

GÖTTINGER
BODENKUNDLICHE
BERICHTE
38

Ulf Baum

**Stickstoff-Mineralisation und
Stickstoff-Fraktionen von Humusformen
unterschiedlicher Wald-Ökosysteme**

1975

Im Selbstverlag der Anstalten für
Bodenkunde der Universität Göttingen

Herausgeber: B. Meyer und B. Ulrich

Schriftleitung: P. Hugenroth

Bestellungen über:

Institut für Bodenkunde, Göttingen, von Siebold-Str. 4

Institut für Bodenkunde und Waldernährung
Göttingen, Büsgenweg 2

oder den Buchhandel (Gewährung von Wiederverkäufer-Fabatt)

Selbstkostenpreis

DM

GÖTTINGER BODENKUNDLICHE BERICHTE

38

Ulf Baum

**Stickstoff-Mineralisation und
Stickstoff-Fraktionen von Humusformen
unterschiedlicher Wald-Ökosysteme**

1975

Ulf Baum

**Stickstoff-Mineralisation und
Stickstoff-Fraktionen von Humusformen
unterschiedlicher Wald-Ökosysteme**



**Göttinger Bodenkundliche Berichte 38, 1 - 96
(1975)**

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
2	Problemstellung und Versuchsziel	2
3	Standorte	4
4	Methodischer Ansatz	12
	a) Probenahme	12
	b) Verfahren zur Bestimmung der N-Mineralisation	14
	c) Aufbau und Betrieb der Lysimeter-Anlage	16
	ca) Beschreibung der Lysimeter-Anlage	18
	d) Analytik des mineralischen und Gesamt-Stickstoffs in Lysimeter-Eluaten	21
	da) Automatische Nitrat-Bestimmung	21
	db) Automatische Gesamt-N-Bestimmung	24
	dc) Automatische Ammonium-Bestimmung	26
	dd) Stabilität von Nitrat und Ammonium in Wässern	33
	e) Analytik der organischen Stickstoff-Bindungsformen	35
	ea) Hydrolysierbarer Gesamt-N	36
	eb) Amid-N oder "Ammonium"-N	37
	ec) Aminosucker-N	38
	ed) α -Amino-N	39
	ee) Rest-N des Hydrolysats	39
	ef) Nicht hydrolysierbarer N	40
	eg) Vergleich und Überprüfung zweier methodischer Varianten	42
	eh) Hydrolysendauer	44
5	Stickstoff-Mineralisation - Ergebnisse	47
	a) Gliederung der Humusformen	48
	b) Jahresgang der N-Mineralisation	49
	ba) Mull und mullartiger Moder	49
	bb) Rohhumus	53
	bc) Moder	58



6	Organische Stickstoff-Bindungsformen	60
a)	Schwerpunkte der Untersuchungen und Abgrenzung	60
b)	Vergleich der Humusformen	60
ba)	Bezugsbasis - Organische Substanz	61
baa)	Gesamt-N und hydrolysierbarer Gesamt-N	67
bab)	"Ammonium"-N	69
bac)	Aminozucker-N	69
bad)	α -Amino-N	70
bb)	Bezugsbasis - Gesamt-Stickstoff	70
bba)	Hydrolysierbarer Gesamt-N	72
bbb)	Nicht hydrolysierbarer Gesamt-N	73
bbc)	α -Amino-N und "Ammonium"-N	75
bbd)	Aminozucker-N	77
c)	Einfluß der Stickstoff-Mineralisation auf die Stickstoff-Bindungsformen	78
ca)	Hydrolysierbarer Gesamt-N	78
cb)	Nicht hydrolysierbarer Gesamt-N	81
cc)	α -Amino-N und "Ammonium"-N	81
cd)	Aminozucker-N	82
7	Diskussion	83
8	Zusammenfassung	92
	Literaturverzeichnis	93
	Methodenanhang	

2 Problemstellung und Versuchsziel

Wir haben uns bei der Versuchsplanung von dem Gedanken leiten lassen, daß vergleichende Untersuchungen an Humusformen unterschiedlicher Ausprägung und mit unterschiedlicher Mineralisationsrate die sicherste Gewähr für eine Erklärung dieses Regulativs liefern und Rückschlüsse auf die Humusqualität hinsichtlich ihres N-Umsatzes zulassen würden.

Es ist bekannt, daß die Mineralisierung organischer Materie im Boden größtenteils biologisch bedingt ist und durch Mikroorganismen und Pilze vonstatten geht. Die mikrobielle Aktivität muß in Zusammenhang mit dem chemischen Aufbau des zu ersetzenden Substrats gesehen werden. Über Polymerisations- und Depolymerisationserscheinungen in der Naturstoffzersetzung und die Wirkung phenolischer und chinoider Strukturen wird gearbeitet.

Daß für das Wachstum und die Aktivität der Mikroorganismen, welche die organische Substanz der Humusaufgabe "umsetzen", d.h. ihrer eigenen Metabolik zugänglich machen, eine stetig fließende Stickstoffquelle lebensnotwendig ist, weiß man gleichfalls seit langem.

Nun liegt der Stickstoff in den Resten von Pflanzen und Tieren in unterschiedlichen organischen Bindungsformen vor wie Aminosäuren, Amiden, Aminen, in organischen Basen der Nukleinsäuren u.a. Diese Bindungsformen sind nicht alle in gleicher Weise dem mikrobiellen Abbau zugänglich. Einerseits sind die entsprechenden Mikroorganismenstämme auf bestimmte Reaktionsschritte im Mineralisationsprozeß spezialisiert, andererseits arbeiten viele Spezies - und das gilt auch für Pilzarten und niedere Tiere - nur in chemisch-physikalisch eng begrenztem Milieu, das u.a. durch pH-Wert, Temperatur, Feuchte, Sauerstoffgehalt und organische Wuchs- bzw. Hemmstoffe bestimmt wird.

Als Folge all dieser, in ihrer Fülle und Variabilität unüberschaubaren Einflußgrößen stellt sich ein ökologisches, standortspezifisches Fließgleichgewicht ein, welches u.a. durch eine entsprechende Humusform charakterisiert ist. Diese Humusform - so unsere Überlegung - muß ein typisches Muster von Stickstoffverbindungen aufweisen, entsprechend der Verteilung der N-Formen in dem zu zersetzenden Substrat und der Verteilung von Umsetzungsprodukten und zelleigenen N-Verbindungen der standortspezifischen Mikrobenpopulation.

Nach diesen Überlegungen war es naheliegend, eine Charakterisierung der im hiesigen Klimabereich typischen Humusformen Mull-Moder-Rohhumus und deren Varianten mit Hilfe einer vergleichenden Bilanz ihrer Stickstoff-Formen vorzunehmen. Parallel dazu sollten unter vergleichbaren Umweltbedingungen Messungen der Mineralisationshöhe und -intensität an den unterschiedlichen Humusformen vorgenommen werden.

Mit einer Verknüpfung beider Methoden sollte ein Zusammenhang zwischen dem Mineralisationsverlauf eines Standortes und der N-Formen-Verteilung seiner Humusform hergestellt werden. Darüberhinaus war die Frage zu klären, welches Gewicht den Horizonten der verschiedenen Humusformen bei der Mineralisation zukommt, und es sollte geprüft werden, wie sich die Baumarten Buche und Fichte hinsichtlich der Ausprägung ihrer Humusform und der Bindungsformen und Verteilung des Stickstoffs unterscheiden.

3 Standorte

Entsprechend diesen Zielvorstellungen wurden acht Standorte ausgewählt. Die Mehrzahl, d.h. fünf der Probeflächen im Harz und eine weitere Entnahmestelle im Göttinger Wald, gehören zu Naturwald-Reservaten, über die mir das Institut für Waldbau in Göttingen dankenswerterweise erläuterndes Datenmaterial zur Verfügung stellte. Zwei weitere Profile stammen aus den Versuchsflächen B1 und F1 im Solling des DFG-Schwerpunkt-Programms "Experimentelle Ökologie", und eine letzte Probe wurde im Eggegebirge* entnommen.

Die Fläche "Hünstollen" (Lfd.Nr. 8) im Göttinger Wald charakterisiert einen typischen Mullstandort. Auf einem Plateau des unteren Muschelkalk (420 m ü.N.N.) stockt ein im Mittel 112-jähriger Edellaubholzbestand. Das Gebiet liegt in der submontanen Stufe und repräsentiert an den Probenahmeorten die natürliche Waldgesellschaft des kalkbuchenwaldes (Lathyroversni Fagetum). Der Bodentyp ist als Mullrendzina anzusprechen. Als typischer Mull weist das Humusprofil nur eine geringe Gliederung auf. F-Material fehlt nahezu vollständig, so daß sich der Profilaufbau aus den Horizonten L_n/L_v , A_h darstellt**. Etwa 50 % der Probebohrungen weisen eine weitere Differenzierung des A_h -Horizontes auf.

Zur Gruppe der mullartigen Moder gehören die Flächen "Staufenberg" und "Bramforst", beide im südlichen Mittelharz gelegen.

Der "Staufenberg" (Lfd.Nr. 4) (554 m ü.N.N.), am Rande der montanen Stufe des Harzes, besteht im wesentlichen aus Kulkgrauwacke und -tonschiefer. Wegen lokalklimatischer Wärmebegünstigungen herrschen in den Sonnlagen auch submontane Klimaverhältnisse, entsprechend verteilen sich die Waldgesellschaften. Die Probeflächen am südöstlichen Oberhang werden

* Für die Hilfe bei der Wahl der Probeflächen sei an dieser Stelle Herrn Dr. von Zezschwitz gedankt

** Die Humusprofile wurden nach dem Vorschlag von Babel gegliedert (siehe Literaturverzeichnis)

durch die natürliche Waldgesellschaft des submontanen Perlgras-Buchenwaldes (Melico-Fagetum) ausgewiesen. Sie sind z.Z. mit i.M. 114-jährigem Buchenbaumholz bewachsen. Braunerden mit mittleren bis hohen Basengehalten charakterisieren den Bodentyp. Auffallend ist die äußerst intensive Durchwurzelung bis zu einer Tiefe von 60 cm. Eine Hangneigung von 50 % verursacht extreme Unregelmäßigkeiten im Profilaufbau der Humusauflage. Abtragstellen mit einer schütterten L_n/L_v -Auflage über dem A_h -Horizont und Mulden mit komplettem Moderprofil wechseln eng-räumig und sind gleichermaßen typisch für die Fläche.

In wesentlichen Punkten entspricht dieser Fläche der Standort "Bramforst" (Lfd.Nr. 7). Er liegt im Bereich der montanen bis submontanen Klimastufe des Harzes ca. 550 m ü.N.N. Als Muttergestein finden wir wiederum Kulmgrauwacke und -tonschiefer. Die Probefläche am steilen Südosthang (Neigung ca. 50 %) wird durch die natürliche Waldgesellschaft des Melico-Fagetum charakterisiert. Z.Z. stockt hier ein im Mittel 145-jähriger Buchenbestand aus Naturverjüngung. Auf basenarmen bis mittleren Braunerden als Bodentypen läßt sich der Standort als ärmere Variante des mullartigen Moder einstufen. Die Ausbildung der Humusauflage ist sehr uneinheitlich, ähnlich der zuvor besprochenen Fläche. Teils folgt unmittelbar auf die Streuschicht ein steinreicher A_h -Horizont sehr unterschiedlicher Mächtigkeit, teils finden sich ausgeprägte Moder mit differenziertem Profil, d.h. F- sowie H-Material.

Die Humusform Mull und ihre Varianten kommen lediglich auf Standorten zur Ausprägung, welche die Ansprüche einer artenreichen Bodenfauna und Mikroflora erfüllen und den Wachstumsbedingungen für Baumarten mit einer N-reichen, leicht zersetzlichen Streu gerecht werden. Diese Voraussetzungen sind in der Regel bei Buchen - Edellaubholz- und Kalkbuchenstandorten gegeben, wie sie von uns als Probefläche für diese Humusform ausgewählt wurden. Sie werden dagegen auf Fichtenstandorten

normalerweise nicht erreicht (Rubner, 1960; Scheffer-Schachtschabel, 1966). Entstehungsbedingungen für Moder werden auf Buchen- und Fichtenstandorten gleichermaßen angetroffen. Zwei Flächen im Harz, von denen die eine mit Fichte und die andere mit Buche bewachsen ist und zwei analoge Flächen im Solling wurden zur Charakterisierung dieser Humusform ausgesucht.

Die Probestfläche "Schloßkopf-Bauchschinder" (Lfd.Nr. 5) liegt ca. 500 m ü.N.N. an einem steilen Südwesthang im Wuchsbezirk Hoher Mittelharz. Über Diabas als Muttergestein haben sich Fließerden aus dem gleichen Material zu flachgründigen bis mittelgründigen Braunerden entwickelt. Klimatisch gehört die Fläche - innerhalb eines durch die Forstwirtschaft geschaffenen reinen Nadelwaldgebietes - der Buchenwaldstufe an (montaner Hainsimsen-Buchenwald). Sie ist z.Z. mit 135-jährigem Fichtenbaumholz bestockt, in das stamm- und gruppenweise gleichaltrige oder etwas ältere Buchen eingesprengt sind. Die Humusaufgabe weist eine klare Horizontierung auf. Mit bloßem Auge lassen sich keine Mineralbeimengungen in der organischen Substanz erkennen, und die Probe läßt sich gut vom Mineralboden abheben.

Einen entsprechenden Buchenstandort fanden wir in dem Naturwaldreservat "Stöberhai" (Lfd.Nr. 6) im südlichen Mittelharz. An einem mäßig geneigten Südhang stockt hier in einem Bereich von 530 m bis 700 m ü.N.N. der am höchsten gelegene Buchenbestand des Harzes. Kiesel-schiefer des Kulm steht als Muttergestein an. Darüber hat sich eine Podsol-Braunerde aus steinig-grusigem, schluffigem Feinsand entwickelt. Als natürliche Waldgesellschaft erscheint der montane artenarme Hainsimsen-Buchenwald (Luzulo-Pagetum), auf Drahtschmiele und Heidelbeere verlagert und mit Waldreitgras als Weiser für eine gewisse Wärmeeinstrahlung. Der jetzige Buchenbestand ist im Mittel 128 Jahre alt. Bei der Humusaufgabe fallen wieder - wie auf nahezu allen untersuchten Buchenflächen - erhebliche Unterschiede im Zersetzungsgrad und der Horizontmächtigkeit auf.

Die beiden Moderstandorte B1 und F1 (Lfd.Nr. 1,2) im Solling liegen in 503 m und 505 m Höhe innerhalb der Versuchsparzellen des DFG-Schwerpunktprogramms "Experimentelle Ökologie". Saure Braunerden aus Lößfließerde über Fließerde aus Buntsandstein-verwitterungsmaterial sind die charakteristischen Bodentypen dieser Flächen, die auf einem Plateau des mittleren Buntsandstein auch räumlich nahe beieinander liegen.

Die Fläche B1 trägt einen 112-jährigen Buchenbestand. Auf der Fläche F1 finden wir 84-jährige Fichte. Beide Standorte gehören zur natürlichen Waldgesellschaft des Hainsimsen-Buchengewaldes. Während auf der Buchenfläche die Humusaufgabe relativ geringmächtig ist, aber mit deutlich abgesetztem H-Horizont, zeigt sich eine starke Anreicherung von F-Material beim Fichtenstandort. Der Ausprägung ihres Humusprofils nach zu urteilen, zählen beide Flächen zur ärmeren Variante der Moder.

Den biologisch inaktivsten Standort kennzeichnet ein feinsubstanzreicher Rohhumus im Eggegebirge (Forstamt Hardehausen) (Lfd.Nr. 9). Auf einem sehr schwach geneigten, gegen Süden exponierten Plateau (5°) stockt in 395 m ü.N.N. 95-100-jähriges Fichtenaltheilz. Aus stark steinhaltigem, schwach lehmig sandigem Zersatz des anstehenden Neocom-Sandsteins hat sich ein Braunerde-Podsol entwickelt. Die natürliche Waldgesellschaft wird durch das Luzulo-Fagetum typicum ausgewiesen. Die Humusaufgabe ist i.M. 15 cm mächtig und klar gegliedert (L/F/Hr/Hf).

Eine tabellarische Zusammenfassung der wesentlichsten Daten als Nachtrag zu diesem Abschnitt soll der besseren Orientierung dienen.

1. Name des Profils: Hünstollen (Lfd.Nr. 8)

Humusform: Mull

Lage: Staatl. Forstamt Bovenden; Plateau des Göttinger Waldes, 420 m ü.N.N.

Standort: Plateau aus unterem Muschelkalk (Wellenkalk)
Bodentyp: Mullrendzina
Natürliche Waldgesellschaft: Kalkbuchenwald
Derzeitige Bestockung: Buche-Edellaubholz
i.M. 109 Jahre

Tab. 1

in % der Trockenmasse (als $\bar{x}$)								
Horizont	pH	C	Abweichg. von $\bar{x}$ (in %)	N	Abweichg. von $\bar{x}$ (in %)	C/N	Asche	Abweichg. von $\bar{x}$ (in %)
L	4,32	43,9	$\pm 0,4$	1,3	$\pm 5,8$	33,9	24,3	$\pm 1,5$
A _h	5,24	14,9	$\pm 2,9$	0,8	$\pm 6,6$	19,5	74,4	$\pm 1,0$

2. Name des Profils: Staufenberg (Lfd.Nr. 4)

Humusform: Mullartiger Moder

Lage: Städt. Forstamt Walkenried; Randgebiet der montanen Stufe des Harzes, 550 m ü.N.N.

Standort: Steiler Hang aus Kulkgrauwacke u. -tonschiefer
Bodentyp: Braunerden mit mittlerem bis hohem Basengehalt
Natürliche Waldgesellschaft: Melico-Fagetum
Derzeitige Bestockung: Buchenbaumholz
i.M. 114 Jahre

Tab. 2

in % der Trockenmasse (als $\bar{x}$)								
Horizont	pH	C	Abweichg. von $\bar{x}$ (in %)	N	Abweichg. von $\bar{x}$ (in %)	C/N	Asche	Abweichg. von $\bar{x}$ (in %)
L	4,23	41,6	$\pm 27,0$	1,3	$\pm 24,0$	31,2	28,3	$\pm 60,3$
F (nur Lys.A)	3,83	39,1		1,5		26,8	32,7	
A _{hh}	4,00	17,5	$\pm 14,7$	0,7	$\pm 23,3$	27,1	69,8	$\pm 6,4$
A _{hu} (nur Lys.B)	4,02	11,1		0,4		29,6	80,8	

3. Name des Profils: Bramforst (Lfd.Nr. 7)

Humusform: Mullartiger Moder

Lage: Staatl. Forstamt Wieda; Gebiet d. montanen bis submontanen Stufe des Harzes, 550 m ü.N.N.

Standort: Steiler Südosthang (50 % Neigung) aus Kulm-grauwacke und -tonschiefer
Bodentyp: basenarme bis mittlere Braunerden
Natürliche Waldgesellschaft: submontanes Melico-Fagetum
Derzeitige Bestockung: Buche i.M. 145 Jahre

Tab. 3

in % der Trockenmasse (als $\bar{x}$)								
Horizont	pH	C	Abweichg. von $\bar{x}$ (in %)	N	Abweichg. von $\bar{x}$ (in %)	C/N	Asche	Abweichg. von $\bar{x}$ (in %)
L	4,05	52,3	$\pm 0,7$	1,7	$\pm 5,5$	31,9	9,8	$\pm 6,1$
F	3,63	36,4	$\pm 15,5$	1,6	$\pm 18,7$	23,7	37,2	$\pm 26,1$
H	3,50	13,5	$\pm 1,9$	0,7	$\pm 1,5$	19,8	76,7	$\pm 0,6$

4. Name des Profils: Schloßkopf (Lfd.Nr. 5)

Humusform: Moder

Lage: Staatl. Forstamt Oderhaus; Wuchsbezirk: Hoher Mittelharz, 500 m ü.N.N.

Standort: Steiler Südwesthang (50 % Neigung) aus Diabas
Bodentyp: mittelgründige Braunerden aus Diabas-Fließerden
Natürliche Waldgesellschaft: Montaner Hainsimsen-Buchenwald (Luzulo-Fagetum)
Derzeitige Bestockung: Fichtenbaumholz
i.M. 135 Jahre

Tab. 4

in % der Trockenmasse (als $\bar{x}$)								
Horizont	pH	C	Abweichg. von $\bar{x}$ (in %)	N	Abweichg. von $\bar{x}$ (in %)	C/N	Asche	Abweichg. von $\bar{x}$ (in %)
L	3,27	48,1	$\pm 4,3$	1,4	$\pm 5,3$	34,4	17,2	$\pm 20,9$
F	3,01	46,4	$\pm 2,5$	1,8	$\pm 0,6$	25,9	20,1	$\pm 9,9$
H	2,93	34,1	$\pm 2,0$	1,4	$\pm 0,4$	23,8	41,2	$\pm 2,9$

5. Name des Profils: Stöberhai (Lfd.Nr. 6)

Humusform: Moder
 Lage: Forstamt Wieda; südl. Mittelharz 530-700m ü.N.N.
 Standort: Mäßig geneigter Sdhang aus Kiefelschiefer des Kulm
 Bodentyp: Podsol-Braunerden aus steinig-grusigem, schluffigem Feinsand
 Natürliche Waldgesellschaft: montaner arten- armer Hainsimsen-Buchenwald (Luzulo-Fagetum) auf Drahtschmiele verhängert
 Derzeitige Bestockung: Buche, i.M. 128 Jahre

Tab. 5

in % der Trockenmasse (als $\bar{x}$)								
Horizont	pH	C	Abweichg. von $\bar{x}$ (in %)	N	Abweichg. von $\bar{x}$ (in %)	C/N	Asche	Abweichg. von $\bar{x}$ (in %)
L	3,58	51,7	$\pm 1,3$	2,0	$\pm 0,5$	26,4	10,9	$\pm 10,6$
F	3,08	43,9	$\pm 3,8$	1,9	$\pm 6,8$	23,8	24,3	$\pm 11,7$
H	2,88	25,0	$\pm 3,3$	1,3	$\pm 1,9$	18,9	56,9	$\pm 2,5$

6. Name des Profils: Solling B1 (Lfd.Nr. 1)

Humusform: Moder
 Lage: Forstamt Neuhaus
 Standort: Plateau aus mittlerem Buntsandstein
 Bodentyp: saure Braunerden aus Lössfließerden über Fließerden aus Buntsandsteinverwitterungsmaterial
 Natürliche Waldgesellschaft: Luzulo-Fagetum
 Derzeitige Bestockung: Buchenbaumholz
 i.M. 112 Jahre

Tab. 6

in % der Trockenmasse (als $\bar{x}$)								
Horizont	pH	C	Abweichg. von $\bar{x}$ (in %)	N	Abweichg. von $\bar{x}$ (in %)	C/N	Asche	Abweichg. von $\bar{x}$ (in %)
L	3,45	53,1	$\pm 2,2$	1,9	$\pm 4,6$	28,8	8,8	$\pm 20,6$
F	3,20	50,0	$\pm 2,5$	2,0	$\pm 4,9$	25,0	13,7	$\pm 15,9$
H	2,95	33,4	$\pm 15,5$	1,7	$\pm 12,9$	20,0	42,5	$\pm 21,0$

7. Name des Profils: Solling F1 (Lfd.Nr. 2)

Humusform: Moder
 Lage: Forstamt Neuhaus
 Standort: Plateau aus mittlerem Buntsandstein
 Bodentyp: saure Braunerden aus Lössfließerden
 über Fließerden aus Buntsandsteinverwitterungsmaterial
 Natürliche Waldgesellschaft: LuzuloFagetum
 Derzeitige Bestockung: Fichte i.M. 84 Jahre

Tab. 7

in % der Trockenmasse (als $\bar{x}$)								
Horizont	pH	C	Abweichg. von $\bar{x}$ (in %)	N	Abweichg. von $\bar{x}$ (in %)	C/N	Asche	Abweichg. von $\bar{x}$ (in %)
L	3,25	54,3	$\pm 0,1$	1,7	$\pm 4,5$	33,0	6,5	$\pm 1,6$
F	2,90	46,5	$\pm 6,5$	1,7	$\pm 6,4$	27,3	19,8	$\pm 26,3$
H	2,60	38,0	$\pm 25,8$	1,4	$\pm 2,0$	26,2	34,4	$\pm 49,2$

8. Name des Profils: Hardehausen (Lfd.Nr. 9)

Humusform: Rohhumus
 Lage: Forstamt Hardehausen
 Standort: Plateau aus Neocom-Sandstein
 Bodentyp: Braunerde-rodosol
 Natürliche Waldgesellschaft: Luzulo-Fagetum
 typicum
 Derzeitige Bestockung: Fichte i.M. 95-100 J.

Tab. 8

in % der Trockenmasse (als $\bar{x}$)								
Horizont	pH	C	Abweichg. von $\bar{x}$ (in %)	N	Abweichg. von $\bar{x}$ (in %)	C/N	Asche	Abweichg. von $\bar{x}$ (in %)
L	3,15	52,7	$\pm 1,2$	1,8	$\pm 1,7$	29,0	9,2	$\pm 11,9$
F	2,70	49,5	$\pm 0,5$	1,9	$\pm 2,4$	26,0	14,7	$\pm 2,8$
H _r	2,45	48,9	$\pm 1,7$	1,7	$\pm 0,3$	29,6	15,7	$\pm 8,8$
H _f	2,40	25,2	$\pm 3,2$	1,0	$\pm 3,6$	26,1	56,6	$\pm 2,5$

4 Methodischer Ansatz

a) Probenahme

Das Versuchsziel stellt folgende Forderung an die Probenahmetechnik:

1. Für die Mineralisationsmessungen auf den acht ausgewählten Standorten mit Hilfe der Lysimeter-Technik sind Proben der Auflagehumusdecke in ungestörter Lagerung zu entnehmen.
2. Einer Charakterisierung des N-Haushaltes dient eine Inventur der Stickstoff-Formen, mit deren Hilfe N-Vorrat und N-Formen-Verteilung in den Humushorizonten nach Beendigung der Mineralisationsmessungen aufgeklärt werden sollen. Die Werte sollen flächenbezogen sein, entsprechend müssen die Proben volumemäßig gewonnen werden.

Für eine erste Bilanz zur Erfassung dieser Daten vor Versuchsbeginn wurden parallel den Lysimeter-Proben Stechzylinderproben entnommen. Pro Lysimeter wurden drei Stechzylinderproben zu einer Mischprobe vereinigt. Jeder Fläche entsprechen zwei parallele Lysimeterproben (Lysimeter A, B). Für die zweite Bilanz sollten die Lysimeterproben verwendet werden.

Bei der Probenahme stellte sich die Unmöglichkeit heraus, mit Hilfe der von uns verwendeten, relativ kleinen Stechzylinder ($\varnothing$ 90 mm, Höhe 50 mm) Humusproben volumetrisch exakt zu gewinnen. Der Rand des Stechzylinders durchschneidet, besonders bei trockene Material, nicht sauber genug die Horizonte, so daß in der Randzone Lockerungen und Vermischungen auftreten, die eine einwandfreie, quantitative Auftrennung des Substrats in seine Horizont-Anteile unmöglich machen. Überdies wurden z.T. Humusauflagen mit Mächtigkeiten gefunden, bei denen die Höhe eines Stechzylinders nicht ausreichte, sämtliche beteiligten Horizonte zu erfassen. Deshalb mußte unterhalb des ersten Zylinders ein zweiter eingesetzt werden, was in der Regel eine Vergrößerung des Probenahmefehlers

zur Folge hat. Die Lysimeterproben wurden dagegen nach einem Verfahren gewonnen, welches die oben erwähnten Fehlerquellen weitgehend ausschaltet:

Der Grundfläche eines Lysimetertopfes entsprechend wird ein Stück der Humusauflage ausgestochen und bis zum A_h -Horizont freipräpariert. Der so entstandene, in seiner natürlichen Lagerung ungestörte Monolith wird nun abgehoben und in den Lysimeter eingebracht. Das Abheben der Humusprobe wird erheblich erleichtert, wenn man vorsichtig mit zwei Maurerkellen o.ä. Gerät den A_h -Horizont unterfährt und den Block vom Mineralboden lockert; auf diese Weise lassen sich außerdem Wurzeln lokalisieren, die aus der Humusauflage in den Mineralboden reichen und beim Abheben der Probe den Monolithen auseinanderreißen können. Es empfiehlt sich bei ähnlichen Versuchen, Proben, die miteinander verglichen werden sollen, möglichst nach dem gleichen Verfahren einzubringen. Auf diese Weise haben die systematischen Fehler gleiche Größenordnung, so daß sich die Ergebnisse problemloser vergleichen lassen. Abgesehen von diesen rein technischen Problemen, die sich bis zu einem gewissen Grade beheben lassen, bereitet die außerordentliche Inhomogenität des Bodenmaterials ernstere Schwierigkeiten. Das gilt in besonderem Maße für die Aufteilung der organischen Substanz auf die einzelnen Horizonte. Für die untersuchten acht Standorte wurde eine mittlere Schwankung um $\bar{x}$ von + 24 % gefunden. Diese Unregelmäßigkeiten im Gelände treten sehr kleinräumig auf, so daß es gleichgültig ist, ob das Probenmaterial auf engem Raum gewonnen wurde oder weiträumiger verteilt. Eine statistische Sicherung der Ergebnisse ist daher nur über eine genügend große Anzahl von Stichproben zu erreichen.

Bei extremen Standorten, beispielsweise sehr steilen Hanglagen, wie sie bei den Flächen "Staufenberg" und "Bramforst" beschrieben wurden, werden die standortspezifischen Eigenheiten am wenigsten verfälscht wiedergegeben, wenn beide Extreme getrennt betrachtet und getrennt verrechnet werden. Dagegen würde eine Mittelwertbildung der Wiederholungen zur Charakterisierung der Fläche die tatsächlichen Verhältnisse verschleiern.

b) Verfahren zur Bestimmung der N-Mineralisation

Die N-Mineralisierungskapazität eines Standortes wird heute in bodenkundlichen Untersuchungen überwiegend nach der Bebrütungsmethode bestimmt. Die von Zöttl (1958, 1960a) und Runge (1965, 1971) ausführlich beschriebene Methodik zur Bebrütung von Bodenproben hat folgende Vorteile:

1. geringer apparativer und räumlicher Aufwand
2. relativ geringe Versuchsdauer
3. einfache und wenig zeitraubende Probenaufbereitung, d.h. Probenwiederholungen sind kein begrenzender Faktor
4. gute Durchentwicklung der Technik, d.h. Kalkulierbarkeit der Unsicherheiten.

Dagegen werden während der Bebrütungsdauer folgende Standortsfaktoren, die die Mineralisation entscheidend beeinflussen, gegenüber den natürlichen Bedingungen verändert:

1. Lagerung, d.h. Struktur und Belüftung der Probe
2. Wassergehalt der Proben
3. Luft- und Bodentemperatur
4. Luftfeuchte

Diese Veränderungen lassen eine Aussage über die standörtlichen N-Nachlieferungen bzw. die Nettomineralisation nur unter erheblichem Vorbehalt zu.

Bei den vorliegenden Untersuchungen sollen jedoch die standortspezifischen Gegebenheiten durch methodische Eingriffe möglichst nicht verändert werden: Diese Forderung läßt sich durch den Einsatz von Unterdrucklysimetern nahezu erfüllen.

Gegenüber der Bebrütungsmethode hat die Lysimeter-Technik die Nachteile des größeren Raumanspruches, des aufwendigeren Apparatbedarfes, höherer Kosten und größeren Zeitbedarfes bei der

Probenvorbereitung, aber den wesentlichen Vorteil, daß im Prinzip sämtliche Standortsfaktoren beibehalten oder nach Bedarf und dosiert verändert werden können. Die Netto-Mineralisation kann außerdem nicht - wie bei der Bebrütung - nur einmal, also nach Beendigung des Versuches gemessen werden, sondern kontinuierlich, ohne daß dabei die Proben verändert werden. Die Mineralisierung läßt sich demnach als Zeitfunktion ausdrücken und darstellen.

Jede Bodenbildung und ebenso jedes Humusprofil muß als Ergebnis der Gesamtheit seiner beeinflussenden Umweltfaktoren wie Klima, Muttergestein, Bodentyp und Pflanzenbestand gesehen werden. Aufbau- und Abbauvorgänge halten sich an Standorten mit Beständen im Baumholzalter annähernd die Waage. Das Ökosystem befindet sich so gesehen im stationären Zustand: Die während des Abbaus mineralisierten Nährstoffe (das entspricht der Bruttomineralisation) werden teilweise von Mikroorganismen inkorporiert unter Bevorzugung des $\text{NH}_3\text{-N}$ (Jansson 1955, 1958), teils in Huminsäuren eingebaut (Zöttl 1958, Wittich 1952). Bei reduzierenden Bedingungen, z.B. vernässten Böden, werden sie zu einem geringen Teil auch denitrifiziert, und nur der Rest steht den höheren Pflanzen unmittelbar als Nährstoff zur Verfügung. Dieser Teil des mineralisierten Stickstoffs ist meßbar und wird als Nettomineralisation bezeichnet. Um die Leistung der Nettomineralisation vollständig und unverfälscht zu erfassen, muß das Wachstum höherer Pflanzen gänzlich unterbunden werden, und die Untersuchungen müssen unmittelbar am Standort vorgenommen werden. Da die letzte Bedingung wegen der großen Entfernungen zum Institut unmöglich zu erfüllen war, entschieden wir uns, die Mineralisierungskapazität sämtlicher Humusformen unter standardisierten Bedingungen im Gewächshaus zu untersuchen. Dazu müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

1. Die natürliche Lagerung der Proben muß erhalten bleiben.
2. Der Wasser- und Lufthaushalt innerhalb der Proben muß den natürlichen Gegebenheiten angeglichen werden.
3. Temperatur und Luftfeuchte müssen für alle Proben gleich und regelbar sein.

c) Aufbau und Betrieb der Lysimeter-Anlage

Das Modell für die Versuchsdurchführung sieht folgendes Vorgehen vor:

1. Die Proben sollen ständig eine Feuchte entsprechend der Feldkapazität aufweisen.
2. Einmal in der Woche wird ein Wasserüberschuß verabreicht, um den inzwischen mineralisierten Stickstoff aus den Proben zu eluieren. Die dazu notwendige Wassermenge ist zu ermitteln. Als Anhaltspunkt soll zunächst ein Jahresniederschlag von 700 mm, verteilt auf wöchentlich verabreichte Portionen, dienen.
3. Die Temperatur soll im Mittel 25°C betragen, das entspricht einem für die Mikroorganismenaktivität optimalen Milieu (Zöttl, 1958).
4. Als Gießwasser wird demineralisiertes Wasser verwendet.

Zur Steuerung des Wassergehaltes in den Proben wurden die Lysimeter an eine Unterdruckanlage angeschlossen, die mit Hilfe eines zwischengeschalteten Membranreglers nach jeder Wasserzugabe eine Saugspannung entsprechend einem pF-Wert von 2,2 herstellte. Dieser Wert diente einheitlich als Annäherung an die Feldkapazität. Um das Wachstum von Pflanzen und um Feuchte - und Temperaturbedingungen besser unter Kontrolle zu behalten, erwies es sich als notwendig, die Lysimeter in einer mit schwarzer Folie ausgekleideten Kammer aufzustellen. Wasserverluste durch Evaporation sollten mit Hilfe von Verdunstungsmessungen über einer definierten Wasseroberfläche ausgeglichen werden. es stellte sich jedoch heraus, daß die auf diese Weise gefundenen Werte viel zu hoch und auf Bodenproben in ungestörter Lagerung nicht zu übertragen sind, da eine Verdunstung durch die Streuschicht offensichtlich erheblich gebremst wird.

Zur Auswaschung des mineralisierten Stickstoffs wurde der wöchentlich verabreichte Wasserüberschuß zunächst auf 150 ml/Lysimeter

Auswasch der $N_{\min.}$ - Anteile als NH_3 - N u. NO_3 - N in
Abhängigkeit von der verabreichten Wassermenge

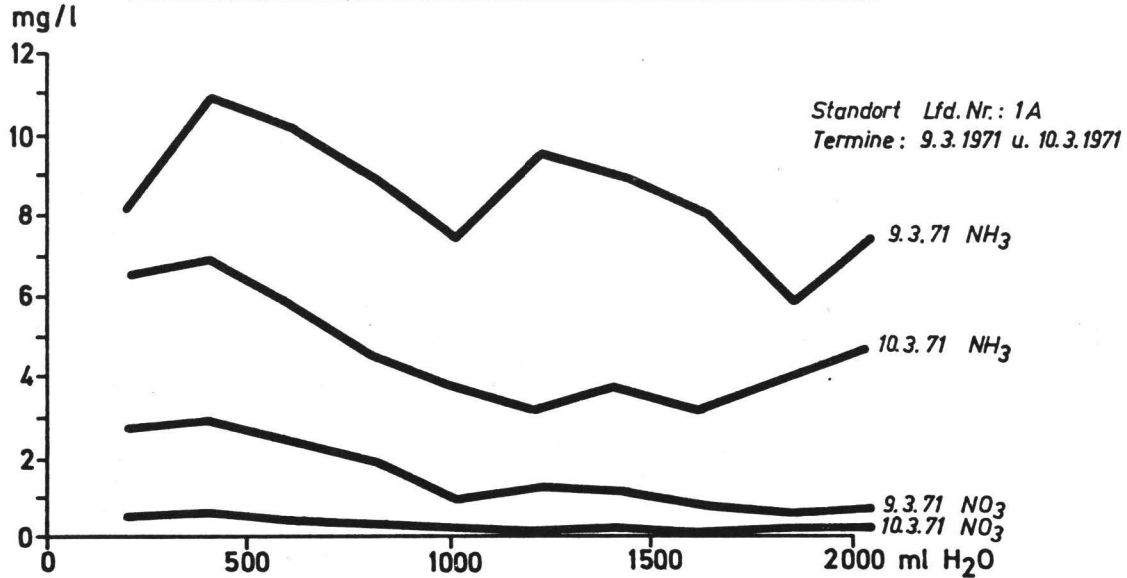


Abb. 1:

begrenzt; parallel dazu verabreichten wir bei mehreren Lysimetern Wassermengen bis zu 2000 ml, die in Portionen von je 100 ml aufgefangen und verarbeitet wurden. Dadurch wurde die für eine optimale N-Ausfuhr günstigste Wassermenge herausgefunden (Siehe Abb. 1).

Diese Ergebnisse veranlaßten uns, den Wasserüberschuß zunächst auf 500 ml und kurz darauf auf 1000 ml wöchentlich anzuheben. In durchschnittlich drei Stunden perkolierte diese Wassermenge bei angelegter Saugspannung bis auf einen zu vernachlässigenden Rest. Eine Ausnahme bildete Lysimeter A des Ronnhumusprofils (Lfd.Nr. 9), bei welchem etwa 20 Stunden benötigt wurden, um die verabreichte Wassermenge annähernd wiederzugewinnen.

Jeweils 100 ml des Eluats wurden zur unmittelbar anschließenden NH_4^+ - und NO_3^- -Bestimmung verwendet, der Rest verworfen.

Um möglichst natürliche Bedingungen zu simulieren, wurde die Gewächshaustemperatur während der Vegetationsperiode nicht korrigiert, sie betrug im Durchschnitt $19,7^\circ\text{C}$. Im Winter wurde allerdings ein Durchschnitt von $18,4^\circ\text{C}$ eingestellt, um die Mineralisation weiter aufrecht zu erhalten. Der von uns angestrebte Wert von 25°C konnte wegen der unzureichenden Heizkapazität des Gewächshauses im Winter nicht erreicht werden.

ca) Beschreibung der Lysimeteranlage:

Im Prinzip besteht die Lysimeteranlage aus zwei Funktionseinheiten:

1. dem Unterdruckteil,
2. der Lysimeter-Kolonne, die an die Unterdruckeinheit angeschlossen ist.

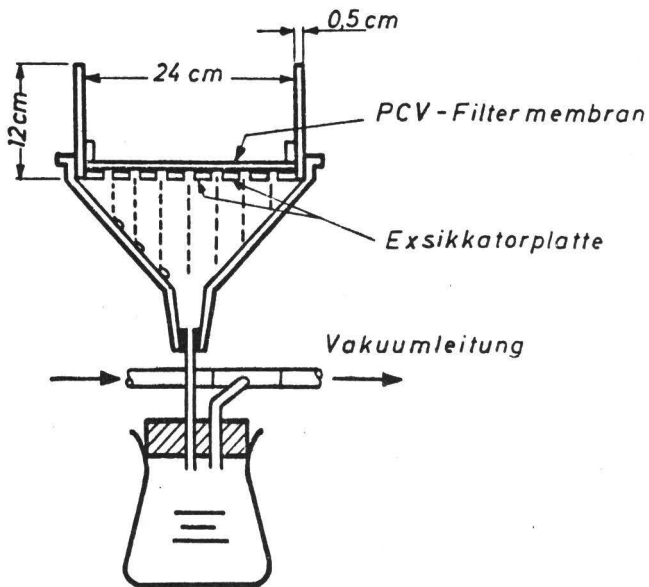
Die Unterdruckanlage besteht aus Vakuumpumpe mit hintergeschaltetem Windkessel und dem Unterdruck-Regelventil vor dem Abzweig zu den Lysimetern. Damit der Druckabfall nicht zu sehr ins Gewicht fällt, haben wir jeweils sechs Lysimeter an einer Vakuumleitung hintereinander geschaltet. Auf diese Weise ergeben sich drei Gruppen mit je sechs Lysimetern. Jede Gruppe läßt sich mit Hilfe von Schlauchklemmen getrennt absaugen.

Um Arbeitsaufwand und Kosten für den Lysimeterbau möglichst gering zu halten, haben wir Bauelemente verwendet, die ohne schwierige Zurichtung zu verarbeiten sind.

Die Lysimetertöpfe bestehen aus Hart-PVC-Rohrabschnitten (lichte Weite: 24 cm, Wandstärke: 0,5 cm, Höhe: 12 cm). Als Böden dienen Exsikkatorplatten aus Niederdruck-Polypropylen, die exakt in die Rohrabschnitte passen, so daß eine Bearbeitung entfallen kann. Darüber wird eine Membran aus PVC-Filtermaterial der Firma Macherey, Nagel & Co. (Typenbezeichnung: M53K/080) mit einem Spezialklebstoff für PVC luftdicht verschweißt. Zur besseren Abdichtung des Randes wird ein 0,5 cm hoher, aus dem PVC-Rohrmaterial gefertigter Sprengring darüber eingepaßt und verklebt. Im Laborhandel sind Polyäthylen-Trichter mit einer lichten Weite von 25 cm erhältlich. Im Trockenschrank auf ca. 50°C erwärmt, lassen sie sich ohne Schwierigkeiten über die Lysimeter-Töpfe streifen und liegen nach dem Erkalten stramm an, so daß eine Abdichtung unnötig ist.

Den Anschluß an das Ablaufgefäß (1000 ml Erlenmeyer, kalibriert) und die Unterdruckleitung bildet ein PVC-Schlauchstück, das an dem einen Ende durch einen Siliconstopfen zum Abdichten des Trichterauslaufes führt und dessen anderes Ende in das Ablaufgefäß reicht, welches mit einem Gummistopfen luftdicht verschlossen ist. Außer dem Zugang für den Ablaufschlauch enthält der Stopfen einen zweiten Weg zur Vakuumleitung.

Abb. 2: Lysimeter-Anlage



d) Analytik des mineralischen und Gesamt-Stickstoffs in Lysimeter-Eluaten

Wie im vorausgegangenen Kapitel beschrieben, wird der mineralisierte Stickstoff in regelmäßigen Abständen aus den Lysimetern entfernt und als Nitrat bzw. Ammonium kolorimetrisch nachgewiesen. Sowohl für die Nitrat- als auch für die Ammoniakbestimmung wurden zahlreiche Methoden veröffentlicht. Sie unterscheiden sich im wesentlichen in:

1. Spezifität (d.h. Anfälligkeit gegenüber Störionen)
2. Elastizität des Empfindlichkeitsbereiches (was bei Bodenmaterial wegen der relativ großen Schwankungsbreite der Elementkonzentrationen wesentlich ist)
3. Angewandter Verfahrenstechnik

Die angewandten Verfahren wurden durch einen Analysenautomaten (Autoanalyser I der Firma Technicon) bestimmt, mit dem sich die anorganischen Stickstoff-Formen, nämlich Nitrat, Gesamt-N und Ammoniak nach Methoden von Holz (1970, 1971) nachweisen lassen. Für die Bestimmungen des Gesamt-N und Nitrat konnten die Vorschriften direkt übernommen werden, der Nachweis von NH_3 nach relativ geringer Umarbeitung der Gesamt-N-Methode.

da) Automatische Nitrat-Bestimmung

Das von Holz (1970) veröffentlichte Verfahren zur Nitratbestimmung greift auf ein indirektes Verfahren zurück (Bloomfield, Guyan und Murmann, 1965), das auf der selektiven Störung des photometrischen Rhenium-Nachweises durch α -Furildioxim in Gegenwart von SnCl_2 , HCl und Methanol basiert. Die Methode gilt als sehr empfindlich und selektiv. Nach Holz wird die Bestimmung von 200 μg Rhenium nicht beeinflusst durch:

100 μg Sb^{3+} , Sb^{5+} , As^{3+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , Mn^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Br^- , BO_3^{3-} , CN^- , ClO_4^- , Citrat $^{3-}$, SO_4^{2-} , J^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, F^- ,

HPO_4^{2-} , durch $75 \mu\text{g JO}_4^-$, $5 \mu\text{g Cu}^{2+}$, und Fe^{2+} . Außer durch Nitrat wird die Bestimmung durch WO_4^{2-} , ClO_3^- und CNS^- gestört, Ionen, mit deren Anwesenheit in Pflanzen- und Bodenextrakten nicht zu rechnen ist. Wegen seiner Instabilität und hoher Kosten ersetzte Holz das α -Furildioxim durch Diacetylmonoxim, das die gleichen Voraussetzungen zur Komplexbildung mit Rhenium erfüllt.

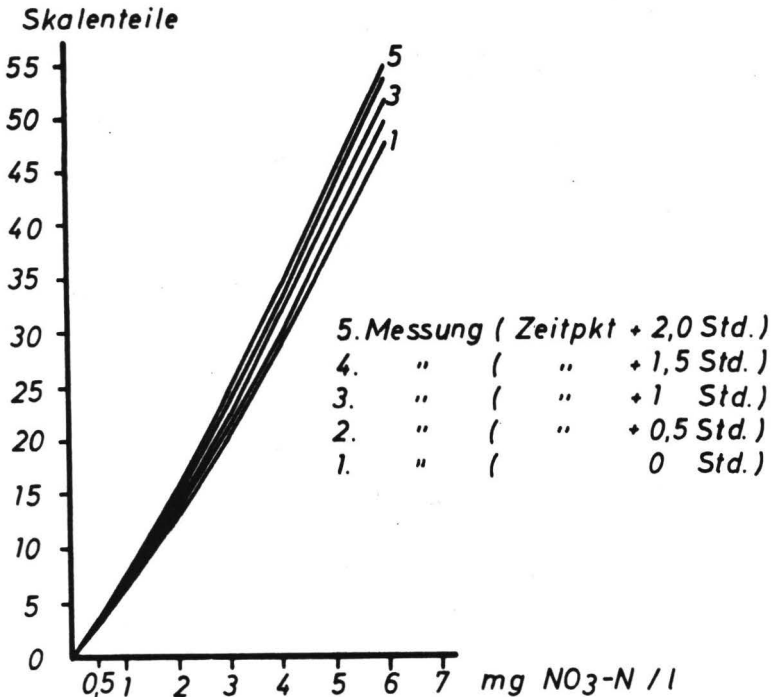
Das Absorptionsmaximum des Rhenium-Diacetylmonoxim-Farbkomplexes liegt bei 490 nm, die Nitratwirkung ist stark und sehr selektiv. Die Beständigkeit des Rhenium-Nitrat-Komplexes reicht für die Gegebenheiten des Autoanalyser aus.

Die Methode wurde von Holz lediglich zur Bestimmung des Nitratgehaltes in Pflanzenextrakten angewendet, die er nach einem Vorschlag von Balks und Reekers (1955) durch Ausschütteln mit einer 1 %-igen Alaunlösung gewinnt. Bei störender Eigenfärbung der Lösung entfärbt man mit einer aus Zucker hergestellten Aktivkohle. Da sich die Eluate der Humuslysimeter prinzipiell nicht von Pflanzenextrakten unterscheiden, haben wir die Methode unverändert übernommen. Bei Mineralbodenproben mit hohen Cu-Gehalten können möglicherweise Beeinflussungen auftreten. Wir verzichteten allerdings darauf, die teilweise sehr intensiven Eigenfärbungen der Bodenlösungen mit Aktivkohle zu entfärben; denn ursprünglich sollte außer den Nitrat- und Ammoniakgehalten auch der Anteil organisch gebundenen Stickstoffs mit Hilfe des Gesamt-N-Gehalts bei anschließender Differenzbildung ermittelt werden. Dieser Schritt scheiterte, wie noch zu berichten sein wird, an methodischen Schwierigkeiten. Es stand zu befürchten, daß Stickstoff in organischer Bindung bei einer derartigen Behandlung an die Aktivkohle gebunden und einem Nachweis entzogen würde. Da zudem die Messung im Rotbereich bei 490 nm erfolgt, die Färbung der Lösungen aber gelb bis braun ausfielen, waren die Interferenzen, wie Kontrollmessungen ergaben, zu vernachlässigen.

Konstanz und Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse:

Bei der Methodenüberprüfung stellte sich heraus, daß die Meßdaten im Verlauf einer Meßserie nicht reproduzierbar sind, sondern sich verändern; bei wiederholten Messungen der Eichreihe zeigte sich ein kontinuierlicher Anstieg der Schreiber-ausschläge. Wir führten diese Erscheinung zunächst auf ein notwendiges Warmlaufen des Geräts zurück. Diese Überlegung trifft aber nicht zu, denn selbst nach mehrstündigem Gebrauch zeigt sich das gleiche Bild.

Abb. 3: Stabilität und Reproduzierbarkeit der Nitrat-Methode in Abhängigkeit von der Zeit



Zur Bereitung der Eichlösung wurde die von Holz vorgeschlagene Vorschrift verwendet, allerdings ohne den Zusatz von KAlSO_4 , da bei uns keine Pflanzenextrakte, sondern Perkolationswässer der Lysimeter verwendet wurden. Es ist uns bisher nicht gelungen, die Drift der Meßergebnisse auszuschalten oder eine Erklärung dafür zu finden. Aus diesem Grund wird vor und nach einer Serie von NO_3 -Messungen eine Eichkurve gefahren und die Ergebnisse werden entsprechend verrechnet.

db) Automatische Gesamt-N-Bestimmung

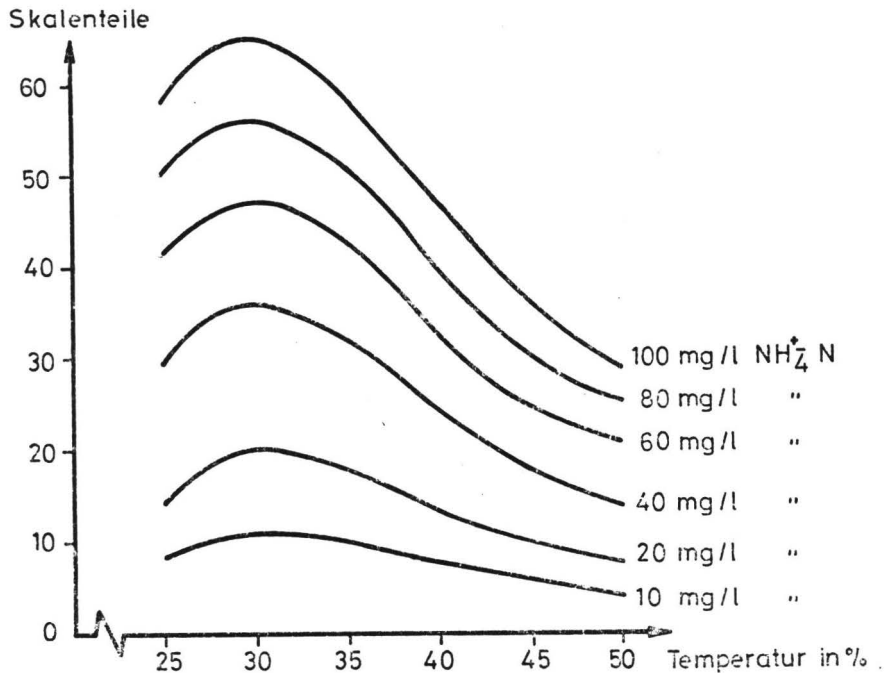
Die von Holz (1971) zur Bestimmung des Gesamt-N in Böden ausgearbeitete Methode verwendet zur Farbentwicklung Phenol-derivate mit einer freien para-Stellung, die keine stark elektronegativen Gruppen wie Nitro-, Cyano-, Carbonyl- oder Amid-Gruppen enthalten und sich deswegen bei der Oxidation zum Indophenolfarbstoff blau oder grün färben. Als Phenol-derivat findet Na-Salicylat Verwendung, als Oxidationsmittel benutzt Holz das Triazinderivat Natriumdichlorcyanurat (Natriumderivat des Dichlor-s-triazin-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H)-trion), das nach Angaben des Autors gut oxidierbar, leicht löslich und in wässriger Lösung relativ stabil ist. Der entstehende Indophenolfarbstoff hat sein Absorptionsmaximum im Grünbereich bei 650 nm. Wie bei der Gesamt-N-Bestimmung durch Dampfdestillation erfordert die kolorimetrische Methode einen vorherigen schwefelsauren Aufschluß, mit dessen Hilfe der Stickstoff aus seinen organischen Bindungsformen gelöst und in Ammonsulfat überführt wird. Als NH_4^+ -Ion erfolgt die Kopplung zum Indophenol-Farbstoff-Komplex. Bei dieser Methode beträgt die Analysenfrequenz - wie bei der Nitrat-Methode - 20 bis 50 Proben/Std. Die Farbsintensität folgt nach Holz im Bereich von 0-100 $\mu\text{g NH}_4^+$ -N streng dem Lambert-Beer'schen Gesetz.

An dem vom Autor vorgeschlagenen Fließschema unternahmen wir einige Veränderungen. Anstelle der auf 40°C temperierten

doppelwandigen Schlangen, die die Farbreaktion beschleunigen, verwenden wir eine halbe Schlange des zum Autoanalyser lieferbaren Heizbades. Vorteile dieses Verfahrens liegen in der vielseitigen Verwendbarkeit des Heizbades und der dadurch ermöglichten Einsparung ummantelter Schlangen sowie des Umlaufthermostaten zur Wassertemperatur-Regelung.

Da die Heizbadschlange länger ist und damit auch die Reaktionszeit unter temperierten Bedingungen, ändert sich die zur Ausbildung des Indophenol-Grün-Farbkomplexes optimale Temperatur. Darüber gibt die folgende Abbildung Auskunft:

Abb. 4: Farbentwicklung des Indophenol-Komplexes in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur



Eine Reaktionstemperatur von 30°C erwies sich unter den vorgegebenen Bedingungen als am günstigsten.

Wie oben erwähnt, war vorgesehen, den organisch gebundenen N-Anteil in den Perkolationswässern zu erfassen, indem der Gesamt-N-Gehalt (Fiedler, 1965), (Förster, 1955) bestimmt und von diesem Wert die Summe aus $\text{NH}_3\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$ abgezogen werden sollte.

Beim Schwefelsauren Aufschluß nitrathaltiger Substanzen nach Kjeldahl wird das Nitrat in flüchtige Stickoxide überführt und ist dem Nachweis entzogen. Die Methoden-Variante nach Förster geht davon aus, daß durch H_2SO_4 aus dem Nitrat Salpetersäure freigesetzt wird, diese an Salicylsäure gebunden und mit Natriumthiosulfat reduziert wird. Nach einer solchen Vorbehandlung kann mit dem üblichen Kjeldahl-Aufschluß fortgefahren werden.

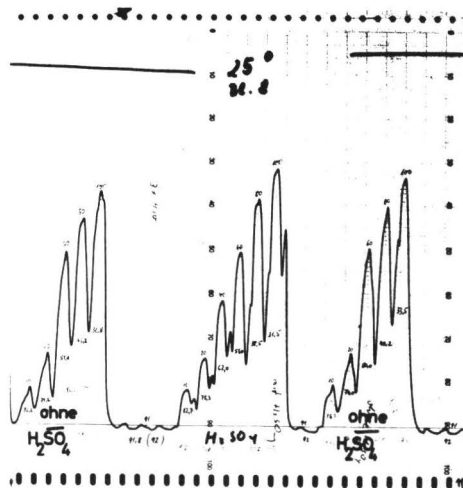
Bei den Lysimeter-Wasserproben mit sehr unterschiedlichen Nitrat-Gehalten stellte sich heraus, daß eine quantitative Erfassung auf diesem Wege keinesfalls zu erreichen ist. Die Verrechnung ergab bei Nitrat-reichen Lösungen erhebliche Minderbestimmungen für die Gesamt-N-Gehalte gegenüber den Summen aus $\text{NH}_3\text{-N} + \text{NO}_3\text{-N}$. Auf eine rechnerische Erfassung des Gehaltes an organischem Stickstoff in diesen Proben, wie sie weiter oben beschrieben wurden, mußte daher verzichtet werden.

dc) Automatische Ammonium-Bestimmung

Außer Nitrat-N und Gesamt-N sollte auch der Ammonium-N-Gehalt der Wasser-Proben mit Hilfe des Auto-Analyser bestimmt werden. Beim Nachweis des Gesamt-N wird über einen nassen Aufschluß der Stickstoff in das schwefelsaure Salz des Ammoniums $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ überführt. Als NH_4^+ -Ion erfolgt die Kopplung zum Indophenol-Farbkomplex, der im Automaten photometrisch gemessen

Fotos: Peaks mit bzw. ohne H_2SO_4

Abb. 5:

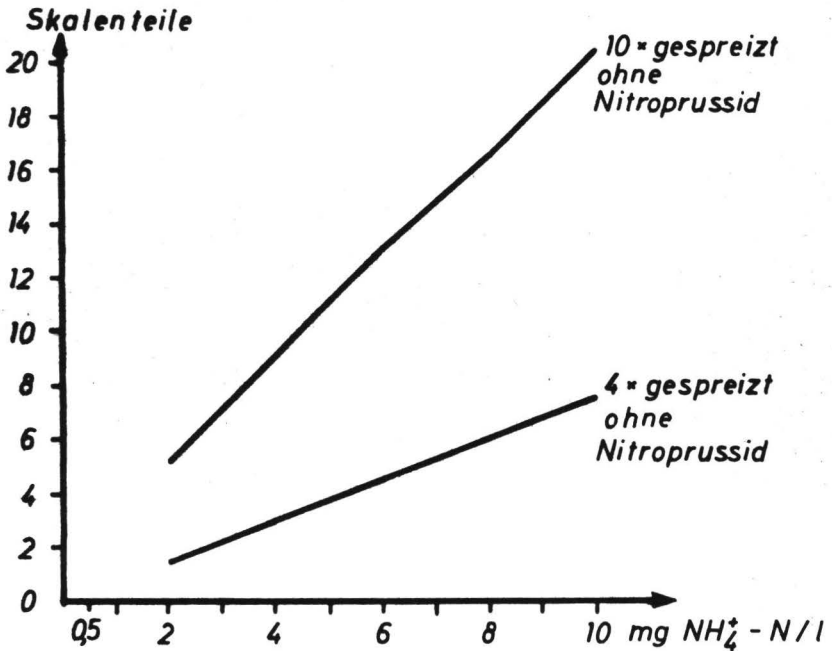


Erklärung: Aus den Werten der Schreiberausschläge lassen sich keine Unterschiede ablesen. Die Aufzeichnungen der Kurven bei den schwefelsäurefreien Eichlösungen zeigen jedoch in ihrem Verlauf ein ähnliches Bild, wie es auch bei Fehlmessungen auftritt, die durch Luftblasen in der Durchflußküvette hervorgerufen werden: nämlich spitz ausgezogene Kurvengipfel, bei denen ein "steady state" nicht erkennbar ist. Fehlinterpretationen solcher Kurvenbilder sind daher nicht ausgeschlossen. Aus diesem Grund setzen wir der Verdünnungslösung (Wasser + Brij 35) 10 ml konzentrierte Schwefelsäure/l zu und erhalten nun gleichmäßige Kurvenverläufe mit charakteristischem Plateau.

Die Eluate der Humuslysimeter wurden wie Pflanzenextrakte behandelt. Eine Empfindlichkeitssteigerung wurde zunächst auf technischem Wege durch elektronische Skalenspreizung versucht. Holz schlägt dieses Hilfsmittel zur Bestimmung von Cu in Böden bzw.

Pflanzenaschen vor (1972, 1969). Um zu prüfen, ob sich mögliche Geräteinstabilitäten bei gespreizter Kurve störend bemerkbar machen und damit die Reproduzierbarkeit der Werte beeinträchtigen, wurden Eichkurven im Konzentrationsbereich von 2-100 mg/l NH_4^+-N a) bei elektronischer Spreizung um das Vierfache, b) um das Zehnfache angefertigt.

Abb. 6: Einfluß elektronischer Skalenspreizung auf den Verlauf der NH_4^+-N -Eichkurve



Als Eichsubstanz diente $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Die Eichreihen wurden mit je einer Wiederholung gemessen; bei der Prüfung mit dem Differenzen-
t- Test ließen sich in keinem Fall signifikante Unterschiede nach-
weisen. Als zweite Möglichkeit einer Empfindlichkeitssteigerung
schlägt Holz (1971) in seiner Vorschrift zur Gesamt-N-Bestimmung
in Bodenproben die Verwendung von Nitroprussid - Na als Kataly-
sator vor. Dabei wird der Na - SalicilatLösung ein Zusatz von 5 g
Nitroprussid - Na zugesetzt. Die Nulllösung ist gelb gefärbt mit
einem Absorptionsmaximum unterhalb von 400 nm, stört also die
bei 650 nm vorgenommenen Messungen des NH_4^+ nicht. Die Reprodu-
zierbarkeit der Ergebnisse - ebenfalls im Konzentrationsbereich
von 2 - 100 mg/l - erwies sich nach dem Differenzen - t - Test
ebenfalls als ausgezeichnet.

Eine Kombination beider Methodenschritte brachte den gewünschten
Erfolg. Bei guter Reproduzierbarkeit kann im Bereich 0,5 mg -
10 mg/l gemessen werden.

Abb. 7: NH_4^+ -N-Eichkurvenverlauf bei katalytischer Spreizung und einer Kombination aus katalytischer und 4-facher elektronischer Spreizung

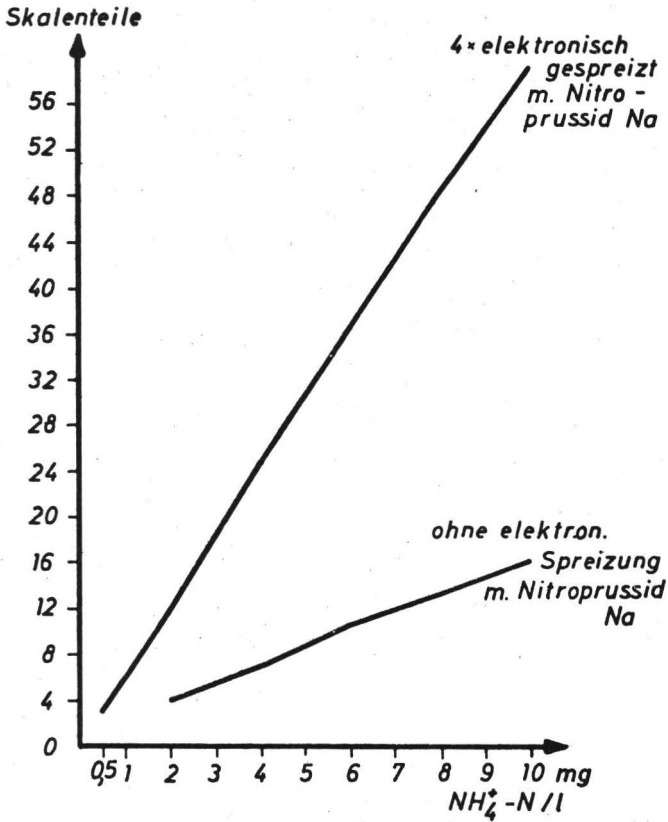
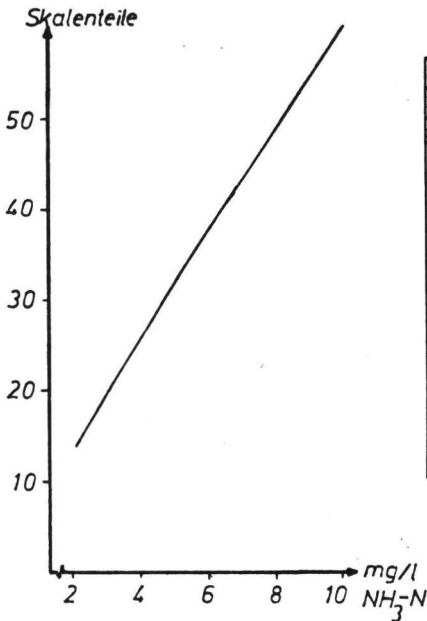


Abb. 8:



Tab. 10: Reproduzierbarkeit
der Ammoniumbestimmung
im Bereich 2-10 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$

Extinktion		
$\text{NH}_4\text{-N}$	Wiederholungen	
mg/l	A	B
2	13,50	13,50
4	25,75	26,00
6	37,50	37,75
8	49,00	49,00
10	60,00	60,00
$\frac{N}{\bar{D}}$	5	
s_D	0,1500	
$s_{\bar{D}}$	0,1369	
$s_{\bar{D}}$	0,0612	
Tau	2,4490 (n.s.)	

N = Anzahl N der Wertepaare

$\bar{D}$ = arithm. $\bar{x}$ der Differenzen

s_D = Standardabweichung der Differenzen

$s_{\bar{D}}$ = Standardabweichung des Mittelwertes $\bar{D}$

Tau = der Student-t-Wert

dd) Stabilität von Nitrat und Ammonium in Wässern

In der Literatur finden sich Hinweise auf eine mögliche Verfälschung der Ammonium- und Nitrat-Konzentrationen in Bodenproben und -lösungen durch Mikroorganismen. Lewis (1961) berichtet von NO_3 -Verlusten bei Bodensuspensionen, die er vor der Messung einige Stunden stehen ließ und führt diesen Effekt auf die Aktivität N-umsetzender Mikroben zurück, denn bei sterilisierten Böden traten keine N-Verluste auf. Bremner (1965) weist darauf hin, daß beim Trocknungs- und Vermahlungsprozeß von Bodenproben u.a. ein mikrobiell verursachter Anstieg des Ammoniumgehaltes beobachtet wurde. Aufgrund dieser Hinweise war damit zu rechnen, daß die mit Mikroorganismen angereicherten Perkulationswässer ähnliche Reaktionen zeigen würden. Diese Erwartungen wurden in zwei eigenen Versuchen geprüft. Mit der ersten Untersuchung sollte geklärt werden, ob meßbare Änderungen der Ammonium- und Nitratgehalte schon innerhalb weniger Stunden nach Gewinnung der Bodenlösung festzustellen sind, wie sie Lewis beobachtete. Daher wurden mit einer ersten Testreihe in Abständen von jeweils zwei Stunden drei Bestimmungen der NH_3 - und NO_3 -Konzentrationen durchgeführt. Im zweiten Versuch wurden die Testlösungen nach einer ersten Messung 24 Stunden stehengelassen und erneut auf NH_3 und NO_3 untersucht. Um einen möglichen Effekt der Humusformen auf Änderungen der Ammonium- bzw. Nitratgehalte zu erfassen, verwendeten wir als Testlösungen die Perkulationswässer sämtlicher neun Standorte. Die statistische Überprüfung dieser Untersuchungen mit Hilfe des paarweisen Mittelwertvergleichs ist in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tab. 11: Veränderung der NH_4^+ -N- und NO_3 -N-Gehalte in
Lysimeter-Wässern in Abhängigkeit von der Zeit

		Testreihe 1			Testreihe 2
NH_3	Gruppe	I:II	I:III	II:III	I:II
	N	18	18	18	18
	$\bar{x}_D$	0,061	0,005	0,053	0,011
	s_D	0,078	0,100	0,084	0,058
	$s_{\bar{D}}$	0,018	0,024	0,019	0,014
	t	3,33**	0,236	2,727*	0,809
NO_3	Gruppe	I:II	I:III	II:III	I:II
	N	16	16	16	18
	$\bar{x}_D$	0,199	0,105	0,094	0,053
	s_D	0,110	0,063	0,093	0,080
	$s_{\bar{D}}$	0,027	0,017	0,023	0,019
	t	7,302***	6,148***	4,038**	2,729*

Bei den Ammoniumgehalten sind Unterschiede der Gruppe I gegen II mit 99 % und II gegen III mit 95 % für die erste Testreihe gesichert. Der Vergleich der Gruppe I mit der Gruppe III ergibt jedoch keinen Unterschied. Auch die Differenz der zweiten Meßreihe (zwei Messungen im Abstand von 24 Stunden) sind nicht signifikant. Diese Beobachtung, verbunden mit der Tatsache, daß die festgestellten Differenzen sehr gering sind und sich ausschließlich in der Größenordnung des Gerätefehlers bewegen, läßt auf eine Geräteinstabilität während der zweiten Wiederholung der ersten Testreihe, also einen systematischen Gerätefehler schließen. Die Ammoniumgehalten haben sich demnach nicht verändert.

Dagegen bestehen beim Nitrat in der ersten Testreihe ausnahmslos hochsignifikant (99,9 %) bis signifikant (99 %) gesicherte

Unterschiede. Die erste Wiederholung weist die höchsten Werte, die zweite Wiederholung die niedrigsten auf, die Werte der dritten befinden sich dazwischen.

Auch die im Abstand von 24 Stunden durchgeführten Messungen lassen sich mit 95 %-iger Sicherheit unterscheiden. Wiederum sind die Nitratgehalte der ersten Messung höher als die der zweiten. Die Differenzen der Wertepaare sind in diesen Fällen so groß, daß Interferenzen durch Gerätefehler nicht ins Gewicht fallen. Man muß also beim Aufbewahren nitrathaltiger wässriger Lösungen mit einem Absinken der Gehalte rechnen.

e) Analytik der organischen Stickstoff-Bindungsformen

Die Bedeutung der organischen Substanz des Bodens zur Bioelement-Nachlieferung und besonders auch des Stickstoffs ist seit langem unbestritten. J.M. Bremner (1965) hat sich der systematischen Erforschung und Entschlüsselung dieses in einem Komplex unterschiedlicher organischer Bindungsformen vorliegenden Elementes angenommen. Ihm ist ein System analytischer Methodenschritte zu verdanken, welches auf der hydrolytischen Zersetzung des organischen Materials durch heiße Säure fußt. Auf diese Weise lassen sich unterschiedliche Bindungsformen qualitativ erkennen und quantitativ erfassen. Dabei unterscheidet man folgende N-Fractionen, die von Bremner nach differenzierter Vorbehandlung durch Dampfdestillation nach Kjeldahl bestimmt werden. Es werden im folgenden allerdings nur die Bindungsformen aufgeführt und diskutiert, die auch bei den vorliegenden Untersuchungen bestimmt wurden.

1. Gesamt-N

2. Anorganische Bindungsformen:

- a) $\text{NH}_3(\text{a})$ in der Bodenlösung und an den Austauschern sorbiert
- b) $\text{NH}_3(\text{f})$ fixiert in den Tonmineralen (nur in einigen Fällen bei Verarbeitung eines A_h -Horizontes bestimmt)
- c) $\text{NO}_3(\text{a})$ in der Bodenlösung und sorbiert an den Austauschern

3. Organische Bindungsformen:

A) Hydrolysierbare N-Bindungsformen

- a) Hydrolysierbarer Gesamt-N
- b) "Ammonium-N" = "Amid-N"
- c) Aminosucker-N
- d) α -Aminosäure-N
- e) Rest-N (nicht identifizierbarer N) des Hydrolysats

B) Nicht hydrolysierbarer N.

Um eine lückenlose Bilanz dieser N-Fractionen zu erhalten, wäre es wünschenswert, daß sich sämtliche Fraktionen einwandfrei trennen und nachweisen ließen. Diese Kriterien treffen aber nicht in vollem Umfang zu. Das gilt insbesondere für die Hydrolysentchnik.

Die anorganischen Formen Ammonium und Nitrat werden in der weiter oben diskutierten Form gewonnen und im AutoAnalyser nachgewiesen. Über Schwierigkeiten und Fehler dieser Verfahrensweise ist berichtet worden. Bleiben also die organischen Bindungsformen.

Wie erwähnt, wird bei den heute eingebürgerten Verfahren die organische Substanz in Böden durch Kochen mit 6N HCl hydrolysiert und damit der weiteren Untersuchung zugänglich gemacht.

ea) Hydrolysierbarer Gesamt-N

Diese Fraktion wird durch Aufschluß in konzentrierter Schwefelsäure nach dem gleichen Verfahren gewonnen, das zur Bestimmung des Gesamt-N-Gehaltes von Boden- oder Pflanzenproben allgemein gültig ist. Dieser methodische Schritt ist bekannt und bedarf keiner weiteren Erläuterungen.

eb) Amid-N oder "Ammonium-N"

Als "Ammonium-N" oder "Amid-N" bezeichnet Bremner eine Fraktion, die im Hydrolysat als Ammonium vorliegt und sich durch Dampfdestillation in leicht alkalischem Milieu austreiben läßt. Die Werte steigen mit der Hydrolysendauer merklich an (Bremner, 1967) und betragen unter den für Böden üblichen Hydrolysenbedingungen meist mehr als 15%, bisweilen mehr als 30% des Gesamt-N-Gehaltes: Also können nicht allein die aus der Hydrolyse von Proteinen freigesetzten Amid-Gruppen ($R\text{-CONH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow R\text{-COOH} + \text{NH}_3$) für die Höhe dieser Werte verantwortlich sein. Nach Sowden (1958) stammt wenigstens ein Teil aus der Hydrolyse amidhaltiger Rückstände in der organischen Substanz, nämlich der Glutaminsäure und Asparaginsäure, den bisher einzigen im Bodenmaterial nachgewiesenen Amidformen. Fleige (1970) zitiert in seiner Dissertation eine Arbeit Stevenson's, wonach die Gehalte dieser beiden Aminosäuren im Boden bis zu 15% der gesamten Aminosäuremenge erreichen. Als sicher gilt jedoch, daß ein Teil dieser Fraktion aus desaminierten Hydroxyaminosäuren (Serin und Threonin), Aminoazuckern und anderen im Boden vorkommenden, Aminogruppen tragenden N-Quellen stammen. (Bremner, 1967). Ein weiterer Teil kann aus mineralisch fixiertem Ammonium bestehen, bzw. dem in der Bodenlösung und an die Austauscher sorbierten NH_4^+ . Dieser Anteil fällt bei den vorliegenden Untersuchungen kaum ins Gewicht, da bis auf das Mullprofil und einen mullartigen Moder ausschließlich mineralbodenfreie oder -arme Auflagehumusproben verarbeitet wurden. Ein beträchtlicher Stickstoff-Anteil aus dem Hydrolysat, der in dieser Fraktion erfaßt wird, stammt aber aus keiner der hier erwähnten Quellen. Sein Ursprung ist bislang noch nicht aufgeklärt worden. Daher ist die in der älteren Literatur eingebürgerte Bezeichnung "Amid"-Fraktion nicht gerechtfertigt und wird besser allgemein als "Ammonium"-N-Fraktion umschrieben.

ec) Aminozucker

Der Aminozucker-Nachweis wird in der von Bremner vorgeschlagenen Form indirekt vorgenommen, indem zunächst Ammonium und Hexosamine gemeinsam bestimmt werden und in einem zweiten Fraktionsschritt die N-Bindungsform "Ammonium-N" allein. Durch Differenzbildung wird der Hexosamin-Gehalt berechnet.

Bisher gelang nur der Nachweis der beiden Aminozuckerformen Glucosamin und Galaktosamin, obwohl das Vorkommen anderer von Bakterien synthetisierter Formen wie Muraminsäure etc. durchaus denkbar ist. Der Gehalt an Aminozuckern in der organischen Substanz des Bodens wird bis jetzt ausschließlich auf mikrobiellen Ursprung zurückgeführt. Untersuchungen an Hydrolysaten, die Hexosamine in bekannter Quantität enthielten, führten zu der Erkenntnis, daß schon eine sechsstündige Hydrolyse mit 6N HCl zu Minderbestimmungen durch Desaminierungsprozesse führt, die mit der Hydrolysendauer zunehmen. Bremner und andere Autoren gleichen diesen systematischen Fehler durch Korrekturfaktoren aus. Dagegen ist einzuwenden, daß sämtliche Autoren für die Berechnung ihrer Faktoren Chitin, Glucosamin bzw. Galaktosamin verwendeten. An anderer Stelle weist Bremner jedoch darauf hin, daß Chitin in Böden bislang nicht nachzuweisen war und freie Aminozucker ebenfalls nicht gefunden wurden. Nach dem heutigen Stand der Kenntnisse scheinen Hexosamine in Bodenmaterial größtenteils in azetylierter Form als Produkte höheren Molekulargewichts vorzukommen (Stevenson, 1954, 1956a,b). Ob die Desaminierung hochpolymerer und in ihrer tatsächlichen Struktur noch nicht eindeutig entzifferter Substanzen mit den verwendeten Modellsubstanzen gleichgesetzt werden kann, muß angezweifelt werden. Korrekturfaktoren, die beispielsweise bei Stevenson für eine Hydrolysendauer von sechs Stunden mit 1,143, bei Bremner und Shaw (1954) unter gleichen Versuchsbedingungen mit 1,25 angegeben werden, lassen sich daraus keineswegs ableiten. Aus diesem Grunde wurde bei den vorliegenden

Untersuchungen auf eine derartige Korrektur verzichtet und eine Überlappung der Werte (wahrscheinlich wird der während der Hydrolyse desaminierte Hexosamin-N in der Ammonium-Fraktion wiedergefunden) in Kauf genommen.

ed) α -Amino-N

Mehr als 50 % des organisch gebundenen Stickstoffs kann in der Fraktion der Aminosäuren vorkommen. Bremner fand bei Untersuchungen britischer Böden, daß eine 12-stündige Hydrolyse mit 6N HCl die größtmögliche Freisetzung an Aminosäure-N brachte. Dieses Verfahren, bei allerdings unterschiedlicher Hydrolysendauer, hat sich für Bodenmaterial weitgehend eingebürgert (Bremner, 1967). Eine Schätzung des Aminosäuregehaltes in Böden auf der Basis der α -Amino-N-Bestimmung nach den gebräuchlichen Verfahren muß immer als Minimalwert betrachtet werden, weil ein Teil der Aminosäuren desaminiert wird. Der weitaus überwiegende Anteil des durch saure Hydrolyse gewonnenen α -Amino-Stickstoffs stammt aus "gebundenen" Aminosäuren in Proteinen. Nach Paul und Schmidt (1960, 1961) beträgt dagegen der Gehalt an freien Aminosäuren selten mehr als 2 $\mu\text{g}/\text{lg}$ Boden. Aber nicht allein α -Amino-N wird in dieser Fraktion nachgewiesen. Neben Reaktionsprodukten phenolischer und chinoider Substanzen mit Aminosäuren oder Peptiden werden auch ninhydrin-positive Amine und in geringerem Ausmaß auch Stickstoff aus anderen Bindungsformen miterfaßt. Fleige (1970) erwähnt, daß der Anteil an α -Amino-N mitunter nur 50 % des in dieser Fraktion nachgewiesenen Stickstoffs ausmacht.

ee) Rest-N des Hydrolysats

Nicht der gesamte, im Hydrolysat vorhandene Stickstoff läßt sich einer der bisher besprochenen Fraktionen zuordnen und dieser Anteil kann Werte ≥ 25 % des Gesamt-N erreichen. Mit Sicherheit überwiegt in dieser "Rest"-Fraktion der in ninhydrinnegativen

Aminosäuren gebundene Stickstoff (Fleige, 1970). Purin- und Pyrimidinderivate als Bestandteile von Nucleinsäuren, sowie andere N-haltige Strukturen, meist Amine wie Trimethylamin, Athanolamin, Cholin, Creatinin, Harnstoff u.ä. sind zwar nachgewiesen, nehmen aber nicht mehr als 2 % vom Gesamt-N ein. Sie können wegen ihrer für die N-Bilanz geringen Bedeutung vernachlässigt werden (Bremner, 1967).

ef) Nicht hydrolysierbarer Stickstoff

Zur Charakterisierung des Hydrolysenrückstandes von Bodenproben sind bisher wenig Versuche unternommen worden, und so bleibt diese Fraktion Gegenstand von Spekulationen. Eine Hypothese besagt, daß bei der HCl-Hydrolyse Kondensationsprodukte aus Aminosäuren und Furfurol entstehen, so daß der Stickstoff durch die Säurebehandlung größtenteils in säureunlösliche huminstoffähnliche Produkte eingebaut wird. In Modellhydrolysen gereinigter Proteine traten in Anwesenheit von Kohlehydraten derartige Kondensationserscheinungen auf (Bremner, 1967). Nach einer anderen Hypothese liegt der nicht hydrolysierbare Stickstoff in heterocyclischer Bindung entweder bodenbürtig vor oder wird durch Reaktion von Phenolderivaten wie Ligninen, Tanninen, Chinonen usw. mit anorganischen Stickstoff-Formen oder freigesetzten Aminogruppen in eine solche Form überführt (Wittich, 1952).

Die hier beschriebenen N-Fractionen werden zur Charakterisierung der organischen Bindungsformen des Stickstoffs im Boden herangezogen. Ihre chemisch äußerst unterschiedlichen Strukturen bedingen sowohl eine differenzierte Widerstandsfähigkeit gegenüber dem mikrobiellen Zugriff als auch analytischen Manipulationen - wie beispielsweise der hydrolytischen Zersetzung. Dementsprechend lassen sich die einzelnen N-haltigen Gruppen quantitativ nur mit Hilfe abgestimmter Hydrolyse-Techniken

trennen, die sich nach Dauer, Acidität und Temperatur unterscheiden. Bremner richtete sein Verfahren auf eine maximale Gewinnung der α -Aminosäure-Fraktion aus, deren Anteil im Hydrolysat weitaus am größten ist.

Diese Kompromißlösung hat den Vorzug, in einem Hydrolysengang sämtliche hier besprochenen organischen N-Bindungsformen zu erfassen. Sie ist zeit- und kostensparend, der apparative Aufwand für sämtliche Analysenschritte gleich und die Gliederung der N-Formen ist verhältnismäßig gut. Daß sich ein Optimum an Trennschärfe auf diesem Wege nicht erreichen läßt, muß als selbstverständlich gelten, liegt die Zielrichtung des Methodenkomplexes doch darin, zunächst mögliche Unterschiede im Verteilungsmuster der N-Bindungsformen aufzuschlüsseln, quantitative Unterschiede zwischen den Fraktionen zu erkennen und größenordnungsmäßig Gehaltswerte festzulegen. Als konventionelle Methode verlangt dieses Verfahren ein strenges Einhalten der vorgegebenen Bedingungen, um vergleichbare Werte zu erhalten. In seiner Dissertation hat Fleige (1970) Bremners Methode einer kritischen Überprüfung unterworfen und teilweise verändert, um sie seinen speziellen Versuchsbedingungen anzugleichen.

Da sowohl Bremners als auch Fleiges Analytik auf der Charakterisierung organisch gebundenen Stickstoffs in Mineralböden fußt, die eigenen Untersuchungen jedoch Humusaufgaben von Waldstandorten beschreiben sollten, wurden beide Methoden-Varianten auf ihre Tauglichkeit überprüft.

eg) Vergleich und Überprüfung zweier methodischer Varianten

Als Testsubstanz haben wir Material eines Buchenmoders aus zwei verschiedenen Zersetzungsstadien gewählt:

Nr. 1: in Streufängen gesammeltes Fallaub vom Oktober 1972*)

Nr. 2: F-Material desselben Standortes

Die Einwaage von 1 g entspricht ca. 10 mg N. Von der Streu wurden vier, vom F-Material drei Parallelen jeweils 12 Stunden in kochender HCl unter Rückflußkühlung hydrolysiert. Analysendoppelbestimmungen wurden nicht vorgenommen.

Da Bremner und Fleige teilweise unterschiedliche Hydrolysatenmengen zur Destillation verwenden, wurden zum Vergleich die Werte auf gleiche Quantitäten umgerechnet. Die in der Tab. 12 zusammengefaßten Ergebnisse beziehen sich auf 0,1 g Einwaage. Sie stellen den Verbrauch an Titriersäure (n/200 HCl) dar.

Tab. 12: Vergleich zweier methodischer Varianten zur Bestimmung von N-Formen in org. Bindung (1.nach Bremner, 2.nach Fleige)

	α-Amino-N		"Ammonium-N"		"Ammonium-N" +Aminozucker		Material
	Bremner	Fleige	Bremner	Fleige	Bremner	Fleige	
N 4 $\bar{x}$	6,583	4,620	0,663	0,756	1,651	1,443	Nr. 1
FG 3 s	$\pm 0,476$	$\pm 0,119$	$\pm 0,076$	$\pm 0,017$	$\pm 0,080$	$\pm 0,031$	
FG 3/3 F	16,073*		19,776*		6,719		
FG 3 TAU	11,419**		2,286		5,779*		
N 3 $\bar{x}$	14,014	10,947	5,467	5,533	7,708	7,262	Nr. 2
FG 2 s	$\pm 0,965$	$\pm 0,587$	$\pm 0,194$	$\pm 0,046$	$\pm 0,194$	$\pm 0,091$	
FG 2/2 F	2,701		17,786		4,525		
FG 2 TAU	7,449*		0,736		10,28**		

*) An dieser Stelle sei Herrn Dr. Heller für die Überlassung der Streuproben gedankt.

Zur Kennzeichnung möglicher Streuungsunterschiede zwischen den Methodenvarianten wurde der F-Test herangezogen. Ein methodisch bedingter Einfluß auf die Höhe der Mittelwerte wurde mit Hilfe des paarweisen Mittelwertvergleiches geprüft.

Streuungsunterschiede konnten beim Testsubstrat 1 für die Destillationsschritte α -Amino-N und "Ammonium-N" mit 95 % Wahrscheinlichkeit gesichert werden. Durchgängig entfallen auf die von Fleige veröffentlichte Variante die geringeren Streuungsanteile. Fleige arbeitet bei der Destillation mit 2,5 bis 5-fach höheren Hydrolysatsmengen als Bremner, so daß der Gerätefehler ein erheblich geringeres Gewicht erhält. Das dürfte auch der einzige Grund für diesen Unterschied sein.

Mit dem paarweisen Mittelwertvergleich ließen sich an beiden Testsubstraten für die α -Amino-N-Fraktion und die Ammonium + Hexosamin-N-Fraktion methodisch bedingte Einflüsse auf den Mittelwert sichern. Die höheren Werte entfallen jeweils auf Bremners Verfahren.

Da sich in ersten Vorversuchen die Bestimmung des α -Amino-N nach Fleiges Vorschlag als ausgesprochen unzuverlässig erwiesen hatte, wurden zur Klärung dieses Problems weitere Tests angestellt. Dabei ergab sich folgendes Bild:

Tab. 13: Vergleich der α -Amino-N-Bestimmung nach den Methoden von Fleige und von Bremner

Fleige					Bremner			
Lfd. Nr.	N	$\bar{x}$	s	VK (%)	N	$\bar{x}$	s	VK (%)
1-	6	16,199	$\pm 0,3810$	2,35	6	2,027	$\pm 0,1286$	6,34
2-	6	17,589	$\pm 0,3962$	2,25	6	1,988	$\pm 0,049$	2,46
3-	6	14,378	$\pm 0,3944$	2,74	4	1,550	$\pm 0,057$	3,68
4-	5	13,887	$\pm 0,4920$	3,54	4	1,624	$\pm 0,025$	1,54

Das eigene Verfahren verknüpft bei Anwendung höherer Hydrolysatmengen die Vorteile eines relativ geringen Gerätefehlers mit der verlässlicheren Analytik einer Direktbestimmung des α -Amino-N nach Bremner.

Nach dem Vorschlag beider Autoren werden unterschiedliche Alkalien zur Destillation der folgenden N-Fractionen verwendet:

- Gesamt-N
- Aminosucker-N + "Ammonium-N"
- nicht hydrolysierbarer N

Dieses Vorgehen erweist sich als unnötig, denn ein Vergleich der drei Alkalien ergibt bei der Destillation gleiche Werte. Zur Neutralisation des Hydrolysats wurde lediglich Natronlauge unterschiedlicher Konzentration verwendet, weil die pH-Feineinstellung mit Zitronensäurepuffer zu zeitaufwendig ist.

Eine Zerkleinerung des Probenmaterials mit der Kugelmühle $\leq 200 \mu$ reicht aus, um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen.

Um das Schäumen der Proben während der Hydrolyse zu verhindern, schlagen beide Autoren einen Zusatz von wenigen Tropfen Octylalkohol vor. Bei verschiedenen Proben, vornehmlich L- und F-Material, führte dieses Verfahren zu starken dunkelvioletten bis schwarzen Niederschlägen an den Wänden der Rückflußkühler. Über die Ursache dieses Phänomens wird noch berichtet. Der Octylalkohol wurde daraufhin ohne negative Nebenwirkungen fortgelassen.

eh) Hydrolysendauer

In der Literatur differieren die Angaben über eine optimale Hydrolysendauer erheblich. Zeitspannen zwischen 9 und 24 Stunden werden am häufigsten genannt (Bremner, 1965). Anhand des Probenmaterials und der speziellen Fragestellung muß von Fall zu Fall

die geeignete Hydrolysendauer neu ermittelt werden. Zu diesem Zweck wurden je zwei Parallelen einer Buchenstreuprobe 8, 12, 16 und 20 Stunden hydrolysiert. Die Ergebnisse dieser Zeitreihe wurden varianzanalytisch geprüft.

Tab. 14: Einfluß der Hydrolysendauer auf die Streuung

Dauer der Hydrolyse in Stunden						
Tendenz	8	12	16	20		
>	4,295 +0,0071	4,563 +0,0106	4,635 +0,0354	4,728 +0,0601	$\bar{x}$ s F _{A/E}	Hexosamin-N + Amid-N+NH ₃ -N
		55,094***				
>	1,690 +0,0283	1,940 +0,0212	1,970 +0,000	2,133 +0,0106	$\bar{x}$ s F _{A/E}	"Amid-N" oder "Ammonium"-N
		196,244***				
>	1,503 +0,0177	1,613 +0,0106	1,528 +0,0247	1,625 +0,000	$\bar{x}$ s F _{A/E}	α -Amino-N
		28,6711**				
>≈	5,878 +0,0035	6,138 +0,0177	6,240 +0,0212	6,165 +0,0354	$\bar{x}$ s F _{A/E}	Gesamt-N des Hydrolysats
		98,2922***				
<	4,665 +0,0141	4,638 +0,0389	4,643 +0,0318	4,405 +0,0212	$\bar{x}$ s	nicht hydroly- sierbarer N
		37,6581**				

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß eine unterschiedliche Hydrolysendauer bei sämtlichen Fraktionen zu hochsignifikanten ($P \geq 99,9\%$) bzw. signifikanten ($P \geq 99\%$) Unterschieden hinsichtlich der Streuung führte.

Das Ergebnis des anschließenden paarweisen Mittelwertvergleichs klärte, ob sich diese Aussage auch auf die Mittelwerte ausweiten läßt; denn die Gruppenmittelwerte zeigen ausnahmslos zeitabhängige Trends, wie aus der Tab. 14 ersichtlich.

In der folgenden Tabelle 15 sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

Tab. 15: Einfluß der Hydrolysendauer auf die Höhe der Mittelwerte

Hydrolysendauer in Stunden							
FG	N-Form	8:12	8:16	8:20	12:16	12:20	16:20
5	(Hexosamin-N) (+Amid-N) + Amid-N + α -Amino-N	**	*	**		*	***
3	(Hexosamin-N) (+Amid-N) + Amid-N	***	***	***		**	**
1	Gesamt-N des Hydrolysats	*	*	*			
1	(Hexosamin-N) (+Amid-N)	*					
1	Amid-N		*	*		*	*
1	α -Amino-N	*					
1	nicht hydroly- sierbarer N						

Zwischen 12 und 16 Stunden weisen die Hydrolysate keine signifikanten Unterschiede auf. Eine weitere Verlängerung der Hydrolysendauer auf 20 Stunden führte zur Verminderung des Gehaltes der leicht zerstörbaren Aminosucker-Fractionen. Für die weiteren Untersuchungen erschien daher eine Hydrolysenzeit von 12 Stunden am geeignetsten.

5 Stickstoff-Mineralisation - Ergebnisse

Die vorliegenden Untersuchungen zur Nettomineralisation dienen dazu:

1. die "Leistung", d.h. Intensität und Höhe der Stickstoffnachlieferung an den ausgewählten Standorten unter definierten Bedingungen zu beurteilen,
2. den Verlauf der N-Nachlieferung als Nitrat bzw. Ammonium über eine längere Zeitspanne zu verfolgen und zu vergleichen,
3. innerhalb des vorgegebenen Zeitraumes dem zweiten Schwerpunkt der Arbeit entsprechend einen möglichst hohen Anteil organisch gebundenen Stickstoffs in die mineralische Form zu überführen und dem System zu entziehen.

Trotz aller damit verbundenen Manipulationen sollten diese Versuche unter zwar klimatisch optimalen, aber doch möglichst naturnahen Bedingungen stattfinden. Deshalb wurden während der Vegetationsperiode weder Temperatur noch Luftfeuchte reguliert und während des Winters die Verhältnisse den Sommerwerten angeglichen, um der oben aufgeführten dritten Forderung zu genügen.

Den Einfluß dieser beiden Faktoren auf die Mineralisation haben u.a. Zöttl (1958, 1960b), Ehrhardt (1959) und Runge (1964) eingehend diskutiert. Es kann im folgenden darauf nicht näher eingegangen werden, zumal die Versuchsanordnung eine Beantwortung dieser Frage nicht vorsah.

Aus technischen Gründen mußten die Lysimeterproben zu verschiedenen Zeitpunkten entnommen werden, der überwiegende Teil im Juli und August 1971. Die Proben des Standortes "Hardehausen" (Lfd.Nr. 9) konnten erst im Oktober geborgen werden. Um mit vergleichbaren Werten arbeiten zu können, ließen wir die Proben bis zum gemeinsamen Versuchsbeginn im Oktober austrocknen, eine Maßnahme, die unbedenklich erscheinen muß, da unter natürlichen Verhältnissen durchaus ähnliche Situationen vorkommen. Drei Wochen vor Versuchsbeginn wurden die Proben, beginnend mit geringen Wassermengen, durchfeuchtet, um sie in ihren ursprünglichen Quellungszustand zu überführen und die Mikroorganismen-tätigkeit wieder anzuregen.

a) Gliederung der Humusformen

Standörtliche Unterschiede der Ammonium- und Nitrat-Gehalte konnten schon bei den ersten Messungen gesichert werden (siehe dazu Signifikanztabelle am Kapitelende).

Das Ausmaß der Nitrifizierung während des betrachteten Zeitabschnittes, sichtbar am Ammonium/Nitrat-Verhältnis, läßt eine eindeutige Gliederung in drei Gruppen erkennen.

Tab. 16: Gruppierung der Humusformen nach ihrem Nitrifizierungsvermögen

NH ₃ /NO ₃ -Verhältnisse						
Standorte lfd. Nr.	Lysimeter			N _{min} in kg/ha		
	A	B	$\bar{x}$	A	B	
Mull u. 8	0,009	0,006	0,0075	197,7	244,8	
Varianten 4	0,061	0,036	0,0481	113,2	124,8	
7	0,386	0,183	0,2843	135,8	97,0	
Moder	1	1,322	1,056	102,5	87,8	
	6	0,499	0,493	80,0	62,0	
	5	0,510	0,922	87,4	86,5	
	2	10,250	1,696	69,6	50,4	
Rohhumus	9	11,600	7,398	88,3	82,3	
	3	48,500	2432,000	59,9	123,1	

Die Kurvencharakteristiken, also Anstieg und Kontinuität der Mineralisationsverläufe, weisen in die gleiche Richtung.

Der folgende Standortsvergleich stützt sich auf diese Gruppierung. Sie stimmt erwartungsgemäß mit der morphologischen Ansprache und Einordnung der Standorte überein.

b) Jahresgang der N-Mineralisation

ba) Mull und mullartige Moder

Nahezu der gesamte mineralisierte Stickstoff des Mull (Standort Nr. 8) wird als Nitrat nachgewiesen (Abb. 9 und 10). Seine äußerst geringen Ammoniumgehalte bleiben während der Versuchsperiode etwa auf gleichem Niveau.

Eine parallele Situation finden wir beim mullartigen Moder (Standort Nr. 4) mit insgesamt geringerer Mineralisierungsintensität und etwas höheren Ammoniumwerten. Dieser Mineralisierungsablauf ist bei Standorten mit sehr hoher Nitrifizierungskapazität bekannt (Runge, 1964) und muß im Zusammenhang mit der ausgeprägten biologischen Aktivität gesehen werden. Sie äußert sich in einem hohen Red-Ox-Potential bei intensiver biologischer Durchmischung der organischen mit der anorganischen Bodenkomponente.

Während einer Startphase von ca. 8 Wochen reagieren beide Standorte auf die Wiederbefeuchtung mit einem steilen Anstieg der Nitratgehalte als Folge der stürmisch einsetzenden Mikrobenaktivität nach der Austrocknung. Daran schließt eine 10-wöchige Periode mit weitgehend konstant bleibenden Nitratwerten an. Gleichzeitig sinken die Ammoniumgehalte auf ein Minimum. Dieses Plateau läßt sich wenigstens teilweise auf die unvollständige Auswaschung des Mineral-Stickstoffs während der ersten 18 Meßtermine zurückführen (s. dazu Kap. Versuchsaufbau und Abb. 1). Zum andern kann eine mikrobielle Festlegung des Nitrats beteiligt sein, da nach Jansson (1955, 1958) Mikroorganismen bei intensiver Vermehrung Nitrat-N inkorporieren, sobald das von ihnen bevorzugte Ammonium verbraucht ist. Dafür stehen auch die Beobachtungen, daß das Stagnieren der Nitratwerte mit einem Sinken der Ammoniumgehalte gekoppelt ist und daß weder beim entsprechenden Standort, dem mullartigen Moder (Standort Nr. 7), noch der Gruppe der Moder diese Phase auftritt. Die NH_3 -Gehalte sind hier erheblich höher und geraten nicht ins Minimum.

Abb. 9:

STANDORT Lfd. Nr. 8

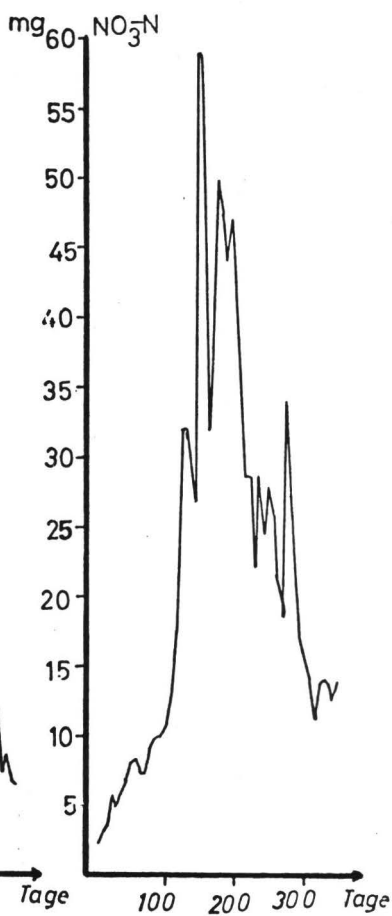
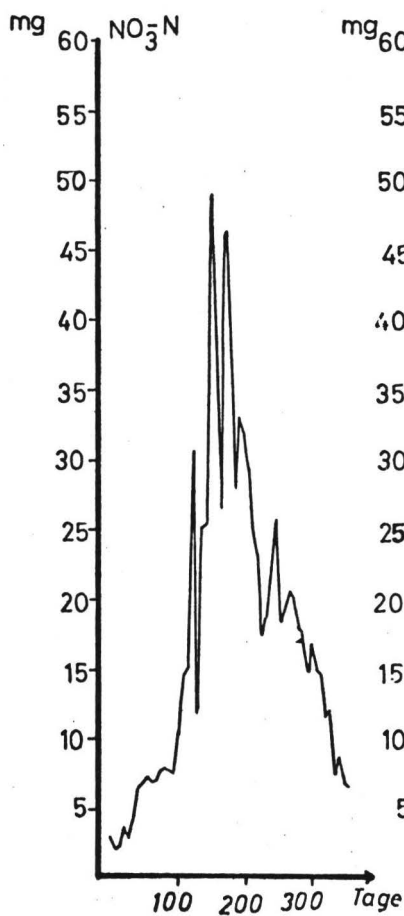
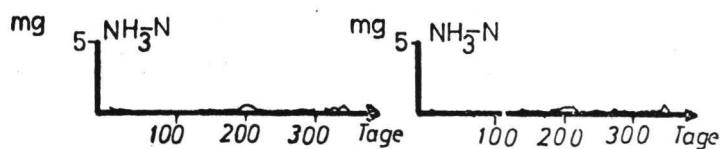
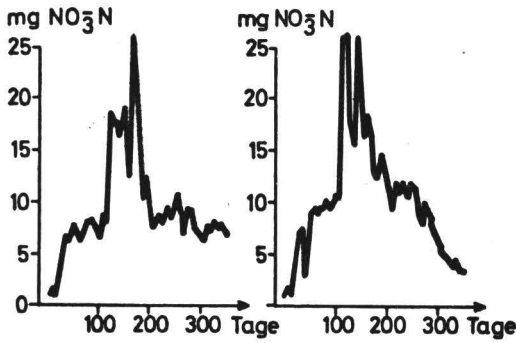
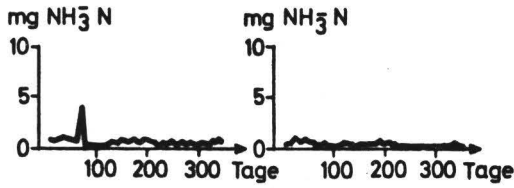
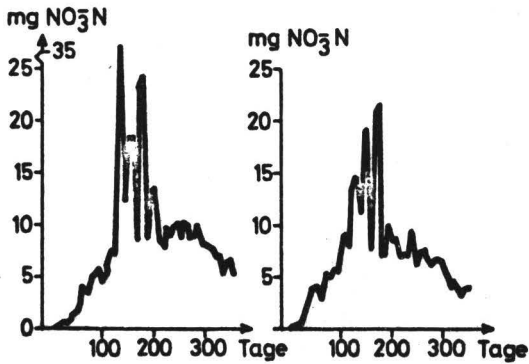
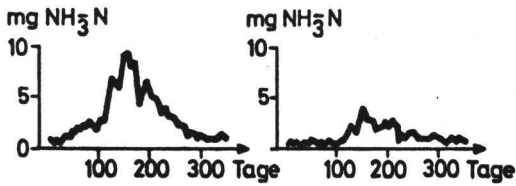


Abb. 10:

STANDORT Lfd.Nr. 4



STANDORT Lfd.Nr. 7



Dem Plateau folgt ein steiler Kurvenanstieg, der mit einer Erhöhung der Perkolatmengen zunächst auf 500 ml und dann auf 1000 ml zusammenfällt (s. Abb. Nr. 9 und 10). In der Folge wird nun der mineralische Stickstoff ziemlich vollständig ausgewaschen. Standort Nr. 8 weist in dieser Periode die höchste Mineralisierungsintensität auf. Auf diese relativ kurzfristige Phase vom 2.2. bis 1.6. folgt ein beschleunigtes Abfallen der Leistung, eine Entwicklung, die durch den von Wittich (1960) beschriebenen "sample effect" hervorgerufen sein kann. Er versteht darunter das langsame Entstehen unnatürlicher und ungünstiger Lebensbedingungen für die Mikroorganismenpopulation in Versuchsgefäßen, die zum langsamen Absterben, also dem Einstellen der Mineralisationstätigkeit führt.

Die einzelnen kurveneinbrüche lassen sich eindeutig nicht erklären. Sie müssen als Ergebnis einer Überlagerung mehrerer beeinflussender Faktoren gesehen werden. Dazu zählen vermutlich auch Temperatur und Luftfeuchteschwankungen. Ganz eindeutige Zusammenhänge bestehen jedoch

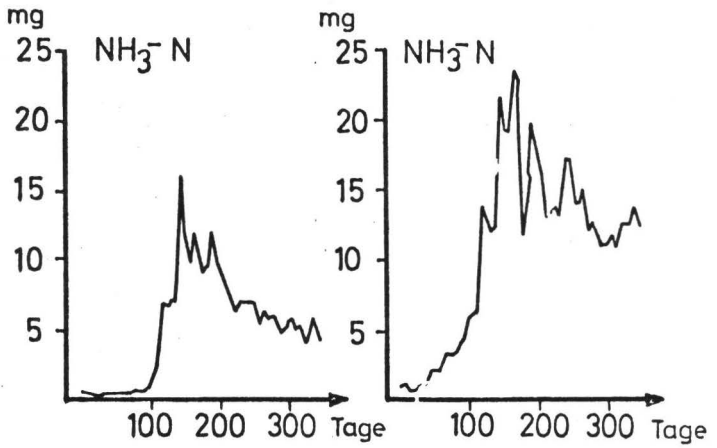
1. zu forcierten Mineralstickstoffauswaschungen, d.h. sehr rasch folgenden Messungen, so daß die Mineralisierung nicht Schritt halten kann.
2. Zur Erniedrigung des Wassergehalts in den Lysimetern, wie sie z.B. während drei technisch bedingter Meßpausen auftrat.

Im April und Mai mußten die Messungen, aber auch das Gießen wegen Bauarbeiten im Gewächshaus unterbrochen werden. Im September trat eine vergleichbare Situation ein (siehe Tab. 17).

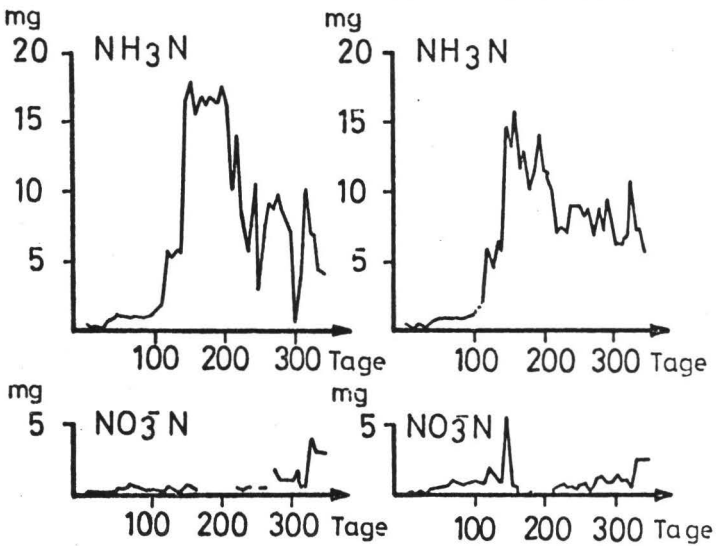
Auf diese Unregelmäßigkeiten reagieren Mull (Standort Nr. 8) und die mullartigen Moder (Standort Nr. 4, 7) sehr empfindlich. Die Ammonium-Freisetzung wird durch die oben beschriebenen Einflußgrößen in weit geringerem Ausmaß betroffen, wie Standort Nr. 7 beweist, der einen erheblichen Anteil seines Mineralstickstoffs als NH_3 entläßt.

Abb. 11:

STANDORT (Lfd.Nr.3)



STANDORT (Lfd.Nr.9)

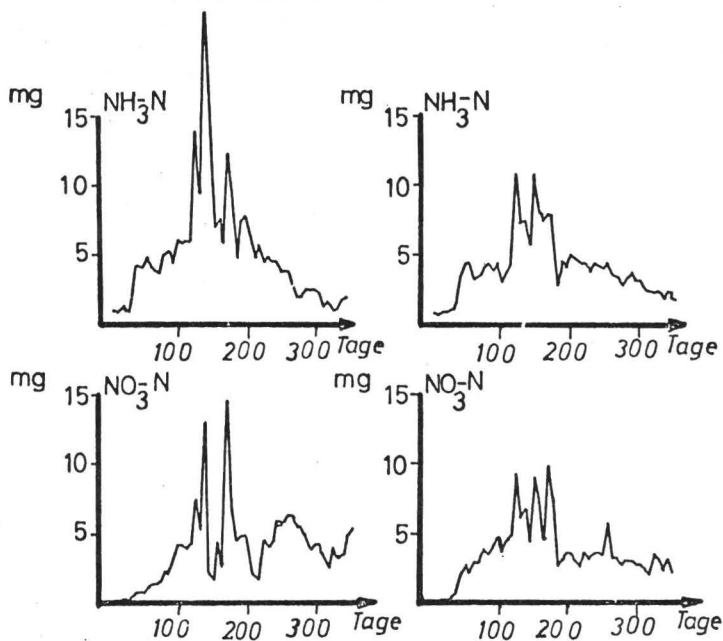


Während der ersten 18 Messungen, also bis zum 24. Februar, halten die Ammonium-Werte ein gleichmäßig niedriges Niveau und steigen erst im Zusammenhang mit der Perkolat-Mengenerhöhung sprunghaft an. Ammonium wird als Kation am organischen Austauscher-Komplex sorbiert und läßt sich daher erheblich schwerer auswaschen als Nitrat, das als Anion fast überhaupt nicht gebunden wird.

An den folgenden sieben Meßterminen (vom 15. März bis 5. Juni) durchlaufen die Proben ein Stadium relativ hoher Mineralisierungsintensität, das dann mit Ausnahme des Standortes Nr. 3 Lysimeter B recht abrupt nachläßt. Auf einem um ca. $\frac{1}{3}$ niedrigeren Niveau bleibt die Mineralisation bis Versuchsende ziemlich konstant oder sinkt nur geringfügig (Standort Nr. 3 Lysimeter A). Bei Standort Nr. 9 stellt sich eine langsam anlaufende Nitrifizierung ein, die aller Wahrscheinlichkeit nach auf die besonders günstigen Mineralisierungsbedingungen im Gewächshaus zurückzuführen ist. Einen ähnlichen Effekt beobachtete Erhardt (1959) bei Rohhumusproben der subalpinen Stufe, die er in Tallagen verbrachte. Man kann also wiederum von einem "sample effect" sprechen, der sich jedoch beim biologisch inaktiven Material eines Rohhumus in einer Leistungsverbesserung äußert.

Kurveneinbrüche als Folge eines besonders intensiven outputs bei kurzfristig aufeinander folgenden Messungen bzw. als Folge von Wassergehaltsänderungen in den Lysimetern, wie sie für die Nitratkurven typisch sind, lassen sich bei den Rohhumusproben nicht nachweisen. Die Unstetigkeit der Mineralisationsgänge entzieht sich einer Erklärung.

STANDORT Lfd.Nr1



STANDORT Lfd.Nr.6

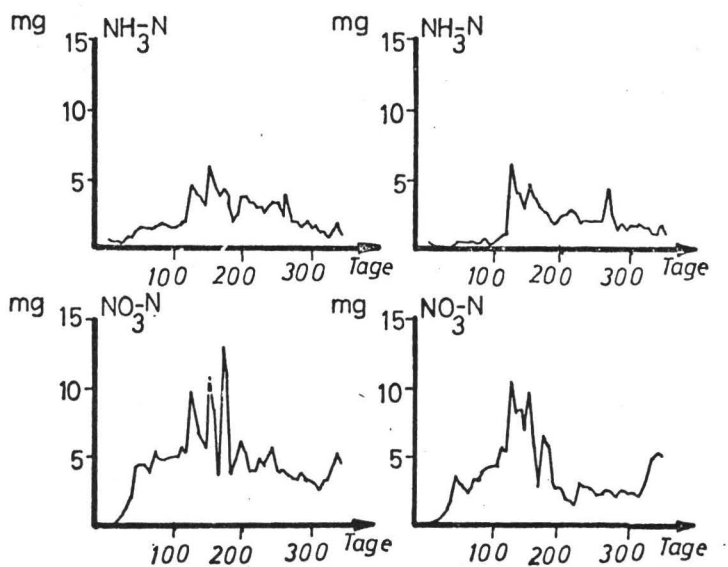
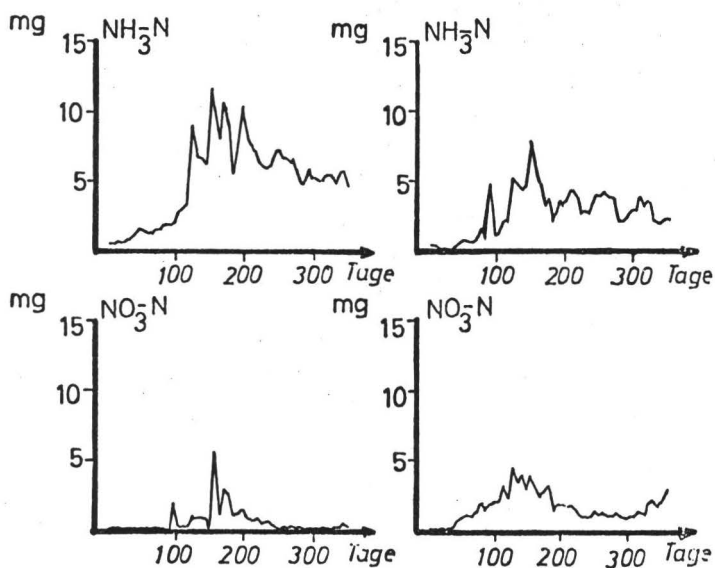
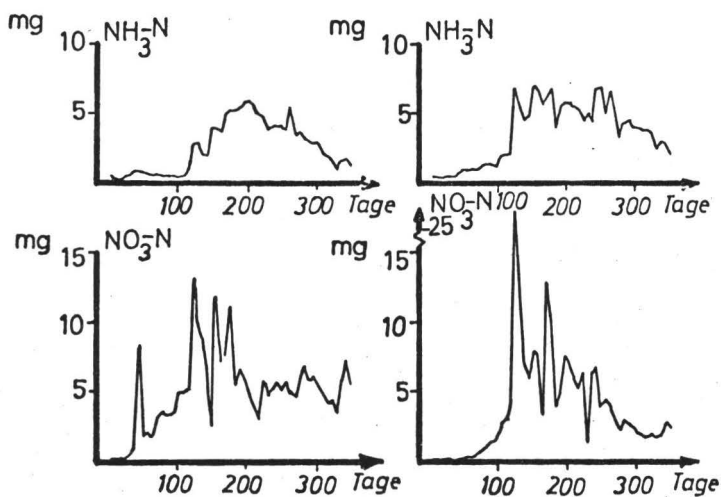


Abb. 13:

STANDORT Lfd.Nr.2



STANDORT Lfd. Nr. 5



bc) Moder

Zwischen diesen beiden Extremen ordnet man die Gruppe der Moder ein (Abb. 12, 13). Nach ihrer Mineralisationscharakteristik stellen sie jedoch keine eigene, klar abzugrenzende Humusform dar, sondern tragen die Eigenschaften der beiden vorher besprochenen in sich. Sie tendieren den standörtlichen Verhältnissen entsprechend mehr zum Mull bzw. mehr zum Rohhumus, so daß die Variationsbreite aller möglichen Kombinationen zu finden ist. Dies ambivalente Verhalten macht auch verständlich, daß zwischen den untersuchten Buchen- und Fichtenmoderen keine grundsätzlichen Unterschiede festgestellt werden können. Lediglich am NH_3/NO_3 -Verhältnis, berechnet aus den Nitrat- bzw. Ammoniumanteilen des gesamten mineralisierten Stickstoffs, zeichnet sich ein Trend der Fichtenmoder zu weiteren NH_3/NO_3 -Verhältnissen ab (siehe Tab. 16).

Tab. 17: Unterschiedliche Mineralisierungsleistung (gemessen als Ammonium und Nitrat) der Lysimeterproben - varianzanalytisch geprüft an 51 Terminen

Datum der Messungen	NH ₃ -N	NO ₃ -N	Gesamt-N (als NH ₃ -N+NO ₃ -N)	Gießwasser- menge in ml
21.10.	**	***	***	150
28.10.		***	***	150
11.11.	*	***	***	150
17.11.	*	***	***	150
25.11.		***	***	150
2.12.		***	***	150
9.12.	**			150
16.12.	**	***	***	150
23.12.	**	***	***	150
30.12.	**	***	**	150
6. 1.		***	***	150
13. 1.	*	***	**	150
20. 1.	*	***	***	150
27. 1.	*	***	***	150
3. 2.	*	***	***	150
10. 2.		***	**	150
17. 2.		***	***	150
24. 2.	*	***	***	450
2. 3.	*	***	*	450
3. 3.	*	*		450
9. 3.		***	*	450
10. 3.	*	***	***	450
15. 3.	***	***	***	1000
23. 3.	**	***	***	1000
24. 3.	**	***	**	1000
25. 4.	*	***	**	1000
28. 4.	*	***	**	1000
31. 5.	**	***	**	1000
1. 6.		***		1000
5. 6.	**	***	**	1000
8. 6.	**	***	**	1000
9. 6.	**	***	**	1000
10. 6.	**	***	***	1000
27. 6.	*	***	*	1000
30. 6.	*	***	**	1000
14. 7.	*	***	**	1000
21. 7.	*	***	*	1000
24. 7.	**	***	**	1000
27. 7.		***	**	1000
31. 7.	*	***	**	1000
16. 8.	**	**	*	1000
21. 8.	**	***	**	1000
23. 8.	**	***	**	1000
28. 8.	**	***	**	1000
4. 9.	**	***	**	1000
6. 9.		***		1000
11. 9.	*	***		1000
2.10.	**	*		1000
3.10.	*	**		1000
9.10.	*	*		1000
16.10.	*			1000

Die Daten wurden mit dem ANOV 1-Univag Programm an der Rechenanlage der Gesellschaft für wissenschaftliche Datenverarbeitung in Göttingen verrechnet.

6 Organische Stickstoff-Bindungsformen

a) Schwerpunkte der Untersuchungen und Abgrenzung

Die morphologische Ausprägung einer Humusdecke muß nach den bisherigen Ergebnissen im wesentlichen als Resultierende der Mineralisationsbedingungen gesehen werden. In der organischen Substanz einer leistungsfähigen Humusform sollte man demnach einen höheren Anteil biologisch verwertbarer und leicht anzugreifender Stickstoffquellen vermuten als in ärmeren Varianten.

Ein Schwerpunkt der vorliegenden Untersuchungen ist es,

1. die für diese Dynamik typischen Verteilungsmuster der N-Bindungsformen zu entschlüsseln,
2. die leicht zersetzlichen Stickstoffquellen zu identifizieren,
3. anhand einer vergleichenden Inventur die angehäuften N-Mengen der unterschiedlichen Bindungsformen zu erfassen,
4. aus den unter Punkt 3 gewonnenen Vorstellungen den Beitrag der einzelnen N-Bindungsformen zur Mineralisation abzuschätzen.

b) Vergleich der Humusformen

Um die Umsetzungsvorgänge möglichst genau zu lokalisieren, wurden Streu (L), Moderungslage (F), und Humusschicht (H) getrennt analysiert. Bei den Proben des Mull und des mullartigen Moder, die im A_h -Horizont eine intensive biologische Aktivität erwarten lassen, wurde auch dieser oberste, vom Humus stark gefärbte Teil des Mineralbodens untersucht.

Die methodischen Möglichkeiten, den Komplex Bodenstickstoff in seinen unterschiedlichen Erscheinungsformen zu erfassen, wurden im Kapitel Analytik der organischen Stickstoff-Bindungsformen erläutert.

Von besonderem Interesse für unsere Fragestellung sind außer der Fraktion Gesamt-N sämtliche nachweisbaren organischen Bindungsformen.

Das sind im einzelnen:

1. Gesamt-N des Hydrolysats
2. "Ammonium"-N
3. Aminosucker-N
4. α -Aminosäure-N
5. Rest-N des Hydrolysats
6. nicht hydrolysierbarer N

Von untergeordneter Bedeutung sind die Gehalte an austauschbarem Ammonium und Nitrat, da sie keine wesentlichen Rückschlüsse auf die Mineralisation einerseits und die sie steuernden Prozesse andererseits zulassen.

ba) Bezugsbasis - organische Substanz

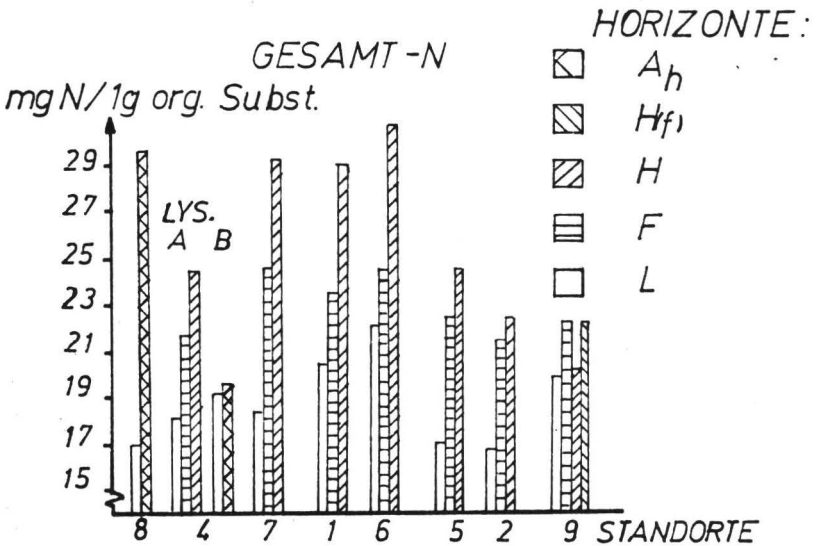
Beim Vergleich der Humusformen wurde zunächst ein Bezug der N-Gehalte auf die organische Substanz hergestellt, da hierbei Verfälschungen durch die mineralische Komponente ausgeschaltet werden.

Zwischen Nitrifikationsleistung, streuliefernder Baumart und morphologischer Ausprägung der Humusformen bestehen enge Zusammenhänge. Darüberhinaus erlaubt dieser Faktorenkomplex eindeutige Hinweise auf die Höhe der N-Fraktionsgehalte, wobei sich die übliche Gliederung in Mull, Moder und Rohhumus wiederum als brauchbare Basis erweist.

Unter diesem Aspekt sind die folgenden Abbildungen 14-20 angelegt.

Als Ergänzung der folgenden Abbildungen dienen die Tabellen 18-27. Signifikante Standortsunterschiede wurden varianz-analytisch*) für die Horizonte L, F, H getrennt ermittelt und mit Hilfe des Duncan-Tests geordnet.

Abb. 14:



Tab. 18: H-Horizont

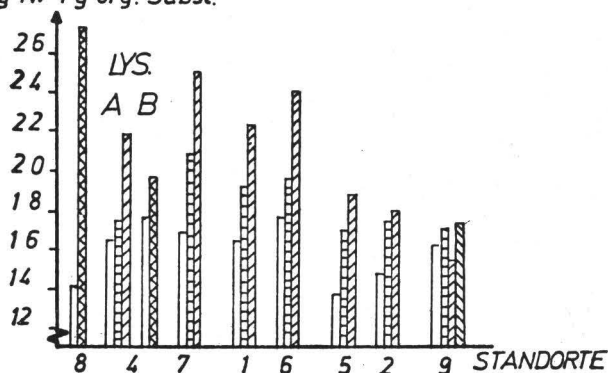
		Schloßberg	Solling/F1	Harde- hausen	Staufenberg
Gesamt-N	$\bar{x}$	24,40	22,72	22,17	21,99
Stöberhai	30,82	**	**	**	**
Hünstollen	29,50	*	**	**	**
Bramforst	29,35	*	**	**	**
Solling/B1	29,02		**	**	**

*) Die varianzanalytischen Rechnungen wurden mit Hilfe der Univag-Programme ANOV 1 und ANOV 2 auf der Rechenanlage der Gesellschaft für Wissenschaftliche Datenverarbeitung durchgeführt.

Abb. 15:

HYDROLYSIERB. GES.-N

mg N/1 g org. Subst.



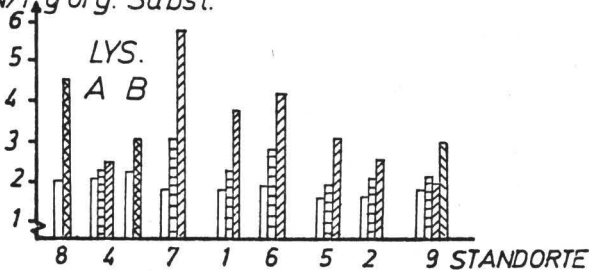
Tab. 19: H-Horizont

Gesamt-N des Hydrolysats	$\bar{x}$	Stöberhai	Solling B1	Staufenberg	Schloßberg	Solling F1	Hardehausen
		24,09	22,26	20,34	18,80	17,94	17,37
Künstollen	27,40	*	**	**	***	***	***
Bramforst	24,97			*	**	**	***
Stöberhai	24,09			*	**	**	**
Solling B1	22,26				*	*	**

Abb. 16:

„AMMONIUM“-N

mg N/1 g org. Subst.



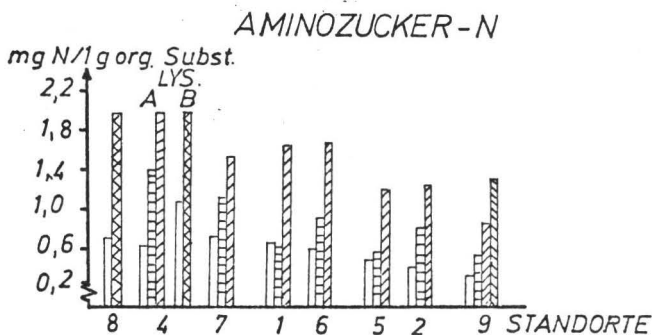
Tab. 20: F-Horizont

"Ammonium"-N	$\bar{x}$	Solling/B1	Hardehausen	Solling/F1	Schloßberg
		2,443	2,142	2,085	1,950
Bramforst	3,104	*	**	**	**
Stöberhai	2,777		*	*	**
Solling/B1	2,443			*	*

Tab. 21: II-Horizont

		Hün- stollen	Stöber- hai	B1 Solling	Schloß- berg	Staufen- berg	Harde- hausen	Solling F1
"Ammonium"-N x	4,579	4,323	3,932	3,077	3,068	3,002	2,607	
Bramforst	5,820	*	*	**	***	***	***	***
Hünstollen	4,579				*	*	*	**
Stöberhai	4,323				*	*	*	*
Solling/B1	3,932							*

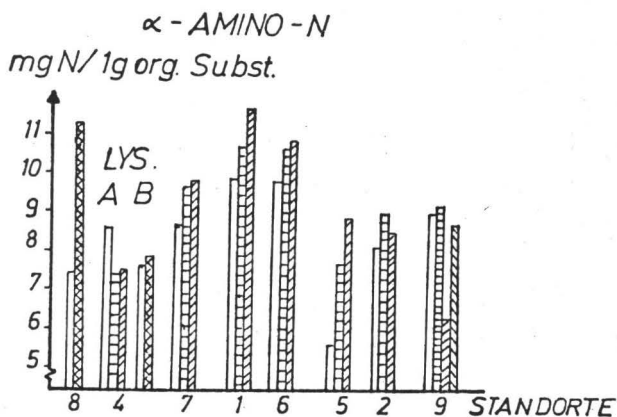
Abb. 17:



Tab. 22: II-Horizont

		Solling B1	Stöber- hai	Bram- forst	Harde- hausen	Solling F1	Schloßberg
Aminozucker-N	$\bar{x}$	1,644	1,638	1,529	1,260	1,255	1,190
Staufenberg	2,058	*	*	**	***	***	***
Hünstollen	1,991	*	*	**	***	***	***
Solling/B1	1,644				*	*	*
Stöberhai	1,638				*	*	*
Bramforst	1,529						*

Abb. 18:



Tab. 23: L-Horizont

α -Amino-N	$\bar{x}$	Solling/F1 8,140	Staufenberg 8,126	Hünstollen 7,401	Schloßberg 5,601
Solling/B1	9,903	*	*	**	***
Stöberhai	9,833	*	*	**	***
Hardehausen	8,887				**
Bramforst	8,701				**
Solling/F1	8,140				**
Staufenberg	8,126				**

Tab. 24: F-Horizont

α -Amino-N	$\bar{x}$	Solling/F1 8,993	Schloßberg 7,809
Solling/B1	10,76	*	**
Stöberhai	10,53		**
Bramforst	9,623		*

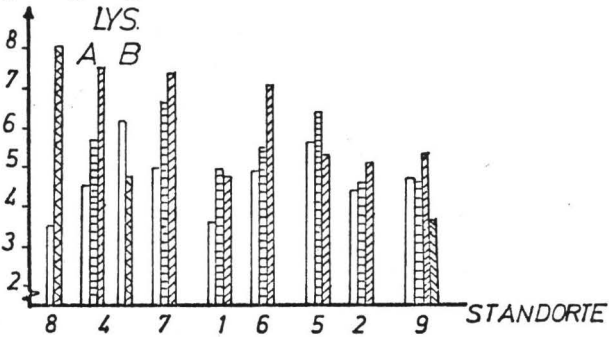
Tab. 25: H-Horizont

α -Amino-N	$\bar{x}$	Bramforst 9,841	Schloßberg 8,892	Harde- hausen 8,819	Solling F1 8,516	Staufen- berg 7,727
Solling/B1	11,52	*	**	**	**	***
Hünstollen	11,17		**	**	**	***
Stöberhai	10,72		*	*	**	**
Bramforst	9,841					**

Abb. 19:

REST-N des HYDROLYSATS

mg N/1g org. Subst.



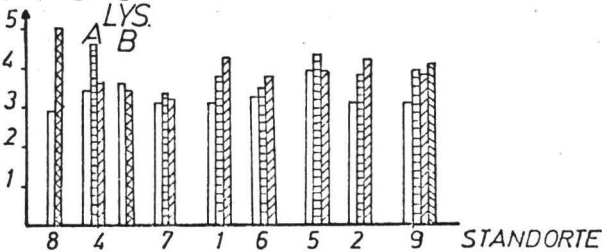
Tab. 26: F-Horizont

Rest-N	$\bar{x}$	Stöberhai 4,996	Solling/B1 4,987	Solling/F1 4,599	Hardehausen 4,587
Bramforst	6,635	*	*	*	*
Schloßberg	6,368	*	*	*	*

Abb. 20:

NICHT HYDROLYSIERBARER N

mg N/1g org. Subst.



Tab. 27: L-Horizont

Nicht hydroly- sierbarer N	$\bar{x}$	Harde- hausen 3,127	Solling/B1 3,116	Bramforst 2,988	Solling/F1 2,972	Mün- stollen 2,892
Schloßberg	3,863	*	*	**	**	**
Staufenberg	3,527					*

Zunächst fällt bei den Buchen- gegenüber den Fichtenstandorten ein unterschiedliches Niveau der Stickstoffgehalte auf. Das gilt insbesondere für die Gehalte an Gesamt-N, Gesamt-N des Hydrolysats und α -Amino-N, sowie in geringerem Maße auch für "Ammonium"-N und Aminosucker-N. Dagegen weist die Fraktion des Rest-N vom Hydrolysat keine interpretierbare Tendenz auf, und die Gehalte an nicht hydrolysierbarem Stickstoff unterscheiden sich - wenigstens in der graphischen Darstellung - nicht sichtbar.

Die höheren Gehalte an Gesamt-N müssen u.a. auf die von vornherein N-reichere Streu der Buche gegenüber der Fichte zurückgeführt werden. In diesen Zusammenhang fügen sich auch die beiden Fraktionen Gesamt-N des Hydrolysats und α -Amino-N, von denen die erste zwischen 70 und 90 % und die zweite 35 bis 45 % vom Gesamtstickstoff ausmacht. Entsprechend lassen sich die beiden Fraktionen "Ammonium"-N und Aminosucker-N interpretieren. Diese recht allgemeine Beschreibung läßt sich folgendermaßen präzisieren:

1. mit zunehmender Tiefe prägen sich Standortsunterschiede stärker aus,
2. die statistisch unterscheidbaren Fraktionen nehmen im gleichen Sinne zu,
3. die im Duncan-Test gefundene Ordnung charakterisiert die Qualität. Sie zeigt mit zunehmender Profiltiefe eine steigende Differenzierung.

baa) Gesamt-N und hydrolysierbarer Gesamt-N

Das Ausmaß der relativen N-Anreicherung steigt mit zunehmendem Zersetzungsgrad. Es entspricht einer Einengung des C/N Fraktionen-Verhältnisses und kann damit als Indikator für die Intensität der entsprechenden Ab- und Umbauprozesse,

also für die mikrobielle Aktivität gebraucht werden. Diese Zunahme weist bei der Gesamtstickstoff-Fraktion für die Buchenstandorte, mit Ausnahme des völlig aus dem Rahmen fallenden Standorts Nr. 4, die höchsten Werte auf. Hier erscheint die Einengung des C/N_t -Verhältnisses durch den Umwandlungsprozeß von F- in H-Material erheblich höher als bei den Fichten-Standorten. Deren Stickstoffanreicherung findet schwerpunktmäßig während der Umformung der Streu in Material der Moderungslage statt. Noch eindeutiger bringt das die vergleichende Abbildung des hydrolysierbaren Gesamt-N zum Ausdruck.

Diese Beobachtung läßt sich folgendermaßen ausdeuten: Die mikrobiellen Ab- und Umbauprozesse, gefördert durch die Zerkleinerungsarbeit einer aktiven Bodenfauna (Zachariae, 1965), muß man für die diskutierten Buchenstandorte höher einschätzen als für die Fichtenstandorte. Eine weitere Zersetzung des Fichtenstreumaterials wird mit abnehmender biologischer Aktivität gehemmt und kommt folgendermaßen zum Ausdruck: In der Reihenfolge vom günstigen Moder (Lfd.Nr. 5) über den Moder (Lfd.Nr. 2) zum Rohhumus (Lfd.Nr. 9) nimmt die relative N-Anreicherung bei der Umwandlung des F-Materials in H-Material ab.

Auffällig ist auch die Verringerung der C/N_t -Quotienten in der Streu von den günstigen zu den ungünstigen Standorten. Diese Feststellung gilt für Buchen- und Fichtenstandorte gleichermaßen. Eine mögliche Erklärung für diese zunächst widersinnig erscheinende Beobachtung ist darin zu sehen, daß die Pflanzenreste inaktiver Standorte aus den oben erwähnten Gründen erheblich länger lagern und morphologisch unverändert erscheinen, obwohl ein substantieller Kohlenstoff-Verlust durch Enzym- oder Autoxidation sowie beginnende mikrobielle Prozesse stattgefunden hat. Das würde einer latenten Umwandlung in Material der Moderungsschicht gleichkommen und auch die Abnahme der N_t -Konzentrationsunterschiede zwischen der Streu und dem F-Material in der gleichen Standortsreihenfolge begründen.

bab) "Ammonium"-N

Wie bei den Fraktionen des Gesamtstickstoffs und des hydrolysierbaren Gesamtstickstoffs werden auch die C/N-Verhältnisse der "Ammonium"-N-Fraktion mit zunehmender Profiltiefe enger. Abweichend von den beiden erstgenannten weisen die N-Gehalte der Streuschichten sämtlicher Standorte ein etwa gleiches Niveau auf. Standörtliche Unterschiede prägen sich erst mit steigendem Zersetzungsgrad aus, d.h. zunehmender Profiltiefe. Diese Erscheinung hat im übrigen für fast alle Fraktionen Gültigkeit und kann durch die varianzanalytische Überprüfung belegt werden (siehe Signifikanztabellen zu den Abb. 14-20).

Rückschlüsse auf die biologische Prozeßfolge lassen sich bei dieser Betrachtungsweise nicht ziehen.

bac) Aminozucker-N

Die Anreicherung des Aminozuckergehaltes findet ihren Schwerpunkt bei sämtlichen Standorten im Material der H-Lage. Dagegen erscheint die relative Zunahme von der Streu zur Moderungsschicht geringfügig. Als Ursprungssubstanzen der Aminozucker zählen die chitinösen Exoskelette der Insekten, Zellwandbestandteile von Bakterien, sowie Chitin der Zellwandsubstanz von Pilzen. Dieses Material wird biologisch nur schwer abgebaut und reichert sich daher in der weitgehend zersetzten Feinsubstanz an.

bad) α -Amino-N

Im Vergleich mit den bisher besprochenen Fraktionen ergeben die Kurvenverläufe des α -Amino-N ein abweichendes Bild. Ihre Zunahme in der organischen Substanz mit steigendem Zersetzungsgrad erscheint sehr viel geringer, besonders in der Humusschicht. Der Unterschied zwischen Buchen- und Fichtenstandorten ist besonders ausgeprägt. Ausnahmen bilden der Mull (Lfd.Nr. 8) und der günstige Fichtenmoder (Lfd.Nr. 5). Auch hier fällt der Standort (Lfd.Nr. 4) völlig aus dem Rahmen. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß u.a. die standörtlichen Verhältnisse das Humusprofil stark geprägt haben und eine Interpretation dieser abweichenden Werte außerordentlich erschweren bzw. völlig verhindern.

Aus diesen Beobachtungen wird deutlich, daß das Ausgangssubstrat, entsprechend den vorgegebenen Umsetzungsbedingungen, differenzierenden Prozessen unterliegt, die mit zunehmender Tiefe im Humusprofil an Deutlichkeit gewinnen.

bb) Bezugsbasis- Gesamt-Stickstoff

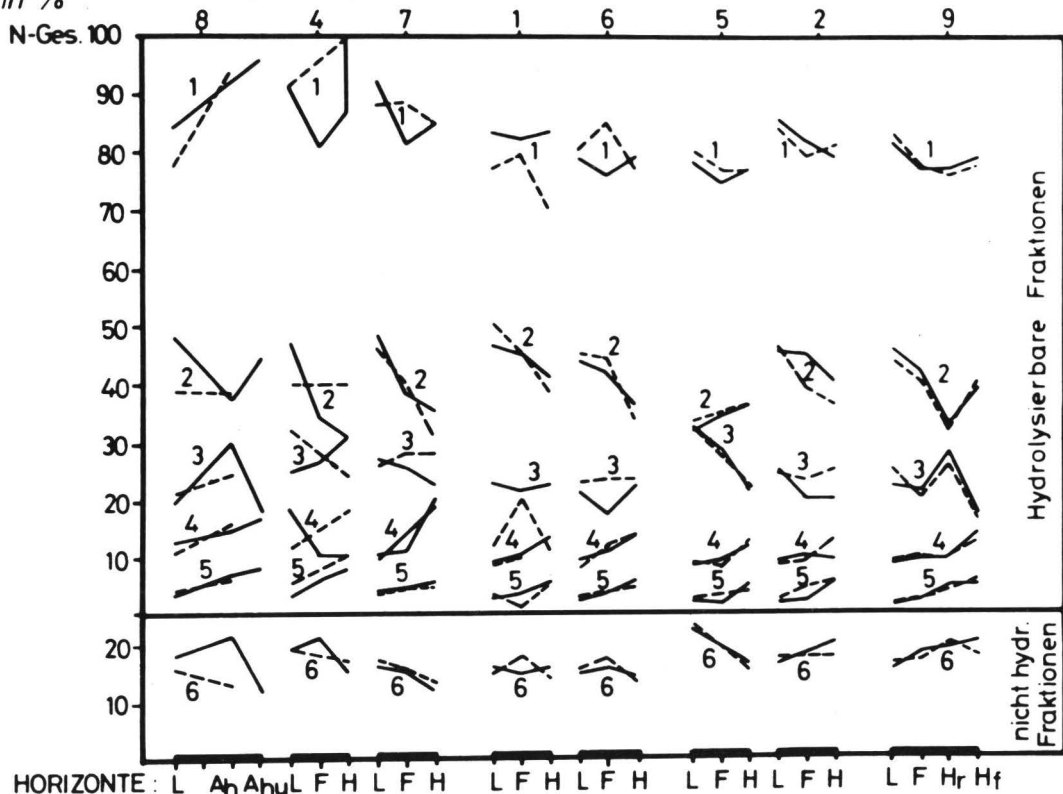
Beim Bezug der N-Fraktionen auf die organische Substanz lassen sich Differenzen in den Stickstoffgehalten für die unterschiedlichen Standorte klar herausarbeiten. Dieses System versagt aber, wenn das $N_{\text{Fraktionen}}$ -Verteilungsmuster innerhalb und zwischen den Profilen zu erfassen ist; denn die Höhe der $N_{\text{Fraktionen}}$ -Gehalte ist an die Höhe der N_t -Gehalte gebunden. Daher wurde für die vergleichende Betrachtung der Stickstoff-Bindungsformen ihr prozentualer Anteil am Gesamt-N (Gesamt-N = 100 %) gewählt. Mit einer solchen Aufschlüsselung sollten Anhaltspunkte für die unterschiedlichen Umsetzungsintensitäten und deren Mechanismen gewonnen werden (Abb. 21).

in % STANDORTE (Lfd. Nr.)

N-Ges. 100

Lysimeter A = —
Lysimeter B = ----

- 1 = hydroly. Ges.-N
2 = α -Amino-N
3 = Rest-N des Hydrolysats
4 = „Ammonium-N“
5 = Hexosamin-N
6 = nichthydrolysierbarer N



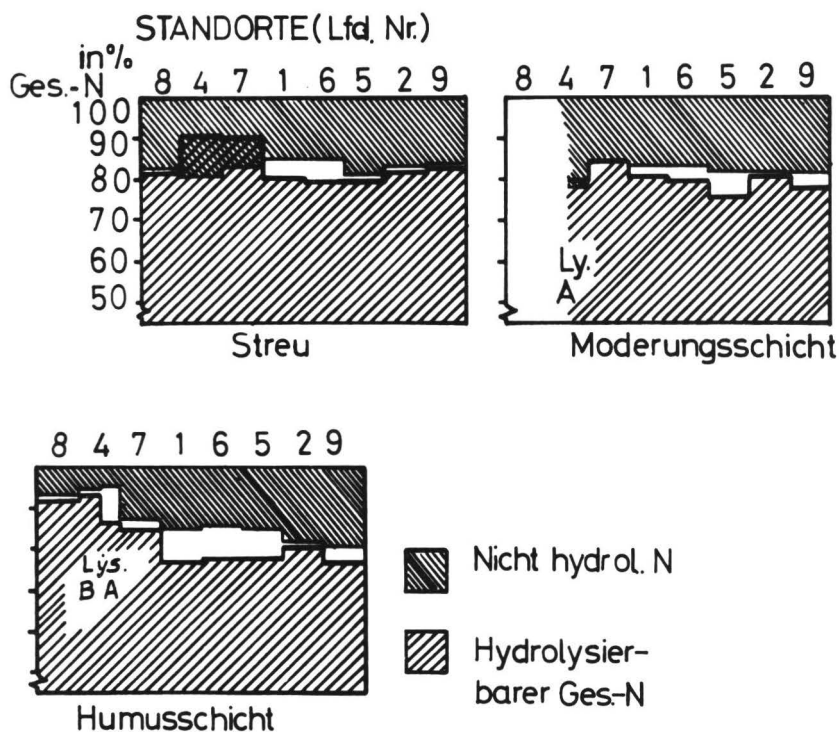
bba) Hydrolysierbarer Gesamt-N

Die Zersetzungsprozesse in der Humusauflage wechseln bekanntlich in einem sehr engräumigen Mosaik (Zachariae, 1965), so daß extrem unterschiedliche Humusformen auf demselben Standort anzutreffen sind. Besonders heterogen scheinen die Probenparallelen der hier diskutierten Buchenstandorte zu sein, deren Unterschiede sich ganz offenkundig in der Fraktion des hydrolysierbaren Gesamt-N manifestieren. Auch hier fallen die Daten des Standorts (Lfd.Nr. 4) völlig heraus.

Trotz dieser Schwierigkeiten kann ein Trend festgestellt werden: 1. Von den günstigen zu den ungünstigen Standorten sinkt der prozentuale Anteil des hydrolysierbaren Gesamt-N am Gesamtstickstoff. 2. Mit zunehmender Tiefe im Humusprofil prägt sich dieser Vorgang stärker aus. Das kommt einer Minderung der leichter angreifbaren N-Formen gleich und schlägt sich in einem entsprechenden Anstieg der Fraktionen des nicht hydrolysierbaren N nieder.

Die beiden Fraktionen müßten sich theoretisch zu 100 % ergänzen; abweichende Werte werden durch Analysenfehler verursacht.

Abb. 22: Beziehungen zwischen den N-Fractionen Hydrolysierbarer Gesamt-N und Nichthydrolysierbarer N;
Abhängigkeit dieser N-Fractionen von der Humusform



bbb) Nicht hydrolysierbarer N

Im Kapitel 4 ef wurde dargelegt, daß eine eindeutige Identifizierung der Fraktion des nicht hydrolysierbaren Stickstoffs bisher nicht gelungen ist. Einleuchtend erscheint jedoch, daß die in der älteren Literatur häufig angetroffene Bezeichnung als "heterocyclisch gebundener Stickstoff" eine unzulässige Vergrößerung darstellt. Nur ein Teil dieser Fraktion darf in einer solchen Bindungsform vermutet werden. Aller Wahrscheinlichkeit nach beinhaltet sie Stoffgruppen, deren Bildungsbedingungen und Chemismus äußerst unterschiedlich sind (Van Dijk, 1971).

Bodenbürtige Bildung nimmt Wittich (1952) bei einer von ihm als "echte Humusstoffe" bezeichneten Gruppe an. Sie entstehen seiner Ansicht nach aus Kopplungsprodukten chinoider Substanzen über N-Brücken in heterocyclischer Bindung, sowie angelagerten Eiweißen bzw. Polypeptiden in basischem Milieu. Actinomyceten, Bakterien und einige Schimmelpilze nennt er als Urheber dieser Stoffgruppen.

In sauren, ungünstigen Humusformen bilden sich weniger dieser "echten Humusstoffe". Jedoch treten die phenolischen Grundkörper des Lignins, das sich unter gehemmten Zersetzungsbedingungen anreichert, nach dem Verlust der anhängenden Methoxylgruppen und C-Seitenketten mit Stickstoff in ähnlicher Form wie oben beschrieben zusammen. Ein solcher, nur unvollständig verlaufender Abbau tritt in der Natur in ungünstigen Humusformen sehr langsam ein. Dagegen wirkt die saure Hydrolyse exakt in dieser Richtung, d.h. es können während dieses Verfahrensganges Huminstoffe synthetisiert werden. Modellversuche (Flaig, 1950; Wittich, 1952; Stegemann, 1963) führten zu entsprechenden Ergebnissen bei der Hydrolyse eines Gemisches von Kohlenwasserstoffen und Aminosäuren: Es entstanden u.a. Furfurol-Aminosäure-Verbindungen, die nicht hydrolysierbar sind und Huminstoffcharakter besitzen.

Für den Ablauf künstlicher Huminstoffbildungen sprechen bei den vorliegenden Untersuchungen folgende Beobachtungen: Bei den Standorten Lfd.Nr. 8B, 4B, 7 und 5 finden sich die höchsten Anteile nicht hydrolysierbaren Stickstoffs in der Streu. Sie nehmen in der Reihenfolge Moderungslage-Humusschicht ab. Zum Teil finden sich die höchsten Werte auch in der Moderungslage. Allein die beiden ärmsten Standorte (Lfd. Nr. 2A und 9) mit minimaler Umwandlung der organischen Substanz weisen einen kontinuierlichen Anstieg auf. Man kann voraussetzen, daß in der Streu und den Moderungslagen die Umsetzungsprozesse in vollem Gange sind, bzw. bei den Standorten (Lfd.Nr. 2 und 9) nur äußerst zögernd ablaufen. Diese beiden Schichten stellen daher reaktive Kohlenwasserstoffe, Eiweißverbindungen, deren Spaltprodukte und andere reaktionsfähige Stickstoffquellen zur Verfügung, die nach den oben skizzierten Modellen unter Bildung künstlicher Huminstoffe zusammenzutreten vermögen.

Dafür spricht im übrigen auch meine Beobachtung, daß bei der Hydrolyse von L- und F-Material, besonders bei Zugabe von Octylalkohol, violett bis schwarz gefärbte Substanzen in den Rückflußführern niedergeschlagen wurden. Es handelt sich hierbei aller Wahrscheinlichkeit nach um Melanine, die auf gleiche Weise entstanden sind.

Man muß also damit rechnen, in der Fraktion des nicht hydrolysierbaren Stickstoffs zusammen mit den bodenbürtigen Huminstoffen Artefacte zu erfassen.

Wittichs Beobachtung der Zunahme von nicht hydrolysierbarem Stickstoff unter verarmten, streugenutzten Böden, bei denen er eine Anreicherung der mikrobiell schwer angreifbaren Huminstoffe annimmt (Wittich, 1960), wäre folgendermaßen zu ergänzen: Die stofflich kaum veränderte organische Substanz, deren C/N-Verhältnisse häufig nur wenig vom Ausgangsmaterial

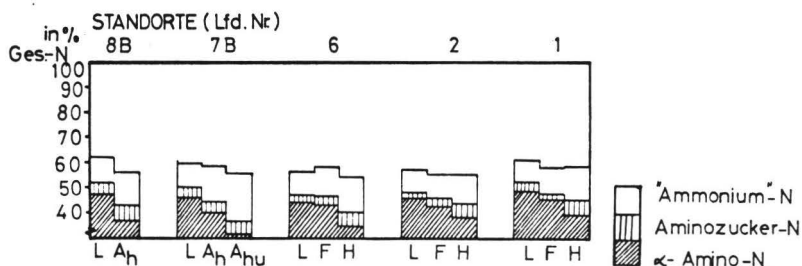
abweichen, ist aufgrund der salzsauren Hydrolyse in der Lage, Verbindungen unterschiedlicher Kohlenwasserstoffe mit den vorhandenen Stickstoffquellen einzugehen. Das kann in Form eines Einbaus als Kern-N oder als Anlagerung von Eiweißen oder Polypeptiden an reaktive Gruppen der Aromate (Phenole, Chinone, Furfurollderivate, Tannine u.ä.) geschehen. So wird ein höherer Gehalt an "echten Huminstoffen" vorge-täuscht.

Wegen dieser verwickelten und quantitativ nicht abzuschät-zenden Vorgänge muß sich eine Interpretation der vorliegenden Untersuchungsergebnisse darauf beschränken, für diese Frak-tion einen Trend zur Zunahme von den biologisch aktiven zu den ungünstigen Standorten zu konstatieren.

bbc) α -Amino-N

Die Fraktion des α -Amino-N zeigt bei diesem Bezugssystem eine strenge Abhängigkeit vom Zersetzungsgrad, entsprechend der Schichtenfolge im Humusprofil. Bei geringen Unregelmäßigkeiten besteht eine charakteristische Tendenz zur Abnahme des α -Amino-N mit zunehmender Tiefe in der Humusdecke. Dagegen zeigen die Anteile des "Ammonium-N" und des Aminosucker-N einen entgegengesetzten Trend. Die Beziehung dieser beiden N-Bindungsformen zur α -Amino-N-Fraktion läßt auf eine Umver-teilung des Stickstoffs während des Zersetzungsprozesses schließen, da ihre Zunahme bei den Standorten Lfd.Nr. 8B, 7B, 6, 2 und 1 die Abnahme der α -Amino-Fraktion weitgehend aus-gleicht.

Abb. 23: Umlagerung des α -Amino-N im Verlauf des Zersetzungsprozesses



Im Verlauf der Humusbildung kann der Stickstoff unterschiedlichen Verlagerungs- bzw. Umverteilungsprozessen unterliegen: Die N-haltigen Inhaltsstoffe der Streu, d.h. überwiegend Eiweiße, werden kontinuierlich bis zum Ammonium-Ion mineralisiert. In dieser Form oder schon während einer früheren Abbaustufe kann Stickstoff

1. in körpereigene Substanz der Mikroorganismen überführt werden,
2. in Form von N-Brücken zur Vernetzung aromatischer Huminstoff-Grundkörper dienen,
3. als Polypeptid bzw. Aminosäure Huminstoffen angelagert werden (freie Aminosäuren treten in Böden nur in äußerst geringen Mengen auf (Paul und Schmidt, 1960, 1961),
4. als NH_4^+ oder bei weiterem Umbau in oxidierte Form als NO_3 dem System mit der Bodenlösung entzogen werden,
5. in organischer Bindung an wasserlösliche Huminsäuren oder deren Vorstufen mit der Bodenlösung ausgewaschen werden.

Wie unter Punkt 1 angeführt, können also wiederum Proteine entstehen, in verstärktem Maße jedoch auch Aminosucker als Bestandteile der Zellwandsubstanz von Bakterien, Pilzen und der Exoskelette von Arthropoden (Schlegel, 1969).

c) Einfluß der Stickstoff-Mineralisation auf die
Stickstoff-Bindungsformen

Es bleibt zu prüfen, ob der Mineralisationsprozeß eine spürbare Veränderung im Verteilungsmuster der N-Formen verursacht hat. Auf diese Weise können weitere Anhaltspunkte von der Mineralisationsgeschwindigkeit der unterschiedlichen organischen Stickstoff-Formen gewonnen werden. Auf der gleichen Bezugsbasis wie oben (prozentualer Anteil der N-Fraktion am Gesamt-N) wurden die Verteilungsmuster der N-Formen vor Beginn des Mineralisationsversuchs mit denen nach Beendigung des Versuchs verglichen (Abb. 24, 25).

ca) Hydrolysierbarer Gesamt-N

Die Fraktion des hydrolysierbaren Gesamtstickstoffs charakterisiert ja vermutlich die Gesamtheit leicht angreifbarer N-Quellen. Sie läßt nach Beendigung der Mineralisationsphase eine eindeutige relative Zunahme lediglich im A_h -Horizont des Mull (Lfd.Nr. 8), in den Proben des in morphologischer Hinsicht sehr ähnlichen mullartigen Moder (Lfd.Nr. 4B) und des Rohhumus (Lfd.Nr. 9) erkennen.

Sämtliche übrigen Standorte weisen zu diesem Zeitpunkt geringere Anteile auf. Das gilt insbesondere für die Moderungs- und Humuslagen und mit Einschränkungen bei den Modern auch für die Streu.

Im wesentlichen entspricht das der Erwartung, da zunächst mit einer Mineralisation der mikrobiell leicht zugänglichen, also der hydrolysierbaren Stickstoff-Formen zu rechnen ist. Daß die Anteile des hydrolysierbaren Gesamt-N durch die Mineralisation bevorzugt in den Moderungs- und Humusschichten abnehmen, läßt sich auf die fortgeschrittene Aufarbeitung

Abb. 24:

STANDORTE (Lfd.Nr.) BUCHE

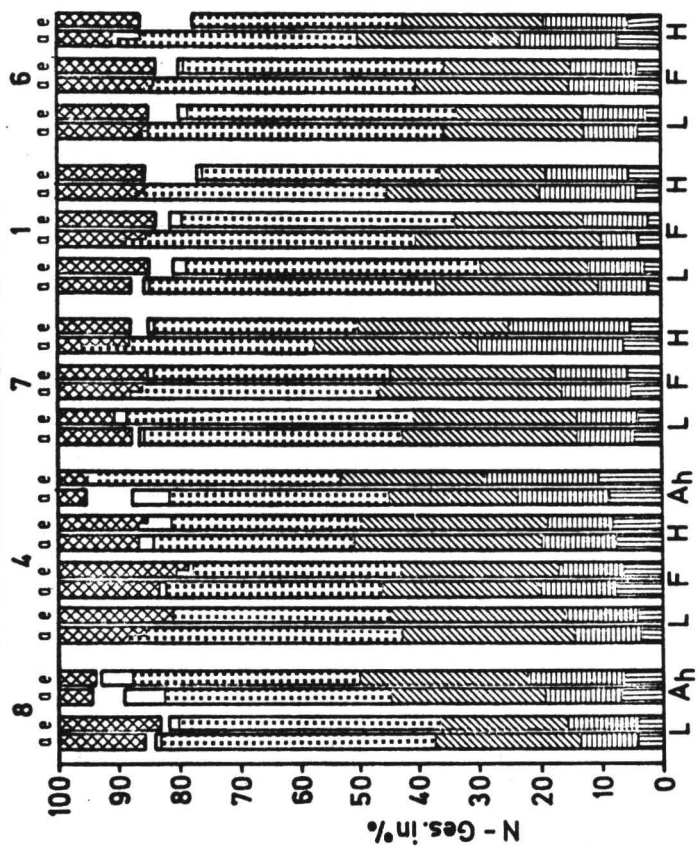
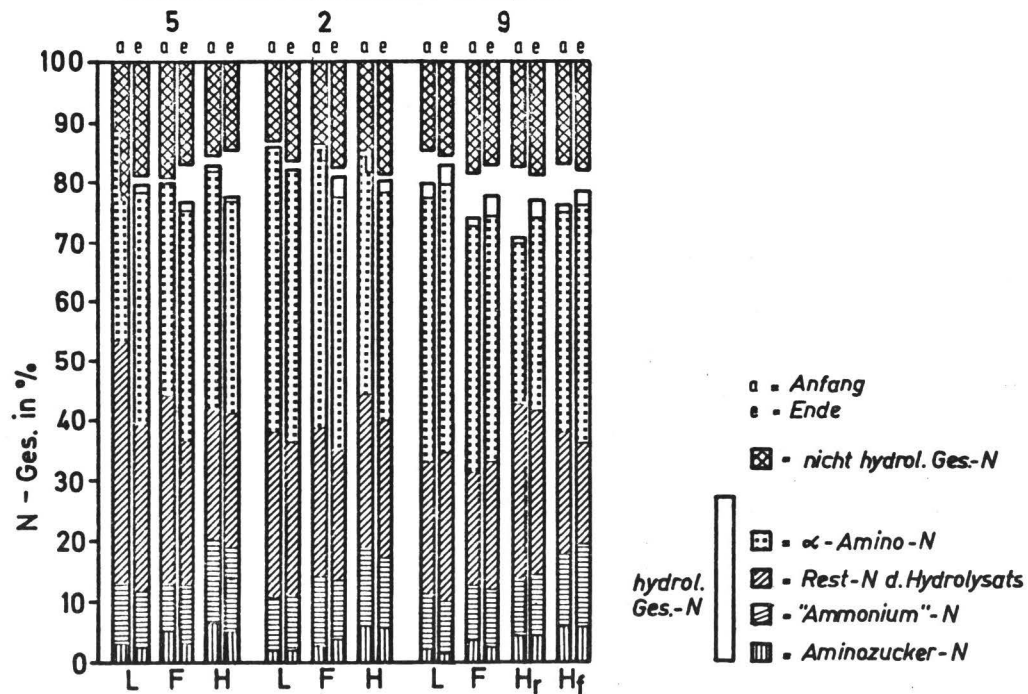


Abb. 25:

STANDORTE (Lfd.Nr.) FICHTE



dieser Lagen durch Bodentiere und Mikroorganismen zurückführen (Zachariae, 1965). Abweichend von den natürlichen Bedingungen war die Bodenfauna in den Lysimetern weitgehend ausgeschaltet und konnte daher keinen Beitrag zur Streuzersetzung leisten, wie sich an den morphologisch kaum veränderten Blättern dieser obersten Schicht bei Versuchsende zeigte. Darüberhinaus kann in den tieferen Lagen die Mikroflora, vor Austrocknung weitgehend geschützt, bevorzugt angreifen und sich die Vorarbeit der Bodenfauna zunutze machen.

Die bei Versuchsende höheren Anteile an hydrolysierbarem Gesamt-N im Mull und Rohhumus sind vermutlich auf die günstigen klimatischen Bedingungen im Gewächshaus zurückzuführen, unter denen die Mikroorganismenpopulation zugenommen und/oder ihre Aktivität erhöht hat. So bedingt möglicherweise der Zuwachs an Mikrobenmasse die höheren Anteile.

cb) Nicht hydrolysierbarer N

Für die Fraktion des nicht hydrolysierbaren Stickstoffs sind derartig eindeutige Aussagen auf die Streuschichten begrenzt. Ausnahmslos erfolgte eine relative Anreicherung im Verlauf der Mineralisationsphase. Diese Tatsache steht in Einklang mit Wittichs Beobachtung, daß in lange streugenutzten Böden eine Anreicherung des nicht hydrolysierbaren Stickstoffs zu beobachten ist (Wittich, 1960).

cc) α -Amino-N, "Ammonium"-N

Betrachten wir die beiden Bindungsformen gemeinsam, so besteht eine auffällige Übereinstimmung mit der Fraktion des hydrolysierbaren Gesamt-N.

Die relative Zunahme des hydrolysierbaren Gesamt-N findet ihre Entsprechung in einer Erhöhung der "Ammonium"-N-Anteile, nicht dagegen im α -Amino-N, der auf gleichem Niveau bleibt.

Als zweite Ausnahme weist der Rohhumus (Lfd.Nr. 9) eine Zunahme an hydrolysierbarem Gesamt-N im Verlauf der Mineralisationsphase auf. Auch in diesem Falle entspricht dem eine leicht hydrolysierbare N-Fraktion. Im Gegensatz zum Mull findet die Anreicherung in der α -Amino-Fraktion statt, während die "Ammonium"-N-Anteile sich nicht unterscheiden. Es bleibt zu prüfen, ob in Mullprofilen ein höherer Gehalt an Amiden oder Hydroxyaminosäuren vorliegt, die nach ihrer Desaminierung gleichfalls in dieser Fraktion nachgewiesen werden.

Die F- und H-Lagen der mullartigen Moder und Moder bieten ein nahezu einheitliches Bild; desgleichen die Streuschichten der ungünstigen Standorte (Lfd.Nr. 6, 5A, 2). Ihre α -Amino-N-Anteile nehmen im Verlauf der Versuchsperiode ab.

Entsprechend verhalten sich die "Ammonium"-N-Anteile der Humusschichten, während Streu- und Moderungslagen beim Vergleich beider Zeitpunkte zum überwiegenden Teil keine Unterschiede aufweisen.

cd) Aminozucker-N

Die Aminozucker gelten als biologisch schwer angreifbar. Darauf mag zurückzuführen sein, daß die Versuchszeit keinen merklichen Einfluß auf Anteilsänderungen in den Streu- und Moderungsschichten ausüben konnte. Dagegen verhält sich die Humuslage völlig unübersichtlich und gestattet keine Interpretation.

7 Diskussion

Die zusammenfassende Verknüpfung aller Teilaspekte liefert ein überschaubares Bild von der Veränderung der Stickstoff-Formen und der dafür verantwortlichen Vorgänge bei der N-Mineralisation.

- Die Fraktion des hydrolysierbaren Gesamt-N steht stellvertretend für die Summe der mikrobiell leicht zugänglichen Stickstoff-Formen. Es sind dies besonders die Fraktionen des α -Amino-N und des "Ammonium"-N (Kap. 6ca, cc, cd). Außerdem enthält sie den in Aminosucker eingebauten Stickstoff und schließlich die Fraktion des Rest-N des Hydrolyсата, die für eine Interpretation allerdings keine Grundlage bot (Kap. 6baa).
- Der in der Streu hauptsächlich an Eiweiße gebundene Stickstoff unterliegt im Verlauf des Zersetzungsprozesses einer Umverteilung, wie die relative Abnahme des α -Amino-Anteils am N_t mit zunehmender Profiltiefe anzeigt (Kap. 6bbc).
- Dafür entstehen neben Protein-Neubildungen vermehrt die in der Fraktion des "Ammonium"-N erfaßten N-Formen und Aminosucker (Kap. 6bbc, bbd).

Die Fraktionen des α -Amino-N und des "Ammonium"-N durchlaufen nun offensichtlich bevorzugt mehrfach diesen Zyklus. Da die Inkorporierung des freigewordenen Stickstoffs jedoch nicht vollständig verläuft, gelangt ein Teil in die Bodenlösung und wird entweder von höheren Pflanzen aufgenommen oder dem System mit dem Sickerwasser entzogen.

Für die mikrobiell leicht zugänglichen Stickstoff-Formen ergibt sich also weit häufiger die Möglichkeit, während des Umlaufes aus dem System entfernt zu werden. Je vielschichtiger

und aktiver das standortspezifische Mikroorganismenspektrum ist, desto rascher wird dieser Zyklus durchlaufen; desto höher muß auch die Mineralisationsrate ausfallen.

- Die Aminosucker-Fraktion zeigt nach Beendigung der Mineralisationsphase keine nennenswerten Veränderungen (Kap. 6cd). Diese Beobachtung steht in Einklang mit Vermutungen, denen zufolge die Aminosucker zu den schwerer zersetzbaren Stickstoff-Formen zählen.

Zugleich mit diesem Prozeß kann ein Teil des Stickstoffs in reaktive Gruppen widerstandsfähiger C-Körper, meist aromatischer Natur, eingebaut oder ihnen angelagert werden.

- Es entstehen "echte Huminstoffe", wenn in leicht basischem Milieu diese meist chinoiden oder phenolischen Grundstrukturen polymerisieren, durch Calcium verknüpft werden und Komplexe mit Tonkolloiden bilden (Kap. 6bbb).

Dieser Prozeß charakterisiert Standorte, deren klimatische Bedingungen für Bodenfauna und Mikroflora günstig sind und die mit Nährstoffen genügend ausgestattet sind (Standorte Lfd.Nr. 8, 4, 7).

- Bleibt die Streu weitgehend unverändert, so kann eine Stickstoffanlagerung bzw. dessen Einbau nur in dem Maße fortschreiten, wie reaktionsfähige Bindungen frei werden. Es wurde darauf hingewiesen, daß eine derartige Reaktion höchstwahrscheinlich durch die HCl-Hydrolyse herbeigeführt wird und zu Verfälschungen der Ergebnisse beiträgt.

In beiden Fällen handelt es sich um weitgehend stabile Verbindungen (Wittich, 1952). Sie werden durch die Fraktion des nicht hydrolysierbaren Stickstoffs charakterisiert.

Die Ab-, Um- und Aufbauprozesse haben sich in den Lysimetern weitgehend in der Moderungs- und Humuslage abgespielt. Lediglich die Fraktion des nicht hydrolysierbaren N zeigte in der Streu, und nur hier, eine relative N-Zunahme im Verlauf der Mineralisationsphase.

Dieses Schema gilt für die Moder der Buchen- und Fichten-Standorte (Lfd.Nr. 1, 6, 5, 2), sowie die mullartigen Moder (Lfd.Nr. 7, 4A). Die extremen Humusformen, und zwar sowohl Mull (Lfd.Nr. 8) und seine vergleichbare Variante (Lfd.Nr. 4B) als auch der inaktive Rohhumus weichen von dieser Darstellung ab. Auf die klimatisch günstigen Bedingungen im Gewächshaus reagiert der Rohhumus mit einer Zunahme der Aminosäure-Fraktion (das entspricht wahrscheinlich einer Erhöhung der Mikroorganismen-Population) in sämtlichen Schichten der Humusdecke. Dagegen erhöht sich im Mull (Lfd.Nr. 8) der Stickstoff-Anteil in der "Ammonium"-N-Fraktion (Kap. 600).

Da die Bodenfauna weitgehend ausgeschaltet war und die obere Streuschicht nicht mehr, wie am Standort, durch den Laubfall im Herbst bedeckt wurde, trocknete sie relativ stark aus. Unter natürlichen Bedingungen muß daher in dieser Zone ein erheblich **stärkerer** Umsatz angenommen werden.

- Einen wichtigen Hinweis auf die biologische Aktivität gibt die morphologische Ausprägung einer Humusform (Kap. 6a), d.h. die Anhäufung an organischer Substanz, ihr Zersetzungsgrad und das Maß der Einarbeitung in den Mineralboden. In den Tabellen Nr. 28-34 sind die akkumulierten Mengen an Stickstoff der interessierenden Bindungsformen und an Kohlenstoff dargestellt.

Im Mull, aber auch im Rohhumus sind die N-Vorräte besonders hoch. Ihr Beitrag zur Mineralisation ist jedoch nicht vergleichbar.

Tab. 28

C-Vorräte (in kg/ha)

Standorte									
Horizont	8	4	7	1	6	5	2	9	
L	2 242	3 321	3 268	4 554	5 188	1 779	4 480	3 634	
F		(7 931)	5 407	8 500	7 236	13 664	13 246	21 612	
H		23 156	11 059	9 864	13 855	8 587	11 251	46 235	
A _h	54 507								
	56 749	34 408	19 674	22 918	26 279	24 030	28 977	71 481	

Tab. 29

N-Vorräte (in kg/ha)

Standorte									
Horizont	8	4	7	1	6	5	2	9	
L	66	105	99	162	197	51	139	124	
F		(296)	229	344	303	528	486	822	
H		548	569	495	736	358	421	1 638	
A _h	4 236								
	4 302	949	897	1 001	1 236	937	1 328	2 584	

Tab. 30

α-Amino-N (in kg/ha)

Standorte									
Horizont	8	4	7	1	6	5	2	9	
L	29	48	47	78	88	17	64	56	
F		(102)	90	156	132	184	210	336	
H		208	196	196	256	131	165	586	
A _h	1 104								
	1 133	438	333	430	476	332	439	978	

Tab. 31

"Ammonium"-N (in kg/ha)

Standorte									
Horizont	8	4	7	1	6	5	2	9	
L	8	12	10	25	18	5	13	11	
F		(31)	16	36	35	46	48	81	
H		136	114	67	103	45	46	187	
A _h	444								
	452	179	140	128	156	96	107	279	

Tab. 32 Aminosucker-N (in kg/ha)

Horizont	Standorte						
	8	4	7	1	6	5	2
L	3	4	4	5	5	1	3
F		(19)	11	8	12	13	16
H		85	31	28	39	18	24
A _h	189						
	192	108	46	41	56	32	43
							103

Tab. 33 Hydrolysierbarer Gesamt-N (in kg/ha)

Horizont	Standorte						
	8	4	7	1	6	5	2
L	54	100	89	132	158	24	119
F		(238)	194	280	245	401	395
H		805	484	376	575	276	337
A _h	2 611						
	2 665	1 143	767	788	978	701	851
							2 566

Tab. 34 Nicht hydrolysierbarer N (in kg/ha)

Horizont	Standorte						
	8	4	7	1	6	5	2
L	11	20	17	25	30	12	23
F		(63)	36	57	50	102	87
H		131	70	73	102	57	81
A _h	374						
	385	214	123	155	182	171	191
							484

In den günstigen Humusformen bewirkt eine leistungsfähige bodenbiologische Tätigkeit, daß die organische Substanz umgebaut und in den Mineralboden (A_h) eingearbeitet wird. In Form "echter Humusstoffe" steht den Pflanzen eine langsam und stetig fließende N-Quelle zur Verfügung, da in diesen Proben auch die mikrobiell schwer abbaubaren Huminstoffe allmählich mineralisiert werden können.

In ungünstigen Humusformen wie Rohhumus und ihm nahestehenden Modern ist die biologische Leistung sehr gering. Eine Einmischung der organischen Substanz in den Mineralboden findet nicht statt. Der A_h -Horizont ist, wenn überhaupt vorhanden, nur sehr geringmächtig und durch Einwaschung wasserlöslicher Huminsäuren entstanden. Die N-Vorräte, auch in mikrobiell leicht zugänglicher Bindungsform, werden nur äußerst zögernd freigesetzt und stehen den höheren Pflanzen daher in sehr begrenztem Maße zur Verfügung.

- Eine Bestätigung für die geschilderten Prozesse bieten die relativen Mineralisationsquoten (in % vom Gesamt-N-Vorrat), die in Annäherung auch als Mineralisationsraten betrachtet werden können.

Tab. 35

Standorte Nr.	N_{min} in kg/ha	N_{min} in % vom Vorrat	Baumart
8 Mull	198	10,3	Buche
	245	6,5	
4 mull- artiger	113	12,2	
	125	10,2	
7 Moder	136	11,2	
	97	16,5	
1 Moder	103	10,4	
	88	8,6	
6 Moder	80	6,8	Fichte
	62	4,8	
5 Moder	87	8,9	
	87	9,7	
2 Moder	70	5,0	
	50	7,3	
9 Rohhumus	83	3,3	
	82	3,3	

Die höchste Mineralisationsquote findet sich nicht im Mull, sondern in den mullartigen Modern. Dabei ist bei den Proben der mullartigen Moder eine Überbewertung nicht ausgeschlossen. Bei ihnen ging nicht der gesamte untere Teil des A_h -Horizonts in die Rechnung ein, so daß den oberen, aktiven Profiltteilen zuviel Gewicht zukommt. Die günstigen Moder sind mit dem Mull durchaus vergleichbar. Der Rohhumus steht erwartungsgemäß an letzter Stelle.

- Im Mull ist die Akkumulation der "echten Humusstoffe" am höchsten.
- Im Rohhumus ist die mikrobielle Leistung am geringsten.
- In den mullartigen Modern und günstigen Modern findet sich dagegen F-Material, das unter geeigneten Bedingungen einen beschleunigten Abbau erfährt.

Wenn im Mull (Lfd.Nr. 8) dennoch die höchste N_{min} -Menge gefunden wurde, so liegt das nicht an der hohen Mineralisationsrate, sondern an der gespeicherten Stickstoffmenge im A_h -Horizont.

- Beim Bezug der N-Fractionen auf die organische Substanz heben sich die unterschiedlich hohen Stickstoff-Gehalte der Buchen- gegenüber den Fichtenstandorten besonders deutlich ab.

Darüberhinaus erlauben die mit zunehmender Profiltiefe geringer werdenden C/N-Quotienten eine Einschätzung der C-Mineralisationsraten und damit indirekt der mikrobiellen Aktivität.

- Die C/N-Quotienten von Buchen- und Fichtenstreu der untersuchten Standorte liegen in der gleichen Größenordnung (Kap. 6ba). Mit zunehmender Profiltiefe tritt eine erhebliche Differenzierung ein. Die Endoxydation des Kohlenstoffs (sichtbar an der Einengung der C/N-Verhältnisse) erreicht bei den Buchenstandorten erheblich höhere Raten.

Stellt der N-Gehalt der Streu den "Treibstoff" für die biologische Aktivität dar, so scheint auch die Struktur der Kohlenstoff-Quellen von äußerster Wichtigkeit. Einerseits dienen sie dem Energiegewinn (Schlegel, 1969) der Mikroorganismen, andererseits können bestimmte C-Körper als pflanzliche Inhaltsstoffe Hemmwirkungen auf Mikroben ausüben (Schlegel, 1969; Alcubilla, 1971).

Nadeln und Rinde der Fichte enthalten erhebliche Mengen von Phenolglucosiden, flavonoiden Verbindungen, Lignanen, Gerbstoffen und Terpenen (Hegenauer, 1962). Allein die Gerbstoffe des Catechin- und Taxifolin-Typs machen im Durchschnitt 12 % (bezogen auf Trockenmasse) in der Rinde aus, in den Nadeln sind die Gehalte etwas geringer.

Das frische Material enthält vorwiegend niedrigmolekulare, glycosidische, gerbstoffartige Verbindungen, die vollständig wasserlöslich sind. Sie zeigen sich gegen Oxidation sehr empfindlich und setzen sich durch Säuren und oxidierende Enzyme zu phlobaphenartigen Massen um (Hegenauer, 1962).

Besonders in wasserlöslichem Zustand und nach ersten Oxidationsschritten fand Alcubilla ausgeprägte Hemmwirkungen auf *Phomes annosus* (Alcubilla, 1971). Mit fortschreitender Oxidation und Polymerisation klang diese Wirkung ab. Entsprechende Reaktionen konnten auch für Lignane und Terpene nachgewiesen werden.

Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß diese Wachstumsbeeinflussungen allgemeiner Natur sind, zumal die Hemmwirkung von Phenolen auf Mikroorganismen allgemein anerkannt wird (Schlegel, 1969; Scheffer und Ulrich, 1960).

Es bleibt zu prüfen, ob die langsame Zersetzung der Fichtenstreu wenigstens teilweise auf den Einfluß dieser Inhaltsstoffe zurückzuführen ist. So wäre es erklärlich, daß bei

sonst gleichen standörtlichen Bedingungen die Fichtenparzelle (Lfd.Nr. 2) des Solling-Versuchsgliedes eine erheblich mächtigere organische Auflage akkumuliert hat als die Buchenparzelle (Lfd.Nr. 1).

Zusammenfassend läßt sich der Schluß ziehen, daß die an der N-Mineralisation hauptsächlich beteiligten Stickstoff-Formen die Proteine und deren Bruchstücke sind, sowie die N-Formen, die in der "Ammonium"-Fraktion zusammengefaßt werden.

Ein erheblich geringerer Teil wird aus den Aminosuktern freigesetzt, und bei den aktiven Humusformen scheinen auch die in der nicht hydrolysierbaren Bindungsform vorliegenden N-Vorräte angegriffen zu werden.

Der Hauptbereich der N-Mineralisation kann in der Moderungslage und - wenigstens in den Lysimetern - in der Humusschicht angenommen werden. Es sind dies die Orte der intensivsten tierischen Tätigkeit. Schutz vor ungünstigen Temperatureinwirkungen und Austrocknung sowie eine durch Tierfraß vergrößerte Oberfläche der organischen Substanz begünstigen die weitere Ausnutzung des Materials durch Mikroorganismen. Deren Tätigkeit induziert wiederum eine verstärkte Aufnahme durch die Bodenfauna (Zachariae, 1965). So läuft ein Zyklus an, an dessen Ende zum einen die vollständige Oxidation der Kohlenstoff-Körper und die Freisetzung der NH_2 -Gruppen steht, zum anderen relativ stabile Stoffe angereichert werden. In günstigen Humusformen sind dies die hochpolymeren, an Tonteilchen gebundenen Huminstoffe, in ungünstigen Humusformen, in denen der Kreislauf der C- und N-Verarbeitung nur unvollständig und sehr langsam abläuft, Anhäufungen wenig veränderter Rotteprodukte.

8 Zusammenfassung

- In den vorliegenden Untersuchungen werden die Stickstoff-Mineralisierung und Stickstoff-Fraktionierung unterschiedlicher Wald-Humusformen behandelt.
- Problematik und Zielstellung werden erläutert. Es werden Zusammenhänge zwischen bodenbiologischen Prozessen und Morphologie der Humusformen hergestellt.
- Darauf folgt die Besprechung der Standorte mit einer zusammenfassenden tabellarischen Übersicht der wichtigsten chemischen Ausgangsdaten.
- Im methodischen Teil werden zunächst die möglichen Verfahren zur Messung der N-Mineralisation diskutiert und die Wahl des eigenen Verfahrens begründet, nämlich die Unterdruck-Lysimeter-Technik. Bau und Betrieb der Anlage werden beschrieben.
- Der analytisch-methodische Teil widmet sich einer Beschreibung und Prüfung automatischer Methoden zur Bestimmung des Nitrats, des Ammoniums und des Gesamt-N, sowie zweier Methoden-Varianten zur Erfassung der organischen Bindungsformen.
- Es folgt die Beschreibung der N-Mineralisationsgänge während der Untersuchungsperiode und eine Gliederung der Humusformen aufgrund ihres unterschiedlichen Nitrifizierungsvermögens. Demnach wird die Einteilung in Mull, Moder, Rohhumus beibehalten.
- Die organischen N-Bindungsformen werden unter Zuhilfenahme unterschiedlicher Bezugssysteme diskutiert. Liefert der Bezug auf die organische Substanz vornehmlich ein Bild von den unterschiedlich hohen N-Fraktionen-Gehalten der Buchen- und Fichtenstandorte, so ergibt ein Bezug der N-Fraktionen auf den Gesamt-N ($N_t = 100\%$) eine Übersicht der Verteilungsmuster der Stickstoff-Formen.
- Die N-Formen-Verteilung vor Beginn des Mineralisationsversuchs wird mit der nach Versuchsende verglichen.
- Eine abschließende Verknüpfung aller Teilergebnisse bezieht die in den Humusformen gespeicherten N-Fraktionen-Mengen in die Betrachtung mit ein.

Literaturverzeichnis

- Alcubilla, M. u.a., 1971: Beziehungen zwischen dem Ernährungszustand der Fichte (*Picea abies* Karst), ihrem Kernfäulebefall und der Pilzhemmwirkung ihres Basts. European Journal of Forest Pathology 1, 100-114
- Babel, U., 1970: Gliederung und Beschreibung des Humusprofils in mitteleuropäischen Wäldern. Mitteilgn. Dtsch. Bodenkdl. Gesellsch. 10, 289-293
- Balks, R. und Reekers, I., 1955: Bestimmung des Nitrat- und Ammoniakstickstoffs im Boden. Ldw.Forschg.8:7-13
- Bloomfield, R.A., 1965: Spectrophotometric Determination of Guyon, J.C. Using Rhenium and α -Furildioxime Nitrate Ion Murmann Analyt. Chemistry 37: 248-252
- Bremner, J.M., 1965: Methods of Soils Analysis Agronomy No. 2: 1181-1181
- Bremner, J.M., 1967: Soil-Biochemistry I: 19-66 McLaren, A.D. und Peterson, G.H.
- Bremner, J.M. and Shaw, K., 1954: Studies on the Estimation and Decomposition of Aminosugars in Soils J.Agr.Sci.44: 152-159
- van Dijk, H., 1971: Colloid Chemical Properties of Humic Matter. Soil Biochemistry Vol 2: 16-35
- Ehrhardt, F., 1959: Untersuchungen über den Einfluß des Klimas auf die Stickstoffnachlieferung von Waldhumus in verschiedenen Höhenlagen der Tiroler Alpen Diss. der Staatswissensch.Fak., Univ. München
- Fiedler, H.J., 1965: Die Untersuchung der Böden, Bd. 2 Verl. Theodor Steinkopf: 40-41
- Flaig, W., 1950: Zur Kenntnis der Huminsäuren I. Mitteilung: Zur chemischen Konstitution der Huminsäuren Pflanzenern., Düngung, Bodenkunde 51: 193-212

- Fleige, H., 1970: Fraktionierungs-Methoden des Bodenstickstoffs und ihre Anwendung auf die Erfassung der N-Metabolik und N-Bilanz in einer Acker-Para-brauerde. Diss.d.Ldw.Fak., Univ. Göttingen
- Förster, 1955: Handbuch der Landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethodik (Methodenbuch)
Radebeul und Berlin: 66
- Hegenauer, R., 1962: Chemotaxonomie der Pflanzen (Pinaceae),
Bd. I: 374 ff; Birkhäuser-Verl.
- Holz, F., 1969: Bestimmung von Cu in Pflanzenaschen.
Ldw. Forschg., 22: 70-76
- Holz, F. und Kremers, 1970: Automatische Bestimmung von Nitrat
in Pflanzensubstanz. Ldw.Forschg., 23: 23-35
- Holz, F., 1971: Die automatische Bestimmung des Stickstoffs
als Indophenolgrün in Böden und Pflanzen.
Ldw.Forschg. . 24: 177-191
- Holz, F., 1972: Bestimmung von Cu in Böden
Ldw. Forschg. 25: 166-172
- Jansson, S.L., Hallam, M.J. and Bartholomew, W.V., 1955:
Preferential utilisatiation of ammonium over
nitrate by micro-organisms in the decomposition
of oat straw. Plant and Soil 6: 382
- Jansson, S.L., 1958: Tracer studies of nitrogen transformation
in soil with special attention to mineralisation/
immobilization. Kungl.Lautbr.Ann.24: 101
- Kaiser, R. und Gottschalk, G., 1972: Elementare Tests zur
Beurteilung von Meßdaten.
BI-Hochschultaschenbücher, Bd. 774: 37
- Lewis, D.G., 1961: Determination of inorganic nitrogen in soil
J.Sci.Food Agr. 12: 735-742
- Paul, E.A. und Schmidt, E.L., 1960: Extraction of free Amino
Acids from soil. Soil Sci.Soc.Am.Proc.24: 195-198

- Paul, E.A. und Schmidt, E.L., 1961: Formation of free Amino Acids in Rhizosphere and Nonrhizosphere Soil
Soil Sci.Soc.Am.Proc.25: 359-362
- Rubner, K., 1960: Die pflanzengeographischen Grundlagen des Waldes. Neumann-Verl., Radebeul u. Berlin, S. 204 ff.
- Runge, M., 1964: Untersuchungen über die Mineralstickstoffproduktion in den Böden. Diss.d.Math.-Nat.Fak. Univ. Hamburg; dito Flora (1965): 353
- Runge, M., 1971: Investigations of the Content and the Production of Mineral Nitrogen in Soils. Ecological Studies. Analysis and Synthesis. Vol. 2: 191-202. Springer-Verl.
- Scheffer, F. und Schachtschabel, 1966: Lehrbuch der Bodenkunde Ferdinand Enke-Verl., Stuttgart, 6. Auflage: 287
- Scheffer, F. und Ulrich, B., 1960: Humus und Humusdüngung. Ferdinand Enke-Verl., Stuttgart
- Schlegel, H.G., 1969: Allgemeine Mikrobiologie Georg Thieme Verl.: 25, 312
- Sowden, S.J., 1958: Canadian J.Soil.Sci.Bd.38: 147
- Stegemann, H. und Loeschke, V., 1963: Gewinnung pflanzlicher Proteine und Viren durch Drucktau-Verfahren und Gel-Filtration. Zeitschrift für Naturforschung 18, Heft 3: 195-198
- Stevenson, F.J., 1954: Ion Exchange Chromatography of the Amino Acids in Soil Hydrolysates
Soil Sci.Soc.Am.Proc. 18: 373-376
- Stevenson, F.J., 1956a: Isolation and Identification of some Amino Compounds in Soils
Soil Sci. Soc. Am. Proc. 20: 201-204
- Stevenson, F.J., 1956b: Effect of some long-time Rotations on the Amino Acid Composition of the Soil
ebenda: 204-208

- Wittich, W., 1952: Der heutige Stand unseres Wissens vom Humus und neue Wege zur Lösung des Rohhumusproblems im Walde. Schriftenreihe der Forstl.Fak.Univ.Gött., 4
- Wittich, W., 1960: Düngung humusverarmter Waldböden
7th International Congress of Soil Science
Madison Wiscon. USA 1960 IV 49
- Zachariae, G., 1965: Spuren tierischer Tätigkeit im Boden des Buchenwaldes. Forstwissenschaftl. Forschungen (Beihefte zum Forstwissenschaftl. Centralblatt) 20
- Zöttl, H., 1958: Die Bestimmung der Stickstoffmineralisation in Waldhumus durch den Brutversuch
Pflanzenernährg., Düngg., Bodenkde., 81: 35-50
- Zöttl., H., 1960a: Methodische Untersuchungen zur Bestimmung der Mineralstickstoffnachlieferung des Waldbodens
Forstwissenschaftl. Centralblatt, 79: 72
- Zöttl. H., 1960b: Beziehungen zwischen Mineralstickstoff-Anhäufung und CO₂-Produktion im Brutversuch
Pflanzenernährg., Düngg., Bodenkde., 90: 132-138
Berichtigung: 90: 272

Methodenanhang

N-Fraktionierung von Humusproben

Ca. 20 mg N-Einwaage mit 50 ml 6n HCl versetzen und 12 Std. unter Rückflußkühlung vorsichtig kochen. Die hydrolisierte Probe wird in einen 250 ml Kolben durch ein Blaubandfilter filtriert. Filter und Rückstand werden in einen 250 ml Kjeldahlkolben überführt, im Trockenschrank bei 60° getrocknet und nach der Methode "heterocyclisches N" weiterverarbeitet. Das Filtrat wird auf 250 ml aufgefüllt.

Gesamt-N des Hydrolysats

25 ml des Hydrolysats in 50 ml Kjeldahlkolben
+ 7 ml H₂SO₄ konz.
+ 0,5 g Se-Reaktionsgemisch
vorsichtig erhitzen, nach Klarwerden eine weitere Stunde kochen.
Überspülen in 100 ml-Kolben und auf Marke auffüllen; davon
25 ml in Seithalskolben
+ 10 ml NaOH 30%
destillieren! Vorlage: 10 ml Borsäure 2% auf Volumen 40 ml
destillieren.

Amid-N + Hexosamin-N

25 ml Hydrol. in Seithalskolben
+ 10 ml 10 n KOH in den Einfülltrichter
destillieren! Vorlage: wie oben

Amid-N

(Vorbereitung der Analyse auch für die α -Amino-N Bestimmung gedacht)

Neutralisieren: 60 ml Hydrolysat in ein Becherglas und mit NaOH 5 n und 1/100 n neutralisieren (pH 6,5_{+0,1}), in einen 100 ml Kolben quantitativ überspülen und auf Marke auffüllen.

davon 25 ml in einen Seithalskolben, in den vorher 0,8 g MgO eingewogen wurde (Zugabe des neutral.Hydr. durch den Seithals) destillieren!

Vorlage: 20 ml Borsäure 2 %, auf 40 ml destillieren!

Auf den veränderten Sollwert achten!

α -Amino-N

5 ml neutralisiertes Hydrolysat in Seithalskolben

+ 1 ml 0,5n NaOH

in Wasserbad für 20 Min., bis Probe auf ca. 2-3 ml eingedampft ist; abkühlen

+ 500 mg Citronensäure

+ 100 mg Ninhydrin

in kochendes Wasserbad bei verschlossenem Seithals, nach 1 Min. schütteln, 9 weitere Min. kochen lassen - abkühlen

+ 10 ml Phos.Bor. Puffer

+ 1 ml 5n NaOH

destillieren!

Vorlage: 10 ml Borsäure, auf 40 ml destillieren

Heterocyclisches N

Der Hydrolysenrückstand + Filter wird aufgeschlossen:

+ 20 ml H_2SO_4 konz.

+ 0,5 g Se-Reaktionsgemisch

+ 0,5 g K_2SO_4

+ Spatelspitze $Cu(II)SO_4$

nach Klarwerden 1 weitere Std. kochen, dann abkühlen lassen und quantitativ in 250 ml Meßkolben überspülen, auffüllen zur Marke - gut umschütteln

25 ml in Seithalskolben

+ 10 ml NaOH 30 %

destillieren! Vorlage: 10 ml Borsäure auf 40 ml destillieren

