_4N bzw. zwischen $\delta^{15}\text{NO}_3^-$ und den Anteilen von NO_3N an löslichen Stickstoff in Kiefernborke. Allerdings sind die Anpassungsgüten r^2 und Irrtumswahrscheinlichkeiten p kleiner 0,8 bzw. größer 0,05, so dass hier auf eine graphische Darstellung verzichtet wurde.

Tab. 3 Aufnahmezeiten (Mittelwert \pm Standardabweichung) von Ammonium-N ($\text{NH}_4\text{-N}$) und Nitrat-N ($\text{NO}_3\text{-N}$) in Moosen von den Standorten Neuglobsow (N) und Rösa (RÖ). Voneinander unterschiedliche kleine Buchstaben (a, b) stehen für signifikante Unterschiede zwischen den N-Formen ($\text{NH}_4\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$), voneinander unterschiedliche große Buchstaben (A, B) stehen für signifikante Unterschiede zwischen den Moosen und Standorten bei $p < 0,05$ (Tukey HSD-Test).

Table 3 Uptake rates (mean value \pm standard deviation) of ammonium nitrogen ($\text{NH}_4\text{-N}$) and nitrate nitrogen ($\text{NO}_3\text{-N}$) in mosses at the sites Neuglobsow (N) and Rösa (RÖ). Different lowercase letters (a, b) within the rows represent statistically significant differences between the N forms $\text{NH}_4\text{-N}$ and $\text{NO}_3\text{-N}$, different superscript letters (A, B) within the columns represent statistically significant differences between the mosses and sites (ANOVA, Tukey HSD test) at $p < 0.005$.

Kompartiment	$\text{NH}_4\text{-N}$	$\text{NO}_3\text{-N}$
	(µg N g ⁻¹ TM * d ⁻¹)	
Rotstengelmoos (N)	33,3 \pm 0,2 (a,A) (n=3)	14,4 \pm 0,2 (b,A) (n=3)
Rotstengelmoos (RÖ)	17,2 \pm 0,2 (a,B) (n=3)	10,3 \pm 0,2 (b,A) (n=3)
Grünstengelmoos (N)	45,3 \pm 0,4 (a,A) (n=3)	15,7 \pm 0,3 (b) (n=3)
Grünstengelmoos (RÖ)	22,9 \pm 0,4 (a,B) (n=3)	-

3.6 Korrelative Beziehungen zwischen den $\text{NH}_4\text{-N}$ - bzw. $\text{NO}_3\text{-N}$ -Anteilen an der Gesamt-N-Nettomineralisation und ihren natürlichen Isotopenverhältnissen in Humusauflagen

In Abbildung 4a und 4b sind die Ergebnisse der korrelativen Zusammenhänge zwischen den Werten von $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ sowie $\delta^{15}\text{NO}_3^-$ und den Anteilen von $\text{NH}_4\text{-N}$ bzw. $\text{NO}_3\text{-N}$ an der Gesamt-N-Nettomineralisation in Humusauflagen dargestellt. Mit zunehmendem $\text{NH}_4\text{-N}$ -Anteil an der Gesamt N-Nettomineralisation ($\text{NH}_4\text{-N}/(\text{NH}_4\text{-N}+\text{NO}_3\text{-N})$) werden die Werte von $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ in Humusauflagen positiver (Abb. 4a), während die Werte von $\delta^{15}\text{NO}_3^-$ mit zunehmendem Nitratanteil an der Gesamt N-Nettomineralisation ($\text{NO}_3\text{-N}/(\text{NH}_4\text{-N}+\text{NO}_3\text{-N})$) negativer werden (Abb. 4b).

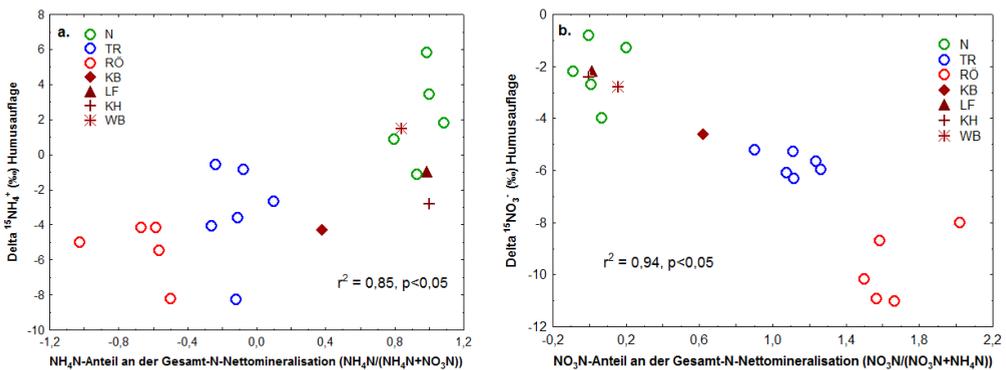


Abb. 4 Korrelative Beziehung zwischen den natürlichen Isotopenverhältnissen von (a) Ammoniumstickstoff ($\delta^{15}\text{NH}_4^+$) und den Ammoniumanteilen an der Gesamt-N-Nettomineralisation ($\text{NH}_4\text{-N}/(\text{NH}_4\text{-N}+\text{NO}_3\text{-N})$) und von (b) den Nitratanteilen an der Gesamt-N-Nettomineralisation ($\text{NO}_3\text{-N}/(\text{NH}_4\text{-N}+\text{NO}_3\text{-N})$) in Humusauflagen aus verschiedenen Testgebieten.

Fig. 4 Correlative relationships between natural isotope ratios of (a) ammonium nitrogen ($\delta^{15}\text{NH}_4^+$) and ammonium parts on the total net N mineralisation ($\text{NH}_4\text{-N}/(\text{NH}_4\text{-N}+\text{NO}_3\text{-N})$) and (b) nitrate parts on the total net N mineralisation ($\text{NO}_3\text{-N}/(\text{NH}_4\text{-N}+\text{NO}_3\text{-N})$) in the humus layers from various test sites.

3.7 Korrelative Beziehungen zwischen den natürlichen Isotopenverhältnissen in Grünstengelmoos und Kiefernborke

Zwischen den $\delta^{15}\text{N}_t$ -Werten in Grünstengelmoos (*Scleropodium purum*) und Kiefernborke besteht kein korrelativer Zusammenhang (Abb. 5). Das zeigt sich besonders deutlich im Beprobungsjahr 2016, wo im Gegensatz zur Beprobung in 1996 die N-Isotopensignaturen in *Scleropodium purum* am Standort Neuglobsow negativer sind als in Rösa.

3.8 Zeitliche Veränderungen von natürlichen Isotopenverhältnissen in Grünstengelmoos und Kiefernborke

In Abbildung 6a und 6b sind die zeitlichen Veränderungen von $\delta^{15}\text{N}_t$ -Werten in Grünstengelmoos (*Scleropodium purum*) und Kiefernborke an den Standorten Neuglobsow und Rösa zwischen 1981 und 2016 wieder gegeben. Die zeitlichen Trends der $^{15}\text{N}_t$ -Werte für *Scleropodium purum* und Kiefernborke verlaufen an beiden Standorten sehr unterschiedlich. Während in Rösa die $\delta^{15}\text{N}_t$ -Werte sowohl in *Scleropodium purum* als auch in Kiefernborke im Verlauf der letzten 35 Jahre im Bereich von $\pm 1\%$ annähernd konstant bleiben, lassen sich für den Standort Neuglobsow insbesondere ab 2001 signifikante zeitliche Verände-

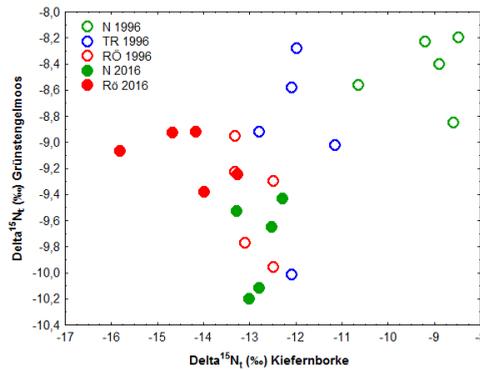


Abb. 5 Korrelative Beziehung zwischen den natürlichen Isotopenverhältnissen von Gesamtstickstoff ($\delta^{15}\text{N}_t$) in Grünstengelmoos und in Kiefernborken. Probenahmen im Oktober 1999 (Neuglobsow, Taura, Rösa) und 2016 (Neuglobsow, Rösa).

Fig. 5 Correlative relationships between natural isotope ratios of total nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$) in the mosses *Scleropodium purum* and in pine barks. Samplings in October 1999 (Neuglobsow, Taura, Rösa) and 2016 (Neuglobsow, Rösa).

rungen nachweisen. In 2016 wurden in *Scleropodium purum* mit $-9,8\%$ im Mittel signifikant negativere Isotopensignaturen gemessen als in 1981 mit $-7,9\%$ (Abb. 6a). Einen vergleichbar abnehmenden Trend zeigen auch die $\delta^{15}\text{N}_t$ -Werte in den Kiefernborken von Neuglobsow (Abb. 6b). Bemerkenswert ist, dass zwischen 1981 und 2013 in Kiefernborken und Grünstengelmoos von Rösa immer negativere $\delta^{15}\text{N}_t$ -Werte gemessen wurden als in Neuglobsow, aber in 2016 die natürlichen N-Isotopensignaturen von *Scleropodium purum* am Standort Rösa signifikant positiver sind als in Neuglobsow (Abb. 6a).

4 Diskussion

4.1 Geben $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ und $\text{NO}_2/\text{NO}_3^-$ in der Umgebungsluft sowie im Niederschlag und in Kiefernborken Auskunft über regionale N-Emittenten?

Mit den in dieser Studie durchgeführten Analysen natürlicher Isotopenverhältnisse von Stickstoff ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) bzw. Signaturen ($\delta^{15}\text{N}$) verschiedener Spezies in der Umgebungsluft sowie im Niederschlag und in Kiefernborken lassen sich generell Rückschlüsse auf die Herkunft von N-Emissionen regionaler Quellen/Emittenten ableiten, d.h. N-Depositionen können anhand ihrer spezifischen natürlichen Isotopenverhältnisse Verursachern zugeordnet werden. Dafür sprechen die regional unterschiedlichen Messwerte von $\delta^{15}\text{N}$ in verschiedenen Umweltmedien und Ökosystem-Kompartimenten (Tab. 2). Einfluss auf die Identifizierung der N-Emittenten haben saisonal unterschiedlich hohe Stoffeinträge der N-Spezies (Abb. 1a-c) sowie Isotopenfraktionierungen in der Atmosphäre oder in den Ökosystem-Kompartimenten. Die saisonal bedingten Veränderungen der Signaturen von $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ in den Niederschlägen (Abb. 2a), negativ im Winter und positiv im Sommer, sind auf kinetische Isotopenfraktionierungen zurückzuführen (KENDALL 1998). Ursache solcher An- bzw. Abreicherungen von ^{15}N zum Beispiel im Ammoniak sind hohe Verweilzeiten der N-Spezies in der Atmosphäre (ANEJA et al. 2001). In Laborexperimenten mit Rindergülle konnten wir nachweisen, dass bei niedrigen Temperaturen (7°C) NH_3 entweicht, dass nach fünf Tagen immer noch stark an ^{15}N abgereichert ist (-15%), während NH_3 bei Temperaturen von 18°C $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von $+5\%$ aufwies (SCHULZ et al. 2001). Auf der Grundlage dieser Erkenntnisse lassen sich die in dieser Arbeit nachgewiesenen saisonalen Zyklen der Isotopenverhältnisse von NH_4^+ in den Niederschlägen erklären. Ursache hierfür sind Temperaturveränderungen und chemische Umwandlung der N-Spezies NH_3 und NO_2 in die

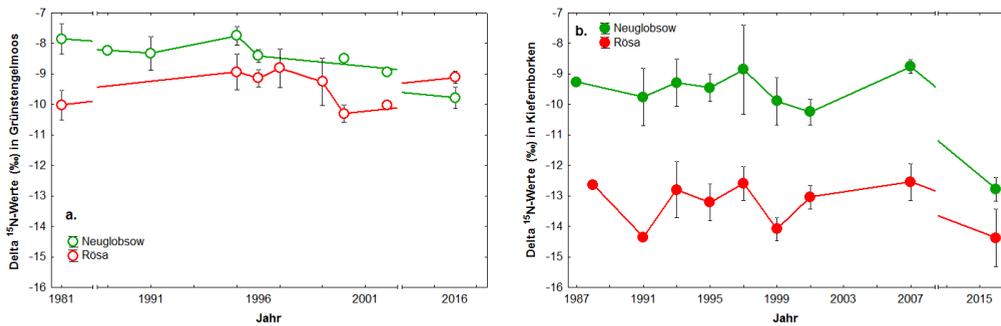


Abb. 6 Zeitliche Veränderungen natürlicher Isotopenverhältnisse von Gesamt-N ($\delta^{15}\text{N}$) in (a) Grünstengelmoos und (b) Kiefernborke in Neuglobsow und Rösa.

Fig. 6 Temporal variations of natural isotope ratios of total nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$) in (a) the mosses *Scleropodium purum* and (b) pine barks at the sites Neuglobsow and Rösa.

N-Formen NH_4^+ und NO_3^- (SKINNER et al. 2006). Die Aussagen sind konsistent mit früher erzielten Ergebnissen von FREYER (1978). Auch PROEMSE et al. (2013) berichten über variierende $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von NH_4^+ in Niederschlägen von Forstökosystemen in Alberta (Canada). Allerdings wurden hier im Sommer $\delta^{15}\text{N}$ -Werte um -12‰ gemessen und im Winter lagen die Werte bei $+6\text{‰}$. Die im Vergleich zum Freiland geringeren Isotopensignaturen im Bereich von -10‰ bis -15‰ , insbesondere von $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ im Bestandsniederschlag (Abb. 2a), sind nach FREYER (1978) wahrscheinlich durch Auswaschung von isotopisch leichterem NH_3 im Kronenraum verursacht. Ein vergleichbarer Prozess vollzieht sich wahrscheinlich auch auf der Oberfläche von Kiefernborke. Als integrierende Passivsammler adsorbieren Kiefernborke nicht nur das im Stammabfluss enthaltene NH_4^+ , sondern auch das in der Umgebungsluft enthaltene NH_3 (SCHULZ et al. 1997). Folglich werden im Vergleich zu den Isotopensignaturen in Niederschlägen, in Kiefernborke 3-fach negativere δ -Werte von $^{15}\text{NH}_4^+$ gemessen (Tab. 2b). Die hier für NH_3 in der Umgebungsluft der Kiefernbestände ermittelten N-Isotopenverhältnisse resultieren aus Messdaten im Sommer. Bedingt durch die höheren Außentemperaturen in der Umgebungsluft wie auch in Niederschlägen wurden zu dieser Jahreszeit natürliche Isotopenverhältnisse gemessen, die durch höhere Verflüchtigung von NH_3 mit dem isotopisch schwereren ^{15}N -Atom angereichert waren (Tab. 2a). Zu berücksichtigen ist dabei auch die Distanz zu den Emittenten. Die Kiefernbestände in allen drei Untersuchungsgebieten sind mehr als ein Kilometer von landwirtschaftlichen N-Quellen entfernt, liegen aber in unmittelbarer Nähe von Straßen mit hohem Kraftfahrzeugverkehr (Neuglobsow, Rösa), so dass auch eine Vermischung mit NH_3 -haltigen Autoabgasen nicht völlig auszuschließen ist. Dennoch kann davon ausgegangen werden, dass an ^{14}N angereichertes NH_3 ($-7,8\text{‰}$) in der Umgebungsluft von Rösa hauptsächlich NH_3 -Emissionen aus landwirtschaftlichen Quellen (Tierhaltung, Düngerausbringung) zuzuordnen ist. Das bestätigen inzwischen auch die von anderen Autoren bestimmten negativen $\delta^{15}\text{N}$ -Werte (-56‰ und -9‰) von NH_3 -Emissionen aus landwirtschaftlichen Produktionsanlagen (SKINNER et al. 2006; HRISTOV et al. 2009; FELIX et al. 2014). Somit ist davon auszugehen, dass bei $\delta^{15}\text{N}$ -Werten zwischen $-19,1\text{‰}$ und $-23,6\text{‰}$ für NH_4^+ in Kiefernborke (Tab. 2b) und zeitweisen $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ -Werten zwischen $-10,0\text{‰}$ und -18‰ im Niederschlag (Abb. 2a) der Anteil von NH_3 bzw. NH_4^+ aus Autoabgasen in der Umgebungsluft der Kiefernbestände gering sein sollte. Zudem sind nach FELIX et al. (2014) NH_3 -Emissionen aus Autoabgasen auch deutlich höher ($-4,4\text{‰}$ bis $-2,2\text{‰}$) an ^{15}N angereichert.

Saisonale Veränderungen natürlicher Isotopenverhältnisse von NO_3^- wurden, wenn auch deutlich geringer als für $\delta^{15}\text{NH}_4^+$, auch in Niederschlägen beobachtet (Abb. 2b). Die im Jahresverlauf differierenden Werte von $\delta^{15}\text{NO}_3^-$ werden mit der Verbrennung fossiler Brennstoffe in Verbindung gebracht (FREYER 1991). Bei der Verbrennung von Kohle entsteht NO_x , ein Gemisch von NO und NO_2 mit einem $\delta^{15}\text{N}$ -Wert von

+6‰ bis +9‰. In NO_x -haltigen Autoabgasen differiert der $\delta^{15}\text{N}$ -Wert zwischen -13‰ und -2‰ (HEATON 1990). Die negativen $\delta^{15}\text{NO}_x$ -Werte von Autoabgasen resultieren aus der Bildung bzw. Vermischung mit NO . Hierbei reagiert Sauerstoff mit Luftstickstoff, der einen $\delta^{15}\text{N}$ -Wert nahe ± 0 ‰ besitzt. Im Gegensatz dazu hat Kohle einen $\delta^{15}\text{N}$ -Wert > 0 ‰. Somit entsteht bei der Kohleverbrennung ein NO/NO_2 -Gemisch mit einem höheren $\delta^{15}\text{NO}_x$ -Wert. Folglich sind die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von NO_x -Emissionen aus Kraftwerken mit Kohleverbrennung höher an ^{15}N angereichert als NO_x -Emissionen von Autoabgasen. Die von uns gefundenen saisonalen Zyklen mit negativen Werten von $\delta^{15}\text{NO}_3^-$ in Sommer- und positiven Werten von $\delta^{15}\text{NO}_3^-$ in Winterniederschlägen erscheinen somit plausibel. Die Ergebnisse stimmen auch mit Befunden von FELIX & ELLIOT (2014) überein, die für NO_2 -Freisetzungen von Viehexkrementen und gedüngten Ackerböden im Sommer $\delta^{15}\text{NO}_2$ -Werte zwischen -29‰ und -9‰ gemessen haben, während positive Werte von $\delta^{15}\text{NO}_3^-$ im Winterniederschlag durch Auswaschungen von NO/NO_2 in der Atmosphäre bzw. partikuläres NO_2 verursacht werden (FREYER 1978).

Kurzfristige Veränderungen natürlicher Isotopenverhältnisse verschiedener N-Spezies lassen sich mit Kiefernborke nicht abbilden. Kiefernborke sind integrierende Passivsammler, die zur Anreicherung von Ammonium und Nitrat auf ihrer Oberfläche wenigstens ein Jahr benötigen (SCHULZ et al. 1997). Dennoch, die Isotopensignatur von extrahierbaren bzw. löslichen Gesamt-N ($\text{NH}_4\text{N} + \text{NO}_3\text{N}$) auf der Borkenoberfläche ist abhängig von den NH_4N - bzw. NO_3N -Anteilen (Abb. 3a, b). Demzufolge lassen sich in Übereinstimmung mit den gefundenen $\delta^{15}\text{N}$ -Werten für NH_4^+ und NO_3^- in den Niederschlägen (Tab. 2a) bei hohen NH_4N -Anteilen in Kiefernborke für den Standort Rösa signifikant negativere $\delta^{15}\text{N}$ -Werte nachweisen als für Neuglobsow, wo die NH_4 -Anteile an extrahierbaren Gesamt-N ($\text{NH}_4\text{N} + \text{NO}_3\text{N}$) in Borken deutlich geringer ausfallen (Abb. 3a). Im Gegensatz dazu wurden in Borken am Standort Neuglobsow bei höheren NO_3N -Anteilen als in Rösa, deutlich positivere $\delta^{15}\text{N}$ -Werte gefunden (Abb. 3b). Folglich können auf Basis der gefundenen korrelativen Beziehungen zwischen $\delta^{15}\text{N}_t$ und NH_4N - bzw. NO_3N -Anteilen in Borken sowie der Kenntnis der Isotopenverhältnisse von NH_3 (negative $\delta^{15}\text{N}$ -Werte) und NO_2 (positive $\delta^{15}\text{N}$ -Werte) in der Umgebungsluft der Standorte (Tab. 2a) regionale N-Emittenten identifiziert werden. Für hohe NH_4N -Anteile und negativere $\delta^{15}\text{N}_t$ -Werte in Kiefernborke sind generell landwirtschaftliche N-Emittenten (z.B. Tierhaltung, Flüssigdüngerausbringung) verantwortlich, während die deutlich höheren NO_3N -Anteile an extrahierbaren Gesamt-N in Kiefernborke und geringeren negativen $\delta^{15}\text{N}_t$ -Werten ein Beweis für dominierende NO_2 -Emissionen von Kraftfahrzeugen sind. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ und $\text{NO}_2/\text{NO}_3^-$ in der Umgebungsluft sowie im Niederschlag und in Kiefernborke Aussagen zur Herkunft von Stoffeinträgen regionaler N-Emittenten zulassen.

4.2 Können mit Isotopensignaturen von NH_4^+ und NO_3^- in Humusauflagen Aussagen zum aktuellen Zustand der N-Nettomineralisation gemacht werden?

Im Gegensatz zu den $\delta^{15}\text{N}_t$ -Werten in Kiefernborke sind die natürlichen Isotopenverhältnisse von Gesamt-N in Humusauflagen der hier untersuchten Standorte untereinander nicht signifikant unterschiedlich (Tab. 2b). Das liegt daran, dass in Humusauflagen bei der Mineralisation organischer Substanz durch Mikroorganismen N-Isotopenfraktionierungen stattfinden (KENDALL 1998). Aufgrund der Diskriminierung von ^{15}N sind die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat immer negativer als die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von Ammonium, d.h. die An- bzw. Abreicherung von ^{15}N in den Mineralisationsprodukten steigt mit Zunahme ihrer Anteile an der Gesamt-Nettomineralisation, nähert sich aber immer mehr der Isotopensignatur des initialen Substrates zwischen -6‰ und -7‰ (Tab. 2b). Wie in den Abbildungen 4a und 4b gezeigt werden kann, korrelieren entsprechend die N-Signaturen von Ammonium und Nitrat mit ihren Nettomineralisationsraten bzw. Anteilen an der Gesamt-N-Mineralisation $\text{NH}_4\text{N}/(\text{NH}_4\text{N} + \text{NO}_3\text{N})$ und $\text{NO}_3\text{N}/(\text{NH}_4\text{N} + \text{NO}_3\text{N})$. Bei $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ -Werten um +2‰ und hohen NH_4N -Anteilen in Humusauflagen von Neuglobsow wird eine hohe Freisetzung von NH_4^+ beobachtet, während die Humusauflagen von Rösa negative $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ -Werte bei NH_4^+ bzw. NH_4N -Verlust indizieren. Hier wird Ammonium in organische Substanz festgelegt oder quantitativ zu Nitrat oxidiert (Abb. 4a). Andererseits sind die negativen NH_4N -Anteile an der Gesamt-N-Nettomineralisation in Humusauflagen von Rösa ein Zeichen für hohe Nitrifikationsraten wie auch durch die

korrelative Beziehung zwischen den Signaturen von $\delta^{15}\text{NO}_3^-$ und den extrahierbaren NO_3N -Anteilen an der Gesamt-N-Nettomineralisation belegt werden kann (Abb. 4b). Bei NO_3N -Anteilen >1 an der Gesamt-N-Nettomineralisation, wie in Humusauflagen von Rösa gefunden, sind die $\delta^{15}\text{NO}_3^-$ -Werte im Vergleich zu Neuglobsow und Taura signifikant negativer. Insofern können mit Isotopensignaturen von NH_4^+ und NO_3^- Aussagen zum aktuellen Zustand der N-Nettomineralisation in Humusauflagen gemacht werden.

4.3 Erlauben $\delta^{15}\text{N}_f$ -Werte von Moosen und Kiefernadeln Rückschlüsse auf die N-Quelle?

Moose besitzen weder Wurzeln noch Spaltöffnungen. Sie nehmen Ammonium und Nitrat nahezu ausschließlich über die Blattoberfläche auf (BROWN & BATES 1990). Im Gegensatz zu Kiefern bzw. Kiefernadeln wird in Moosen daher das natürliche N-Isotopenverhältnis weniger durch N-Isotopenfraktionierungen beeinflusst, die durch Nährstoffaufnahme über die Wurzeln ausgelöst werden (NADELHOFFER et al. 1996). Auch eine Vermischung von N-Spezies aus verschiedenen N-Quellen (Luft, Mineralisation) ist bei Moosen weitgehend ausgeschlossen. Das trifft aber nicht für ^{15}N -Diskriminierungen zu, die in Kiefernadeln wie auch in Moosen durch die Assimilation von Ammonium und Nitrat in Nadeln bzw. Blättern stattfinden. Generell sollten aber Moose aufgrund der vorwiegenden N-Aufnahme über die Atmosphäre besser zur Identifizierung von N-Quellen geeignet sein als Kiefernadeln. Während Kiefern bei gleichzeitigem Angebot von Ammonium und Nitrat zwischen den N-Formen nicht differenzieren (SCHULZ et al. 2011), nehmen Rot- und Grünstengelmoos bevorzugt Ammonium auf, wobei für *Scleropodium purum* eine höhere Aufnahmerate experimentell ermittelt wurde (Tab. 3). Bereits SOLGA (2003) vermutete, dass insbesondere Depositionen von NH_4^+ bzw. ihre negativen $\delta^{15}\text{N}_f$ -Signaturen einen höheren Einfluss auf das natürliche Isotopenverhältnis in *Scleropodium purum* haben als NO_3^- -Depositionen. Grünstengelmoos gilt als sehr effektiv in der Ausnutzung impulsartiger Nährstoffzufuhr (BATES 1994). Insofern wäre noch zu prüfen, ob in *Scleropodium purum* zwischen $\delta^{15}\text{N}_f$ und NH_4N - bzw. NO_3N -Anteilen korrelative Beziehungen bestehen. Erst dieser Nachweis würde das Moos auch zur Identifizierung von Emissionsquellen favorisieren. Zusammenfassend kann aber aus den vorliegenden Untersuchungsergebnissen gesagt werden, dass $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von Gesamtstickstoff sowohl in Moosen als auch in Kiefernadeln keine zuverlässigen Aussagen zur Herkunft von Stoffeinträgen regionaler N-Emittenten zulassen.

4.4 Unterliegen die $\delta^{15}\text{N}_f$ -Werte in Moosen und Kiefernborke zeitlichen Veränderungen?

Wenn davon ausgegangen wird, dass N-Emissionen sich weder qualitativ noch quantitativ an einem Standort über die Zeit verändern, dann sollten sich auch die natürlichen Isotopenverhältnisse in Ökosystem-Kompartimenten nicht verändern. Tatsächlich kann diese Aussage durch unsere Untersuchungen im Zeitraum zwischen 1981 bis 2001 sowohl für $\delta^{15}\text{N}_f$ -Werte in Grünstengelmoosen als auch in Kiefernborke für die Standorte Neuglobsow und Rösa bestätigt werden (Abb. 6a, b). Allerdings sind die regionalen Unterschiede in den $\delta^{15}\text{N}_f$ -Werten von Grünstengelmoosen deutlich geringer als in Kiefernborke und unterscheiden sich auch in ihren zeitlichen Trends. Das die $\delta^{15}\text{N}_f$ -Werte in *Scleropodium purum* von Rösa in 2016 positiver sind als in Neuglobsow, lässt sich vermutlich auf Isotopenfraktionierungen bei der N-Assimilation zurückführen. Eine Rolle spielt auch der N-Ernährungszustand von *Scleropodium purum*. Im Grünstengelmoos von Neuglobsow wurden signifikant geringere N-Gehalte gemessen als im Moos von Rösa (Daten nicht gezeigt). Es ist bekannt, dass die NH_4^+ -Aufnahme vom N-Gehalt der Moose abhängig ist (SOLGA 2003). Folglich sind im Gegensatz zu Rösa, die $\delta^{15}\text{N}_f$ -Werte in *Scleropodium purum* von Neuglobsow bei dominierenden NH_4^+ -Depositionen (Tab. 1) und höheren NH_4^+ -Aufnahmeraten (Tab. 3) durch höhere Diskriminierungsraten von ^{15}N bei der N-Assimilierung zunehmend negativer geworden (Abb. 6a). Ein vergleichbarer zeitlicher Trend der $\delta^{15}\text{N}_f$ -Werte in Kiefernborke von Neuglobsow und Rösa wurde nicht beobachtet. Vermutlich wurde die signifikante Verringerung der $\delta^{15}\text{N}_f$ -Werte in Neuglobsow ab 2007 auch durch eine Veränderung der Emissionssituation initiiert. Im Vergleich zu 1991 dominieren in Neuglobsow 2016 NH_4^+ -Depositionen, die bekanntlich an ^{15}N abgereichert sind (Tab. 1,2a). Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Aussagen zur zeitlichen Veränderung von N-haltigen

Stoffeinträgen $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von Gesamtstickstoff (N_t) mit Moosen nicht möglich sind, wohl aber mit Kiefernborke, wenn sich der atmosphärische Stoffeintrag regionaler N-Emittenten zu Gunsten von Ammonium oder Nitrat verschiebt.

6 Zusammenfassung

SCHULZ, H., GEHRE, M., RUSSOW, R.: Natürliche Isotopenverhältnisse des Stickstoffs zur Bioindikation in Kiefern-Wald-Ökosystemen. - *Hercynia N. F.* 50 (2017): 99–114.

In verschiedenen Umweltmedien (Luft, Niederschlag) und Ökosystem-Kompartimenten (Borke, Humusaufgaben, Moosen und Kiefernadeln) wurden die natürlichen Isotopenverhältnisse von Stickstoff ($\delta^{15}\text{N}$ -Werte) analysiert. In den $\delta^{15}\text{N}$ -Werten von den N-Formen Ammonium (NH_4^+) und Nitrat (NO_3^-) in Borke spiegelte sich das natürliche Isotopenverhältnis der N-Spezies Ammoniak (NH_3) und Stickstoffdioxid (NO_2) bzw. ihrer Umwandlungsprodukte NH_4^+ und NO_3^- im Niederschlag wider. Durch Borkeanalysen können somit Aussagen zu Verursachern von N-Emissionen getroffen werden. Dagegen sind Humusaufgaben, Kiefernadeln und Moose, in denen N Isotopenfraktionierungen durch Mineralisations- und Assimilationsprozesse stattfinden, zur Identifikation von N-Emissionsquellen weniger oder gar nicht geeignet.

7 Danksagung

Die hier dargestellten Ergebnisse sind in 35 Jahren Freiland-Forschung in Kiefern-Wald-Ökosystemen entstanden. Daran haben viele Mitarbeiter ihren Anteil gehabt. Hierfür sei allen Beteiligten herzlich gedankt, stellvertretend Frau I. Flügel (Department für Isotopenbiogeochemie), Frau S. Härtling und Frau R. Rudloff (Department Bodenökologie) für ihre technische Assistenz.

8 Literatur

- ANDERS, S., BECK, W., BOLTE, A., HOFMANN, G., JENSSEN, M., KRACKAU, U., MÜLLER, J. (2002): Ökologie und Vegetation der Wälder Nordostdeutschlands. - Verlag Dr. Kessel, Oberwinter.
- ANEJA, V.P., BUNTON, B., WALKER, J.T., MALIK, B.P. (2001): Measurement and analysis of atmospheric ammonia emissions from anaerobic lagoons. - *Atmos. Environ.* 35: 1949 – 1958.
- BATES, J. W. (1994): Responses of the mosses *Brachythecium rutabulum* and *Pseudoscleropodium purum* to a mineral nutrient pulse. - *Funct. Ecol.* 8: 686 – 693.
- BROWN, D.H., BATES, J. W. (1990): Bryophytes and nutrient cycling. - *Bot. J. Linnean Soc.* 104: 129 – 147.
- DITTRICH, P., MEHLERT, S., RUSSOW, R. (1995): Depositionsmessungen von atmosphärischem Ammoniak und NO_x auf agrarisch genutzten Standorten mittels der ^{15}N -Isotopenverdünnungsanalyse. - *Isotopes Environ. Health Stud.* 31: 391.
- FAUST, H., BORNHAK, H., HIRSCHBERG, K., JUNG, K., JUNGHANS, P., KRUMBIEGEL, P. (1981): ^{15}N -Anwendung in der Biochemie, Landwirtschaft und Medizin. - Isocommerz GmbH, Berlin.
- FREY, B. (2006): Stable Isotopes Ecology. - Springer-Verlag New York.
- FELIX, J. D. E., ELLIOTT, M. (2014): Isotopic composition of passively collected nitrogen dioxide. - *Atmos. Environ.* 92: 359 – 366.
- FELIX, J. D., ELLIOTT, E. M., GISH, T., MAGHIRANG, R., CAMBAL, L., CLOUGHERTY, J. (2014): Examining the transport of ammonia emissions across landscapes using nitrogen isotope ratios. - *Atmospheric Environ.* 95: 563 – 570.
- FREYER, H. D. (1978): Seasonal trends of NH_4^+ and NO_3^- nitrogen isotope composition in rain collected at Jülich, Germany. - *Tellus* 30: 83 – 92.
- FREYER, H. D. (1991): Seasonal variation of $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratios in atmospheric nitrate species. - *Tellus* 43B: 30 – 44.
- GLASER, B. (2004): Unbestechliche Zeugen. Stabile Isotope in der bodenkundlichen Forschung. - *Spektrum* 3: 30 – 31.
- HASTINGS, M. G., SIGMAN, D. M., LIPSCHULTZ, F. (2003): Isotopic evidence for source changes of nitrate in rain at Bermuda. - *J. Geophysical Res.* 108(D24), 4790, doi:10.1029/2003JD003789.
- HEATON, T. H. E. (1990): $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratios of NO_x from vehicle engines and coal-fired power stations. - *Tellus* 42B: 304–307.

- HRISTOV, A. N., ZAMAN, S., VANDER, P. M., NDEGWA, P., CAMPBELL, L., SILVA, S. (2009): Nitrogen losses from dairy manure estimated through nitrogen mass balance and chemical markers. - *J. Environ. Qual.* 38: 2438 – 2448.
- HÜTTER, A. (2013): Verkehr auf einem Blick. - Statistisches Bundesamt, Wiesbaden; Bayerisches Landesamt.
- KENDALL, C., MCDONNELL, J. J. (1998): Isotope Tracers in Catchment Hydrology. - Elsevier Science B.V., Amsterdam.
- MOORE, H. (1977): The isotopic composition of ammonia, nitrogen dioxide and nitrate in the atmosphere. - *Atmospheric Environ.* 11: 1239 – 1243.
- NADELHOFFER, K., SHAVER, G., FRY, B., GIBLIN, A., JOHNSON, L., MCKANE, R. (1996): ^{15}N natural abundance and N use by tundra plants. - *Oecologia* 107: 386 – 394.
- PROEMSE, B. C., MAYER, B., FENN, M. E., ROSS, Ch. S. (2013): A multi-isotope approach for estimating industrial contributions to atmospheric nitrogen deposition in the Athabasca oil sands region in Alberta, Canada. - *Environ. Pollution* 182: 80 – 91.
- ROBINSON, D. (2001): $\delta^{15}\text{N}$ as an integrator of the nitrogen cycle. - *TREE* 16: 153 – 162.
- RUSSOW, R., GOETZ, A. (1998): Elementaranalysator-MS-Kopplung für die ^{13}C - und ^{15}N -Bestimmung in Boden- und Pflanzenproben. - *Arch. Agron. Soil Sci.* 42: 349 – 359.
- SKINNER, R. A., INESON, P., JONES, H., SLEEP, D., RANK, R. (2006): Using $\delta^{15}\text{N}$ values to characterise the nitrogen nutrient pathways from intensive animal units. - *Rapid Commun. Mass Spectrom.* RCM 20: 2858 – 2864.
- SCHULZ, H., HUHN, G., NIEHUS, B., LIEBERGELD, G., SCHÜRMANN, G. (1997): Determination of throughfall rates on the basis of pine bark loads. Results of a field study. - *Air and Waste Manage. Ass.* 47: 510 – 516.
- SCHULZ, H., HUHN, G., HÄRTLING, S. (1998): Responses of sulphur- and nitrogen-containing compounds in Scots pine needles along a deposition gradient in eastern Germany. - In: HÜTTL, R. F., BELLMANN, K. (ed.): *Nutrient in Ecosystems. Changes of Atmospheric Chemistry and Effects on Forest Ecosystems. A roof Experiment without a roof.* Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. 3: 37 – 63.
- SCHULZ, H., GEHRE, M., HOFMANN, D., JUNG, K. (2001): Nitrogen isotope ratios in pine bark as an indicator of N emissions from anthropogenic sources. - *Environ. Monit. Assess.* 69: 283 – 297.
- SCHULZ, H., HÄRTLING, S., STANGE, C.F. (2011): Species-specific differences in nitrogen uptake and utilization by six European tree species. - *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 174: 28 – 37.
- SCHULZ, H., SCHÄFER, T., STORBECK, V., HÄRTLING, S., RUDLOFF, R., KÖCK, M., BUSCOT, F. (2012): Effect of raw humus under two adult Scots pine stands on ectomycorrhization, nutritional status, N uptake, P uptake and growth of *P. sylvestris* seedlings. - *Tree Physiol.* 32: 36 – 48.
- SOLGA, A. (2003): Untersuchungen zur Eignung von Moosen als Bioindikatoren atmosphärischer Stickstoffeinträge. - Diss., Universität Bonn.
- SOLGA, A., BURKHARDT, J., FRAHM, J.P. (2006): A new approach to assess atmospheric nitrogen deposition by way of standardized exposition of mosses. - *Environ Monit Assess.* 116: 399 – 417.
- ZÖTTL, H. (1958): Die Bestimmung der Stickstoffmineralisation im Waldhumus durch den Brutversuch. - *Z. Pflanzenern. Düngung Boden.* 81: 35 – 49.

Manuskript angenommen: 30. August 2017

Anschrift der Autoren:

Dr. Horst Schulz

Department Bodenökologie, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung (UFZ), Theodor-Lieserstrasse 4, 06120 Halle (Saale)

E-Mail: dr.horst.schulz@t-online.de

Dr. Matthias Gehre

Department Isotopenbiogeochemie, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung (UFZ), Permoserstraße 15, 04318 Leipzig

E-Mail: matthias.gehre@ufz.de

Dr. Rolf Russow

Department Bodenphysik, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung (UFZ), Theodor-Lieserstrasse 4, 06120 Halle (Saale)

E-Mail: rolf.wb@russow-lpz.de