**Tagungsbeitrag zu:** Sitzung der Kommission I/2 der DBG

**Titel der Tagung:** Horizonte des Bodens

**Veranstalter:** DBG, 02.09.-07.09.2017 in Göttingen

Berichte der DBG (nicht begutachtete online Publikation)

<http://www.dbges.de>

**Quantifizierung des Nitratabbaus in der ungesättigten Zone von Schwarzerdeböden im Labormaßstab**

Nadine Tauchnitz1, Matthias Schrödter1, Stefan Ebert1, Florian Kurzius2, Claus Nitsche2, Ralph Meissner3

### Zusammenfassung

Ein großer Anteil der Grundwasserkörper (GWK) in Sachsen-Anhalt befindet sich aufgrund zu hoher Nitrat (NO3-)-Gehalte (>50 mg L-1) in einem nach EU-Wasserrahmenrichtlinie schlechten chemischen Zustand. Das trifft vor allem auf viele GWK im Schwarzerdegebiet des mitteldeutschen Trockengebietes zu. Im vorliegenden Projekt wurden an zwei Schwarzerdestandorten NO3--Abbau-Versuche im Labormaßstab durchgeführt, um das Vermögen des NO3--Abbaus der Böden sowie die hauptsächlich ablaufenden Abbauprozesse zu ermitteln. Hierfür wurden Linerkern-Bohrungen bis in 8 m Tiefe angelegt und in klassischen Batch-Vorversuchen sowie in Langzeitversuchen nach dem Prinzip der Bodensättigungsextrakte (BSE) unter naturnahen Bedingungen untersucht. Dadurch konnten erstmals NO3--Abbauraten und die entsprechenden Abbauwege für bindige Böden belastbar bestimmt werden.

1 Landesanstalt für Landwirtschaft und Gartenbau, Strenzfelder Allee 22, 06406 Bernburg

 nadine.tauchnitz@llg.mule.sachsen-anhalt.de

2BGD Ecosax GmbH, Tiergartenstrasse 48, 01219 Dresden

3Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung-UFZ, Dep. Bodensystemforschung, Lysimeterstation Falkenberg 55, 39615 Altmärkische Wische

Ergebnisse der Batchversuche unter idealisierten Bedingungen (Substratüberschuss von Elektronendonatoren und -akzeptoren) zeigten, dass in den untersuchten Bodenproben eine mikrobielle Gemeinschaft vorhanden ist, welche sowohl zur heterotrophen als auch zur autotrophen Denitrifikation fähig ist. Diese Gemeinschaft ist jedoch vor allem auf die heterotrophe Denitrifikation eingestellt. Das wird anhand einer wesentlich kürzeren Adaptionszeit (Lagphase) bei Zugabe von Natriumacetat (7 Tage) im Vergleich zur Pyritzugabe (ca. 30 Tage) und höheren N2-Bildungsraten beim heterotrophen Abbau deutlich (Natriumacetat: max. 0,016 g N2 \*kg TS Boden-1\*d-1, Pyrit: max. 0,00015 g N2 \*kg TS Boden-1\*d-1).

In den Langzeit-BSE-Versuchen bei natürlichen NO3--Gehalten und im Boden verfügbaren Elektronendonatoren wurden im Vergleich zu den Batchversuchen deutlich geringere N2-Bildungsraten von 9,00E-07 bis 2,00E-05 g N2\* kg TS Boden-1 \* d-1 ermittelt. Die NO3--Abbauraten lagen zwischen 4 bis 99 %. Die höchste N2-Bildung wurde im Oberboden (0-1 m Tiefe) bei hoher Kohlenstoff(C)-Verfügbarkeit nachgewiesen. Mit zunehmender Tiefe nahmen die NO3--Abbauraten ab. In Abhängigkeit der bodenchemischen Eigenschaften wiesen die beiden untersuchten Standorte ein unterschiedliches NO3--Abbauvermögen auf. Bei Verfügbarkeit von Sulfiden im Boden konnte auch nach langer Inkubationsdauer in Tiefen von 5 bis 6 m ein NO3--Abbau mit allerdings geringer N2-Bildung festgestellt werden. Insgesamt ist das NO3--Abbauvermögen der untersuchten Böden als gering einzuschätzen. Als Ursache hierfür werden eine C-Limitierung einerseits und geringe NO3--Gehalte(bei hohemorganischen Stickstoffgehalt) andererseits vermutet.

**Schlüsselworte:** autotroph, Denitrifikation, heterotroph, Kohlenstofflimitierung, Pyrit

### 1 Einleitung und Zielstellung

Derzeit überschreiten in Deutschland 28 % der untersuchten Grundwassermessstellen den europaweit geltenden Nitrat(NO3-)- Schwellenwert von 50 mg L-1 (Nitratbericht, 2016). In Sachsen-Anhalt wird in 22 % der Messstellen der Schwellenwert für NO3- im Grundwasser nicht eingehalten (MULE, 2016). Das trifft vor allem auf viele GWK im Schwarzerdegebiet des mitteldeutschen Trockengebietes zu. Hier führen geringe mittlere jährliche Sickerwasserraten verbunden mit dem hohen Wasserspeichervermögen der Böden zu einem geringen Bodenwasseraustausch und damit zu langen Verweilzeiten des Sickerwassers (Kuhr et al., 2014). Demzufolge können sich Reduzierungsmaßnahmen der NO3--Einträge nicht unmittelbar kurz- bzw. mittelfristig auf eine Verbesserung des Grundwasserzustandes auswirken. Bisher liegen wenige Erkenntnisse zum NO3--Abbaupotential bzw. zu Abbauraten von Schwarzerdeböden vor. Der NO3--Abbau im Boden erfolgt hauptsächlich mikrobiell durch den Prozess der Denitrifikation. Bei dieser fakultativ anaeroben Reaktion wird unter Sauerstoff(O2)-limitierten Verhältnissen schrittweise NO3- über die Zwischenstufen Nitrit (NO2-), Stickstoffmonoxid (NO) und Distickstoffmonoxid (N2O) zu molekularem Stickstoff (N2) reduziert (Bremner, 1997). Ein weiterer bisher weniger erforschter NO3--Abbauprozess ist die dissimilatorische NO3--Reduktion zu Ammonium (NH4+) (DNRA), die nach bisherigen Studien allerdings von untergeordneter Bedeutung für den NO3--Abbau im Boden ist (z.B. Silver et al., 2005). Sowohl heterotrophe als auch autotrophe Mikroorganismen sind zur Denitrifikation befähigt (Oh et al., 2001). Während heterotrophe Bakterien (z.B. *Pseudomonas stutzeri*) Kohlenstoff(C)-Verbindungen als Elektronendonatoren zur NO3--Reduktion nutzen, sind autotrophe Bakterien (z.B. *Thiobacillus denitrificans*) in der Lage auch anorganische Verbindungen, wie beispielsweise reduzierte Schwefel(S)-Verbindungen (z.B. Pyrit: FeS2), für ihren Energiestoffwechsel zu nutzen (Oh et al., 2001). Bisherige Studien zeigten jedoch, dass der heterotrophe Abbau im Vergleich zum autotrophen Weg eine deutlich höhere Effektivität aufweist (Zhao et al., 2012). Daher ist die Verfügbarkeit von C in Böden oft ein kritischer Faktor für deren Vermögen des NO3--Abbaus (Giles et al., 2012).

Um das Vermögen des NO3--Abbaus von Schwarzerdeböden sowie die hauptsächlich ablaufenden Abbauprozesse und NO3--Abbauraten zu ermitteln, wurden im vorliegenden Projekt NO3--Abbau-Versuche im Labormaßstab durchgeführt, deren Übertragbarkeit in den Feldbereich bereits mehrfach nachgewiesen wurde. Hierfür wurden exemplarisch an zwei repräsentativen Standorten Bodenproben in Tiefenprofilen (bis max. 8 m Tiefe) entnommen und in klassischen Batch-Vorversuchen sowie in Langzeitversuchen unter Verwendung statischer Batchversuche, die nach dem Prinzip der Bodensättigungsextrakte (BSE) unter naturnahen Bedingungen in dem dafür akkreditierten Labor der BGD ECOSAX GmbH durchgeführt wurden, untersucht. Dabei wurden folgende Schwerpunkte bearbeitet:

1. Ermittlung der NO3--Abbau- und N2-Bildungsraten unter idealisierten (Überschuss an Elektronendonatoren und –akzeptoren) und natürlichen (natürlich verfügbare Elektronendonatoren und –akzeptoren im Boden) Bedingungen im Boden (klassische Batchversuche)
2. Erfassung relevanter Parameter im Porenwasser und im Boden zur Identifizierung und Quantifizierung der ablaufenden Prozesse (heterotrophe, autotrophe Denitrifikation, DNRA; statische Batchversuche) sowie
3. Einschätzung des NO3--Abbau-Vermögens bzw. der NO3--Abbauraten und der Gefahr eines möglichen Erschöpfens des Denitrikationspotentials auf Grundlage der Ergebnisse.

**2 Methoden**

**2.1 Standortbeschreibung und Probengewinnung**

Die Tiefenbohrungen wurden im südlichen Sachsen-Anhalt an den Standorten Cattau (51° 39‘ N; 11° 55‘ E, Köthener-Hallesche Lößebene) und Barnstädt (51° 21‘ N; 11° 39‘ E, Barnstädter Löß-Plateau) vorgenommen. Die klimatischen Verhältnisse sind durch langjährige (1981-2010) Jahresdurchschnittstemperaturen von 9 °C und mittlere Niederschläge von 550 mm a-1 (Barnstädt, DWD Lodersleben) sowie 9,7 °C und 533 mm a-1 (Cattau, DWD Köthen) geprägt. An beiden Standorten ist als Bodenform eine Schwarzerde auf Löß verbreitet (Tab. 1).

**Tabelle 1: Bodenprofilansprache (nach KA 5)**



Beide Standorte werden intensiv ackerbaulich genutzt (konventionell) mit den Hauptanbaukulturen Winter(W)-Weizen, W-Gerste, W-Raps, Zuckerrüben, Körner- und Silomais. Die langjährigen (2005-2014) N-Salden [Differenz aus N-Zufuhr (Düngung) und N-Abfuhr (N-Entzug Pflanzen)] lagen bei +43 (Barnstädt) und -2 (Cattau) kg N ha-1a-1. An beiden Standorten wurden drei dicht nebeneinander liegende Linerkern-Bohrungen mit einer jeweiligen Gesamttiefe von ca. 8 m durchgeführt, die der Ist-Zustandsanalytik relevanter Parameter des NO3--Umsatzes sowie der Herstellung von Mischproben für die Durchführung der Laborversuche dienten. Die Auswahl der Mischproben für die Laborversuche erfolgte auf der Grundlage der Ergebnisse der Ist-Zustandsanalytik.

**2.2 Versuchsdurchführung**

***-Vorversuche (Batchversuche)***

Für die klassischen Batch-Versuche zur ersten Abschätzung des Denitrifikationspotentials der Böden wurden unter anaeroben Bedingungen (in einem Glove-Bag unter N2-Atmosphäre) die Versuchsansätze (Doppelansätze) im 1:2 Trockenmasse (TM)-Feststoff-Flüssigkeitsverhältnis hergestellt. Hierzu wurde 1 Teil Boden (in g TM) der jeweiligen Mischprobe mit 2 Teilen Versuchslösung (synthetisches Regenwasser mit 0,7 g L-1 NO3- und 4,3 g L-1 Natriumacetat (CH3COONa) bzw. 0,25 g L-1 FeS2) versetzt und zur Einstellung des Lösungsgleichgewichts für 24 h bei 10°C über Kopf geschüttelt. Danach wurde vom Überstand unter anaeroben Bedingungen eine Probe für die t0-Analytik entnommen, der Fluidverlust mit entsprechender anaerober Versuchslösung ausgeglichen und bis zum Versuchsende bei 10°C inkubiert. Die überstehende Wasserphase wurde auf allgemeine Parameter des NO3--Abbaus (pH, NO3-, NO2-), auf DOC-Gehalte (dissolved organic carbon) als Indikator für den heterotrophen Umsatz, Sulfat (SO42-)- und Eisen (Fe2+)-Gehalte als relevant für den autotrophen Umsatz sowie NH4+-Gehalte als Indikator für eine mögliche DNRA analysiert.

***-Langzeitversuche (BSE-Versuche)***

Für die Bestimmung des NO3--Abbaus unter realen, natürlichen Bedingungen wurden BSE-Versuche (statische Batchversuche) gemäß LfUG (2004) durchgeführt. Die BSE wurden unter anaeroben Bedingungen (N2-Atmosphäre) im Glove-Bag durch Zugabe von synthetischem Regenwasser unter Rühren, bis die Fließgrenze erreicht war, hergestellt. Von jeder Bodenpaste (Mischprobe) wurden jeweils 7 BSE-Doppel-Ansätze in dicht verschließbaren Glasgefäßen hergestellt und zur Einstellung des Lösungsgleichgewichtes bei 10 °C über 24 h und länger (bis zu 216 Tagen) gelagert. Die nachfolgenden Arbeitsschritte waren: 1. Prüfung der mit einem 0,45 μm-Filter ausgerüsteten Druckfiltrationseinheit (Edelstahl) auf Dichtheit, 2. Einfüllen der Bodenpaste in die vorher mit N2 gespülte Druckfiltrationszelle, 3. Schließen der Druckfiltrationszelle und Anschluss an eine Druckgasleitung (N2), 4. Extraktion des Porenwassers bei einem Gasdruck (N2) von max. 2 bar, 5. Sammeln der Porenwasserprobe in einem vorher mit N2 gespülten Probengefäß für die Analyse (Abb. 1), 6. Entnahme der teilentwässerten Bodenprobe für die Analyse, 7. Wiederholung der Schritte 1. bis 6. für die weiteren Doppelansätze entsprechend Zeitplan. Zum Zeitpunkt t0 und jedem folgenden Zeitschritt tx wurde sowohl das Porenwasser als auch der ausgepresste Boden auf relevante Parameter analog zu den Vorversuchen analysiert. Die Verwendung von Argon für die Anaerobisierung der Versuchsansätze ergab im Vergleich zu den N-Ansätzen keine abweichenden Ergebnisse.



**Abbildung 1: Anaerobe Druckfiltration zur Probengewinnung**

### 3 Ergebnisse und Diskussion

**3.1 Ist-Zustandsanalytik**

Die Ist-Zustandsanalytik der untersuchten Böden zeigte, dass am Standort Cattau in einer Tiefe ab 4 m niedrige pH-Werte und damit ungünstige Verhältnisse für den NO3--Abbau vorlagen (Tab. 2). Es ist bekannt, dass der pH-Wert einen entscheidenden Einfluss auf Verbreitung, Struktur und Aktivität (Enzymsensitivität) der mikrobiellen, zur Denitrifikation befähigten, Gemeinschaften hat (z.B. Van den Heuvel et al., 2011). In der Literatur wird in diesem Zusammenhang ein pH-Optimum von 7-8 angegeben (Knowles, 1982). Hinsichtlich der C-Verfügbarkeit, welche eine wesentliche Voraussetzung für den heterotrophen

**Tabelle 2: Ist-Zustandsanalytik Standort Cattau**



TOC: total organic carbon, DOC: dissolved organic carbon, BSB5: Biologischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen

Umsatz ist, lassen sich für den oberen Bodenbereich (bis 3 m Tiefe) günstige Bedingungen ableiten. Dabei ist nicht nur die Quantität sondern die Qualität organischer C-Verbindungen, das heißt die Zusammensetzung sowie das Vorhandensein leicht zersetzbarer organischer C-Verbindungen, als Maß für die mikrobielle Verfügbarkeit, entscheidend (Lorraine et al., 2004). In der Literatur wird in diesem Zusammenhang ein optimales Nt/BSB5-Verhältnis <0,2 angegeben (Röske und Uhlmann, 2005). Die Zunahme der Mono- und Disulfid-S-Gehalte im Unterboden zeigt, dass hier die Voraussetzungen für den autotrophen Umsatz gegeben sind (cf. Tab. 2). Autotrophe Denitrifikanten sind in der Lage, Sulfide (z.B. FeS2), S und Thiosulfate als Elektronendonatoren für ihren Energiestoffwechsel zu nutzen (Oh et al., 2001). Zudem weisen die erhöhten SO42- und Fe2+-Gehalte, als Endprodukte der Pyrit-Oxidation, auf Denitrifikationsprozesse in diesen Bodenschichten hin.

Am Standort Barnstädt lagen in allen Bodenschichten optimale pH-Werte für die Denitrifikation vor (Tab. 3). Die mikrobielle C-Verfügbarkeit gemessen am Nt/BSB5-Verhältnis war vor allem in den Bodentiefen 1-2 m, 3-4 m und 7-8 m günstig für den heterotrophen Umsatz. Im Vergleich zu Cattau sind anhand der Ist-Zustandsanalytik keine günstigen Voraussetzungen für den autotrophen Umsatz gegeben.

 **Tabelle 3: Ist-Zustandsanalytik Standort Barnstädt**



TOC: total organic carbon, DOC: dissolved organic carbon, BSB5: Biologischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen

**3.2 Vorversuche (klassischer Batch)**

**3.2.1 Zugabe von Natriumacetat**

Eine deutliche Abnahme der NO3--Konzentrationen bei Natriumacetatzugabe mit täglichen NO3--Abbauraten von maximal 10 % konnte in den Mischproben aus den oberen Bodenbereichen des Standortes Cattau beobachtet werden (Tab. 4).

**Tabelle 4: Änderungen relevanter Parameter der Denitrifikation in den Mischproben der Fläche Cattau bei Natriumacetatzugabe**



Dabei wurde mit zunehmender Tiefe ein abnehmendes Potential des NO3--Abbaus ermittelt. Die Ursachen hierfür sind vermutlich die ungünstigen pH-Verhältnisse in diesen Bodenbereichen. Eine signifikante Abnahme der Denitrifikationsraten bei pH-Werten<7 wurde ebenfalls in anderen Studien nachgewiesen (z.B. Glass et al., 1997). Die parallel zum NO3--Abbau ermittelten sinkenden DOC-Gehalte bei gleichzeitig nicht ansteigenden SO42- und Fe2+-Gehalten deuten darauf hin, dass der Abbau hauptsächlich auf einen heterotrophen Umsatz zurückzuführen ist. Der Konsum von DOC gilt auch in anderen NO3--Abbauversuchen als Indikator für die heterotrophe Denitrifikation (z.B. Oh et al., 2002). Zudem wurde gleichzeitig ein Anstieg der pH-Werte erfasst, der durch den Verbrauch von Protonen bei der Denitrifikation begründet ist. Bei der Oxidation von FeS2 in Verbindung mit dem autotrophen Abbau werden wiederum Protonen abgegeben, die zu einer Versauerung führen können (Oh et al., 2002). Die N2-Bildungsraten (bei Annahme eines vollständigen NO3--Umsatzes) lagen im Bereich von 0,002 bis 0,016 g N2\*kg TS Boden-1 d-1 (Abb. 2). Die höchste N2-Bildung wurde im oberen Bodenbereich (0-1 m) ermittelt und nahm mit zunehmender Tiefe ab. Im unteren Bodenbereich (5-6 m) war keine signifikante N2-Bildung nachweisbar. Ein vollständiger Abbau von NO3- zu 100 % wurde in einer Tiefe von 1-2 m erfasst. Vergleichbar hohe NO3--Abbauraten bei heterotrophem Umsatz wurden in anderen Laborstudien ermittelt (z.B. Zhao et al., 2012).



Abbildung 2: N2-Bildungs- und NO3--Abbauraten in den Mischproben der Fläche Cattau bei Natriumacetatzugabe

Im Vergleich zu Cattau zeigten die Mischproben der Fläche Barnstädt eine etwas geringere Abnahme der NO3--Konzentrationen bei Natriumacetatzugabe mit täglichen Abbauraten von 0,9 bis 5,6 % (Tab. 5).

**Tabelle 5: Änderungen relevanter Parameter der Denitrifikation in den Mischproben der Fläche Barnstädt bei Natriumacetatzugabe**



Der höchste NO3--Abbau wurde in einer Tiefe von 6-7 m und der niedrigste in 2-3 m Tiefe beobachtet. Obwohl nach Ergebnissen der Ist-Zustandsanalytik die mikrobielle C-Verfügbarkeit für den heterotrophen Umsatz als nicht optimal eingeschätzt wurde (Nt/BSB5: 0,4, cf. Tab. 3), ist im obersten Bodenbereich (0-1 m) mit die höchste NO3--Abbaurate ermittelt worden. Bei allen Batchansätzen wurde eine Zunahme an NO2- beobachtet, die darauf hindeutet, dass der Prozess der Denitrifikation in allen Ansätzen eingesetzt hat, aber noch nicht abgeschlossen ist. Analog zu Cattau war die Abnahme der NO3--Konzentrationen begleitet von einer Zunahme der pH-Werte und Abnahme der DOC-Gehalte. Daher ist auch hier zu vermuten, dass der NO3--Umsatz heterotroph erfolgte, da keine steigenden SO42--Gehalte (außer in 2-3 m Tiefe) und kein Fe2+ in den Versuchswässern nachweisbar waren. Beim NH4+ war nur in der Tiefe 6-7 m eine geringfügige Zunahme zu verzeichnen, die darauf hindeutet, dass die DNRA von untergeordneter Bedeutung für den NO3--Abbau war. Die N2-Bildung war mit maximal 0,009 g N2\*kg TS Boden-1 d-1 (6-7 m Tiefe) vergleichsweise geringer als am Standort Cattau (Abb. 3).



Abbildung 3: N2-Bildungs- und NO3--Abbauraten in den Mischproben der Fläche Barnstädt bei Natriumacetatzugabe

**3.2.2 Zugabe von Pyrit**

Im Vergleich zur Acetatzugabe war die Abnahme der NO3--Konzentrationen bei Zugabe von Pyrit sehr gering. In den Mischproben des Standortes Cattau wurde maximal eine tägliche NO3--Abbaurate von 0,08 % in einer Tiefe von 6-7 m nach 30 Tagen Inkubationszeit ermittelt (Tab. 6). Parallel zur NO3--Abnahme wurde eine geringe Zunahme der SO42-- und Fe2+-Gehalte beobachtet, die als Endprodukte der FeS2-Oxidation auf einen autotrophen Umsatz verweisen.

**Tabelle 6: Änderungen relevanter Parameter der Denitrifikation in den Mischproben der Fläche Cattau bei Pyritzugabe**



Eine im Vergleich zum heterotrophen Abbau deutlich niedrigere NO3--Abbau-Effektivität beim autotrophen Abbau von max. 6,8 % wird auch in der Literatur beschrieben (Zhao et al., 2012). Autotrophe Denitrifikanten weisen im Vergleich zu heterotrophen Stämmen geringere Wachstumsraten auf. Daraus resultieren auch niedrigere Denitrifikationsraten (Sahinkaya and Kilic, 2015). In den anderen untersuchten Mischproben war keine signifikante Änderung der NO3--Konzentrationen nachweisbar. Das bestätigt die Ergebnisse der Ist-Zustandsanalytik, die nur für die unteren Bodenbereiche gute Voraussetzungen für den autotrophen Abbau anzeigte (cf. Tab. 2) und damit auch die Vermutung des Vorhandenseins autotropher Denitrifikanten in diesem Bereich nahelegte. Die N2-Bildungsraten lagen maximal bei 0,0001 g N2\*kg TS Boden-1 d-1.  Eine vergleichbar geringe Abnahme der NO3--Konzentrationen bei Pyritzugabe zeigte der Standort Barnstädt (Tab. 7).

**Tabelle 7: Änderungen relevanter Parameter der Denitrifikation in den Mischproben der Fläche Barnstädt bei Pyritzugabe**



Hier wurden ein maximaler täglicher NO3--Abbau von 0,09 % und maximale N2-Bildungsraten von 0,0001 g N2\*kg TS Boden-1 d-1 erfasst. Die anhand der Ist-Zustandsanalytik vermuteten - im Vergleich zu Barnstädt besseren Voraussetzungen für den autotrophen Umsatz am Standort Cattau - haben sich anhand der Voruntersuchungen nicht bestätigt.

**3.3 Langzeitversuche (BSE)**

Die Langzeitversuche am Standort Cattau mit einer Inkubationsdauer von 197 Tagen zeigten eine sehr geringe Abnahme der NO3--Konzentrationen. Die täglichen Abbauraten lagen maximal bei 0,14 % (Tab. 8). In den Mischproben der Tiefen 4-5 und 5-6 m wurde eine leichte Zunahme der pH-Werte, eine Zunahme der NO2-- und Abnahme der DOC-Gehalte beobachtet, die auf einen heterotrophen Umsatz hindeuten (cf. Tab. 8).

**Tabelle 8: Änderungen relevanter Parameter der Denitrifikation in den Mischproben der Fläche Cattau im BSE-Versuch**



Trotz niedriger pH-Werte wurden in einer Tiefe von 5-6 m Tiefe die höchsten NO3--Abbauraten von den untersuchten Mischproben ermittelt. Für die meisten Stämme heterotropher Denitrifikanten wird ein pH-Optimum von 7-8 angegeben (Knowles, 1982). Autotrophe Denitrifikanten werden demgegenüber weniger sensitiv eingeschätzt. Das pH-Optimum beträgt hier 6-9 (Holt et al., 1994). Es kann daher vermutet werden, dass der NO3--Abbau in 5-6 m Tiefe neben dem heterotrophen auch auf den autotrophen Umsatz zurückzuführen ist. Hierfür sprechen die Ergebnisse der Ist-Zustandsanalytik sowie die nachgewiesenen hohen Fe2+-Gehalte (0,5 mg L-1) in den Porenwasserproben. Ebenso wurden als Indikator für den autotrophen Umsatz hohe SO42--Gehalte (463 mg L-1) ermittelt, die bis zu einer Inkubationszeit von 77 Tagen bis auf 622 mg L-1 anstiegen. Es ist bekannt, dass autotrophe und heterotrophe Denitrifikationsprozesse simultan stattfinden können. Einige Bakterienstämme sind sogar befähigt, sich in Abhängigkeit der vorherrschenden Bedingungen an den heterotrophen bzw. autotrophen Umsatz zu adaptieren (Matin, 1978). Die N2-Bildung war insgesamt sehr gering mit maximalen täglichen Raten von 4,90983E-06 g N2\*kg TS Boden-1 d-1 und einem NO3--Abbau von maximal 32 % (Abb. 4). Eine im Vergleich zu Cattau deutlich höhere Abnahme der NO3--Konzentrationen wurde in den Mischproben der Fläche Barnstädt ermittelt (Tab. 9). Dabei war im oberen Bodenbereich (0-1 m Tiefe) die höchste NO3--Abbaurate nachweisbar. Parallel hierzu wurde eine Abnahme der NO2--Konzentrationen beobachtet, die darauf hindeutet, dass der Umsatz vollständig erfolgte.



Abbildung 4: N2-Bildungs- und NO3--Abbauraten in den Mischproben der Fläche Cattau im BSE-Versuch

**Tabelle 9: Änderungen relevanter Parameter der Denitrifikation in den Mischproben der Fläche Barnstädt im BSE-Versuch**



Mit zunehmender Tiefe nahmen die NO3--Abbauraten mit täglichen Raten von 0,13 % ab. Diese Ergebnisse stimmen sehr gut mit der Ist-Zustandsanalytik des Standorts überein, welche die höchsten C-Gehalte (TOC, DOC) sowie Nt und NO3--Gehalte und damit gute Abbaubedingungen für den oberen Bodenbereich anzeigte (cf. Tab. 3). Das Nt/BSB5-Verhältnis kann allerdings nicht als Maß für die Einschätzung optimaler Voraussetzungen für den heterotrophen Umsatz bestätigt werden. Anhand der Änderungen relevanter Parameter der Denitrifikation kann nicht eindeutig ein heterotropher oder autotropher Umsatz abgeleitet werden. Die täglichen N2-Bildungsraten lagen bei maximal 2,38474E-05 bedingt durch die niedrigen NO3--Gehalte (Abb. 5). Die Effektivität des NO3--Abbaus war mit maximal 99 % dennoch als sehr hoch einzuschätzen. Vergleichbare Ergebnisse werden in anderen Studien bei optimaler C-Verfügbarkeit für den heterotrophen Umsatz angegeben (z.B. Zhao et al., 2012).



Abbildung 5: N2-Bildungs- und NO3--Abbauraten in den Mischproben der Fläche Barnstädt im BSE-Versuch

**Schlussfolgerungen**

In vorliegenden Untersuchungen wurde ein im Vergleich zum heterotrophen Umsatz deutlich geringeres NO3--Abbaupotential bzw. -Abbauraten bei der autotrophen Denitrifikation nachgewiesen. Unter natürlichen Bedingungen scheinen bei Verfügbarkeit entsprechender Elektronendonatoren die Prozesse der heterotrophen und autotrophen Denitrifikation simultan stattzufinden. Allerdings wird das NO3--Abbauvermögen der untersuchten Böden durch die C-Verfügbarkeit limitiert. Die erzielten Ergebnisse sind die Grundlage für die nachfolgend durchzuführende Sickerwasserprognose sowie fortsetzender Untersuchungen zur Prüfung einer gezielten Steuerung des NO3--Abbaus durch kontrollierte C-Zufuhr, um die NO3--Belastung des Grundwassers zu reduzieren.

**Literatur**

Bremner, J. M.,1997: Sources of nitrous oxide in soils. Nutr. Cycl. Agroecosyst. 49, 7–16.

Giles, M., Morley, N., Baggs, E.M., Daniell, T.J., 2012: Soil nitrate reducing processes – drivers, mechanisms for spatial variation, and significance for nitrous oxide production. Front Microbiol. 3, 407. Doi:10.3389/fmicb.2012.00407.

Glass, C., Silverstein, J., Oh, J., 1997: Inhibition of denitrification in activated sludge by nitrite. Wat. Environ. Res. 69 (6), 1086-1093.

Holt, J.G., Krieg, N.R., Sneath, P.H.A., Staley, J.T., Williams, S.T., 1994: Bergey’s Manual of Determinative Bacteriology, 9. Williams & Wilkins, Baltimore, USA.

Knowles R., 1982: Denitrification. Microbiol. Mol. Biol. Rev. 46, 43–70.

Kuhr, P., Kunkel, R., Tetzlaff, B.; Wendland, F. (2014): Räumlich differenzierte Quantifizierung der Nährstoffeinträge in Grundwasser und Oberflächengewässer in Sachsen-Anhalt unter Anwendung der Modellkombination GROWA-WEKU-MEPHOS. Endbericht. https://lhw.sachsen-anhalt.de/fileadmin/Bibiothek/ Politik\_und\_Verwaltung/Landesbetriebe/LHW/neu\_PDF/5.0\_GLD/Dokumente/GROWA-WEKU\_2014/Endbericht\_ 2014-04-25.pdf.

Lorrain, M.J., Tartakovsky, B., Peisajovich-Gilkstein, A., Guiot, S.R., 2004: Comparison of different carbon sources for ground water denitrification. Environ. Technol. 25, 1041–1049.

LfUG (Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie), 2004: Materialienband zur Altlastenbehandlung. Musterleistungsbeschreibung/ Musterleistungsverzeichnis: Laborative Untersuchungen zur Sickerwasserprognose im Rahmen der Detailerkundung.

Matin, A., 1978: Organic nutrition of chemolithotrophic bacteria. Annu. Rev. Microbial. 32, 433–468.

Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft und Energie Sachsen-Anhalt (MULE), 2016: https://wrrl.sachsen-anhalt.de/fileadmin/Bibliothek/Politik\_und\_Verwaltung /MLU/MLU/a-Themen/Wasser/Gew\_schutz\_Gew\_be-

 wirtschaftung/WRRL/Aktuelles/18.8.2016/30\_06\_2016\_

 Kluge\_Vortrag\_1.pdf.

Nitratbericht, 2016: Gemeinsamer Bericht der Bundesministerien für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB) sowie für Ernährung und Landwirtschaft. BMUB (Hrsg.), 140 Seiten.

Oh, S.E., Yoo Y.B., Young, J.C., Kim I.S., 2001: Effect of organics on sulfur-utilizing autotrophic denitrification under mixotrophic conditions. J. Biotechnol. 92, 1–8.

Oh, S.E., Bum, M.S., Yoo, Y.B., Zubair, A., Kim, I.S., 2002: Nitrate removal by simultaneous sulfur utilizing autotrophic and heterotrophic denitrification under different organics and alkalinity conditions: batch experiments. Water Sci. Technol. 47, 237-244.

Röske, I., Uhlmann, D., 2005: Biologie der Wasser- und Abwasserbehandlung, 1. Auflage. Ulmer/UTB Stuttgart, 237 S.

Sahinkaya, E., Kilic, A., 2014: Heterotrophic and elemental-sulfur-based autotrophic denitrification processes for simultaneous nitrate and Cr(VI)reduction. Water Res. 50, 278–286.

Silver W. L., Thompson A. W., Reich A., Ewel J. J., Firestone M. K., 2005: Nitrogen cycling in tropical plantation forests: potential controls on nitrogen retention. Ecol. Appl. 15, 1604–1614.

Van den Heuvel R. N., Bakker S. E., Jetten M. S. M., Hefting M. M., 2011: Decreased N2O reduction by low soil pH causes high N2O emissions in a riparian ecosystem. Geobiology 9, 294–300.

Zhao, Y., Zhang, B., Feng, C., Huang, F., Zhang, P., Zhang, Z., Yang, Y., Sugiura, N., 2012: Behavior of autotrophic denitrification and heterotrophic denitrification in an intensified biofilm-electrode reactor for nitrate-contaminated drinking water treatment. Bioresource Technol.107, 159-165.