

Der Stickstoff-Kreislauf

- **N:** nach Wasser größter limitierender Nährstoff
 - Protein, DNA, ATP, ...
- Nur 0.0025% des N ist biologisch verfügbar
 - 93% in Boden + Gestein
 - 7% als N_2 in Atmosphäre (enthält: 79% N_2)

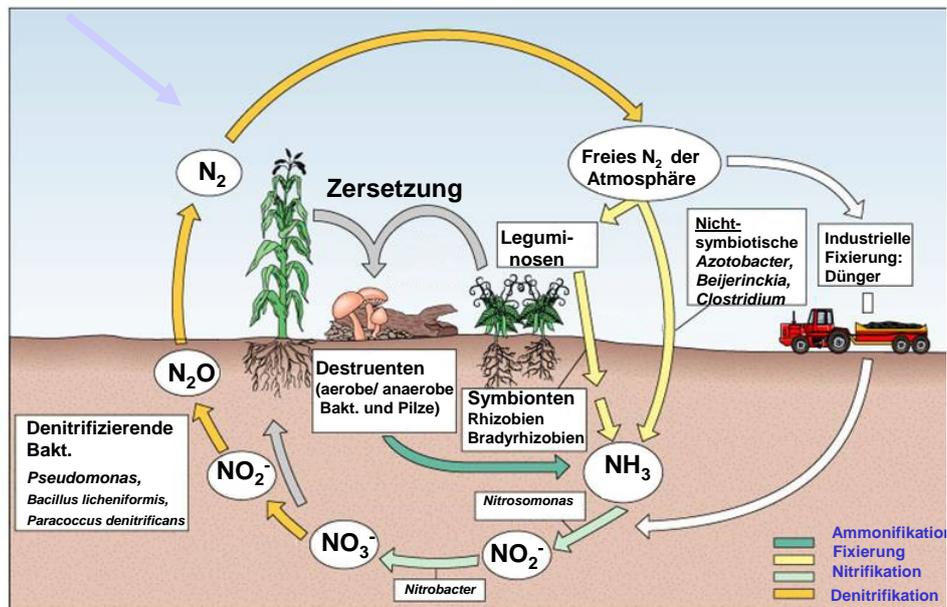
- N Arten und Oxidationsstufen – **Reaktionsfreude:**

Bezeichnung	Oxidationsstufen	
■ org. N	Aminosäuren, Proteine, Harnstoff	-3
■ NH_3, NH_4^+	Ammoniak, Ammonium,	-3
■ N_2H_4	Hydrazin (Raketentreibstoff)	-2
■ NH_2OH	Hydroxylamin	-1
■ N_2	Stickstoff	0
■ N_2O	Distickstoffoxid (Lachgas)	+1
■ NO	Stickstoffmonoxid	+2
■ HNO_2, NO_2^-	Salpetrige Säure, Nitrit-Ion	+3
■ NO_2	Stickstoffdioxid	+4
■ HNO_3, NO_3^-	Salpetersäure, Nitrat-Ion	+5

Nicht-oxidierte N-Formen

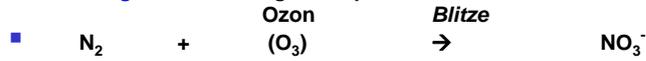
oxidierte N-Formen

Stickstoffkreislauf

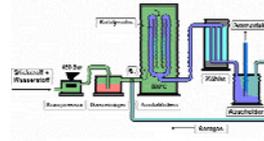


Quellen der Stickstoff-Fixierung aus N₂

- **Blitz-Fixierung** - Umwandlung Atmosphärischen Stickstoffs zu Nitrat durch Blitze.



- **Industrielle Fixierung** – Umwandlung des N₂ zu Ammoniak und Nitrat-Stickstoff (Herstellung von Düngern und Sprengstoffen).



- Fixierung via Fossile **Brennstoff-Emissionen**

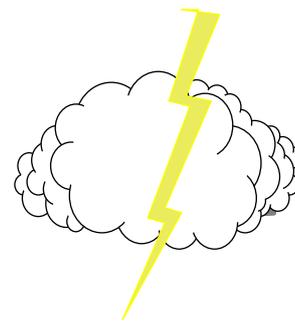
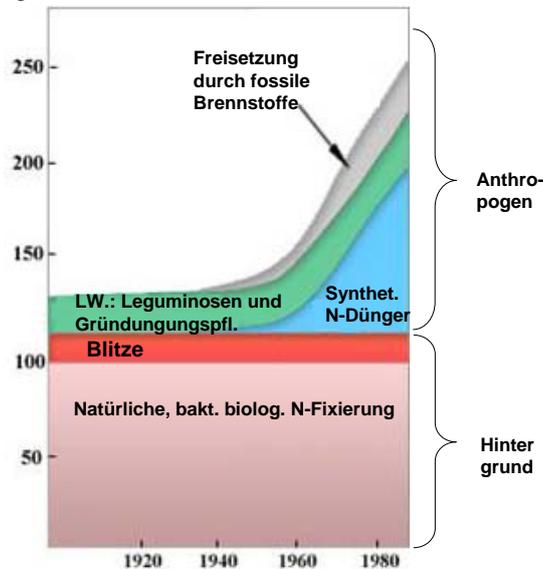


- **Biologische Fixierung** – Nutzung des atmosphärischen N₂ durch photosynthetische Blaualgen und Bakterien.



Globale N Fixierung

Tg/Jahr = Tera = (10³)⁴ = 10¹² = 1.000.000.000.000 = 1 Billion



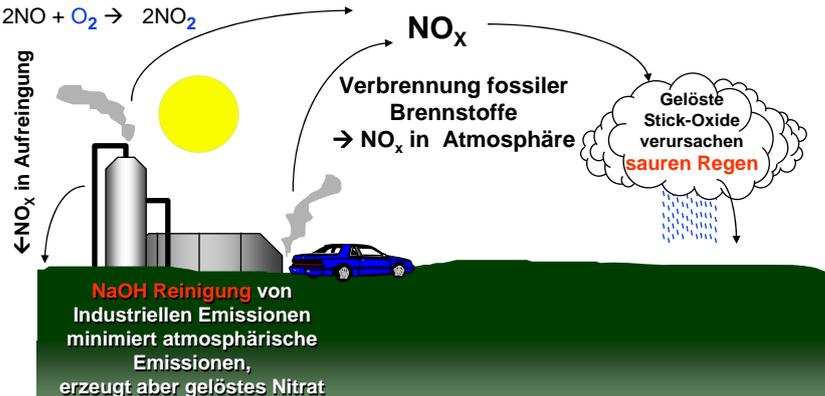
Stickstoff-Gas: N₂
 → NO₃⁻

Atmosphärische Fixierung:
 Blitze wandeln Stickstoff-Gas
 und Ozon zu Nitrat um

Quelle: Agriculture, the global nitrogen cycle, and trace gas flux.
 The Biogeochemistry of Global Change: Radiative Trace Gases.
 R. S. Oremland. New York, Chapman and Hall: 193-208

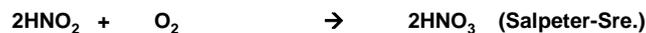
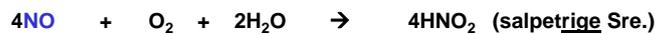
Verbrennung und NO_x – saurer Regen

- Biomasse + O₂ → CO₂ + oxid.-N {N₂O, NO, NO₂} + Wasserdampf
- Kfz. Verbrennungsmotoren mit Stickstoff:
 - Oxidation erzeugt → N₂O
 - Zusätzlicher O₂ :
 - 2 N₂O + O₂ → 4NO
 - Überschuß O₂:
 - 2NO + O₂ → 2NO₂



Saurer Regen und Aufreinigung

Saurer Regen durch Industrie-Emissionen: **NO und NO₂**



Aufreinigung der Industriellen Emissionen:

NaOH Neutralisierung:



Zusammenfassung

N Eintrag und N-Austrag in der Atmosphäre

Eintrag *Mill Tonnen pro Jahr*

Biologische Fixierung:	Land	99
	Meere	30
Industrielle Fixierung		40
Atmosphärische Fixierung		7
Niederschlag (naß+trocken)		113

289

Tendenz:
N-Überschuss

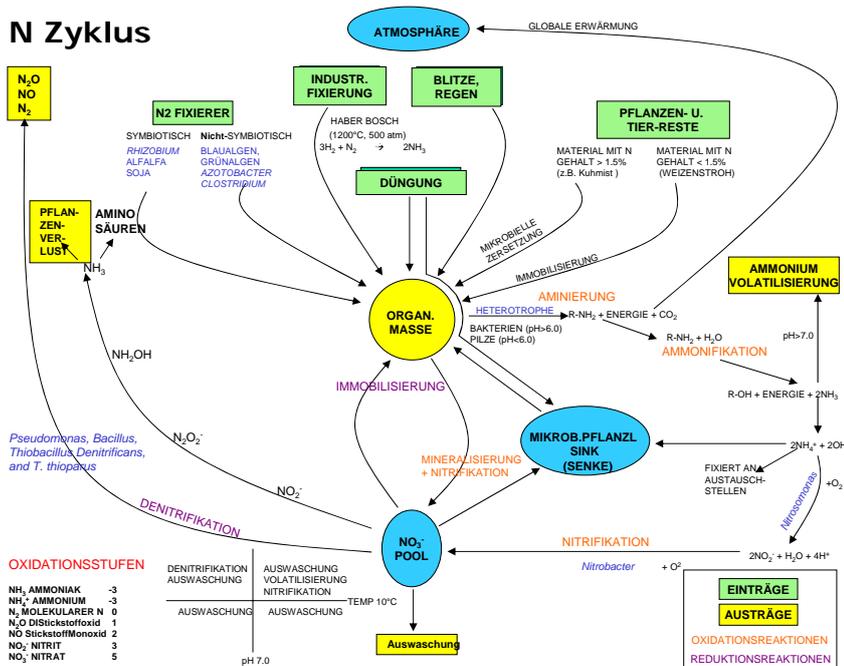
Austrag

Denitrifikation:	Land	120
	Meere	40
Feuer (Volatilisierung)		50
Ammoniak Volatilisierung		75
Industrielle Verbrennung		18

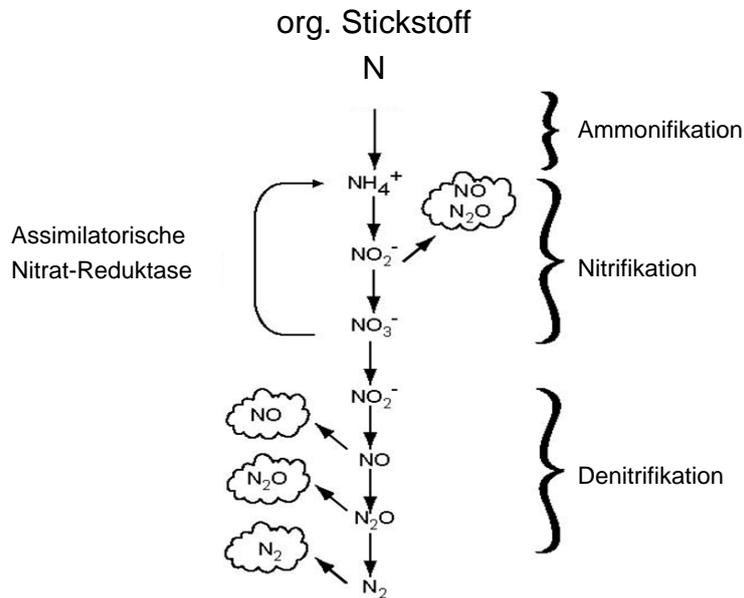
d= 14

303

N Zyklus



N Reaktionen und Prozesse – **WICHTIG !**



Die wichtigsten Vorgänge

- Ammonifikation Zerfall von $N_{org} \rightarrow N_{anorg.}$ (meist NH_4^+)
- Nitrifikation $NH_4^+ \rightarrow NO_3^-$ durch nitrifizierende Bakterien unter **aeroben** Bedingungen
- Denitrifikation $NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$ durch denitrifizierende Bakterien unter **anaeroben** Bedingungen
- N-Immobilisierung **Aufnahme** von NH_4^+ oder NO_3^- durch Mikroorganismen
- N Assimilation Einbau des NO_3^- bzw. NH_4^+ durch das **GOGAT** System
- N_2 Fixierung Reduktion von $N_2 \rightarrow NH_3$ durch symbiонт. Bakterien
 = Hauptfluss von N_2 in den Boden
 Anschliessende Reaktion zu NH_4^+ im Boden.

Ammonifikation und Hydrolyse

- **Ammonifikation** = Entstehung von NH_4^+ = bei N – Mineralisierung:
 - Desaminierung von Aminosäuren aus Pflanze, Mist, Tierkadaver (org. N)
 - Biolog. Zersetzung durch Mikroorganismen → Carbon-Säure + NH_4^+ / NH_3
- **Hydrolyse** = Teilschritt der Umwandlung v. org. N zu NH_3 durch Bakterien, Pflanzen u. Tiere:



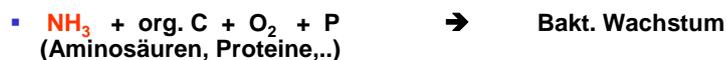
- Dazu gehört z.B. auch die Desaminierung von **Harnstoff**:



N Assimilation und Aminierung

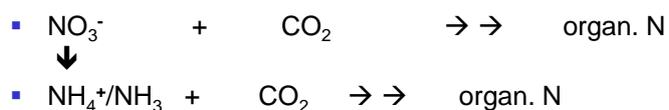
- **Aminierung** = Gegenteilige Reaktion zur Hydrolyse:

Nutzung des NH_3 durch Bakterien



- **N Assimilation:**

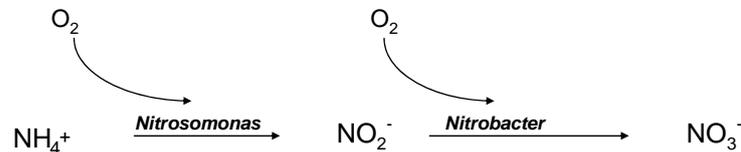
- (nicht zu verwechseln mit: → **Ammonifikation**)
- Bei der N-Assimilation bauen Pflanzen/Bakterien N, der aus NO_3^- und NH_3^- stammt, in ihre Aminosäuren ein. Sie nutzen hierzu ihr plastidäres **GOGAT** System.



Immobilisierung

- Als Immobilisierung bezeichnet man die bakterielle Aufnahme von NH_4^+
 - Einbau via **Gs/GOGAT** – System: $\rightarrow \text{NO}_3^-$ -Assimilation:
 - = **G**lutamin**s**ynthetase/ **G**lutamin-2-**O**xo**g**lutarat-**A**mino-**T**ransferase

Biologische Oxidation = Nitrifikation



Nitrifikation genauer

- Nitrifikation = 2 Stufen:

$$\text{NH}_4^+ \text{-----} \rightarrow \text{NO}_2^- \text{-----} \rightarrow \text{NO}_3^-$$
 - 1. Ammoniak-Oxidation: = Nitr*i*ttation
 - $\text{NH}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- + \text{HNO}_2$
Ammoniak- Mono-Oxygenase
 - V.a.: *Nitrosomonas, Nitrobacter*
 - Bakterien benötigen CO_2 und O_2
 - Reaktion setzt Protonen frei \rightarrow **Versauernd**
 - 2. Nitrit-Oxidation: = Nitr*a*ttation
 - $\text{NO}_2^- + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-$
Nitrit-Oxidase
 - V.a.: *Nitrobacter*
 - Bakterien nutzen org. C oder CO_2 ;
 O_2 oder andere e^- Akzeptoren

Denitrifikation und DNAR

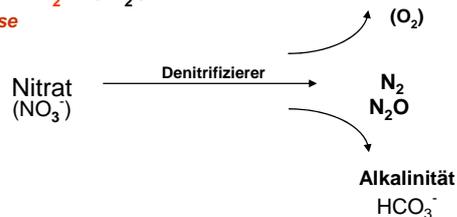
= Abbau von Nitrat:

1. Denitrifikation

im O_2 armen Milieu:
Umwelt enthält oxidierten N (=NO₃), aber kaum O₂ →



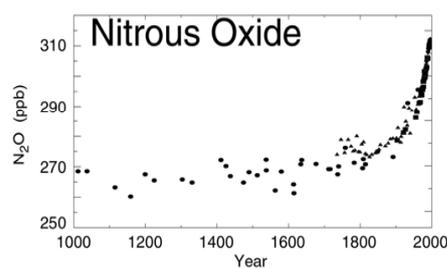
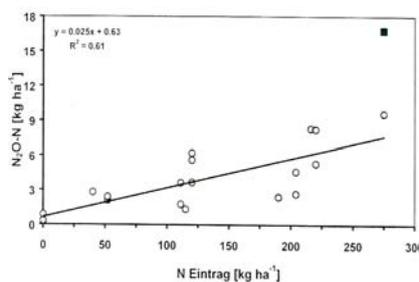
- Ca. 5% der Bodenbakterien
 - Benötigen org. C-Quelle,
 - einige nutzen CO₂ (autotroph)



2. DNAR: Dissimilatorische Nitrat zu Ammonium Reduktion (=Veratmung):

- $NO_3^- + 4H_2 + 2H^+ \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$
- Nachfolgend: → Einbau des NH₄⁺ in bakterielle Biomasse → N-Assimilation
- WO: Sedimente mit hohem C- Gehalt

Lachgas- Emissionen durch Denitrifikation



- N₂O Emissionen sind um den Faktor 310 x Klima-schädlicher als CO₂
- Mittlere N₂O-N-Emissionen: **2,5 % des N-Eintrages**
 - Messwerte: Scheyern: 2,6 kg N₂O-N / ha*a
 - Mineraldünger,
 - Wirtschaftsdünger und
 - Ernterückstände

Lit: Flessa, 2002: in agrarspectrum; Umweltrelevante Spurengase in der Land- u. Forstwirtschaft