

Diss. ETH No. 13167

**Transformation and Transport of Nitrogen in a  
Subalpine Catchment -  
Effects of Elevated Nitrogen Deposition**

A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH  
for the degree of  
DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by

FRANK HAGEDORN  
Dipl. geök., University of Bayreuth (Germany)  
born April 22, 1968  
in Stuttgart (Germany)

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Hannes Flüher, examiner  
Prof. Dr. Fritz Beese, co-examiner  
Dr. Patrick Schleppi, co-examiner

1999

## Abstract

Forests in large areas of Europe and North America are subjected to high nitrogen (N) deposition. As a consequence, the forest ecosystem may reach the status of N saturation when elevated N inputs exceed the N retention capacity. Increased nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) leaching is regarded as the main symptom of N saturated forests. This thesis aimed to gain insight into the N cycle in a subalpine forest with Gleysols in Central Switzerland. The main objectives were (i) to estimate whether enhanced  $\text{NO}_3^-$  leaching is caused by N saturation or by rapid transport of elevated N inputs through the soil; (ii) to identify the role of flow paths for N transformation; (iii) to study the significance of dissolved organic nitrogen (DON) in this ecosystem, and (iv) to investigate the effects of redox conditions and runoff processes on the mobility of dissolved organic nitrogen and carbon (DOC).

N deposition was experimentally increased by applying  $30 \text{ kg NH}_4\text{NO}_3\text{-N ha}^{-1} \text{ y}^{-1}$  to a spruce forest simultaneously and proportionally to rainfall. The response of N transformation and leaching to the increased N inputs was studied at four different spatial scales: (1) at the  $\text{mm}^2$  scale with micro suction cups; (2) in plots of  $20 \text{ m}^2$  by sampling soil solution, measuring N mineralisation, and denitrification; (3) in the runoff from experimental sub-catchments of  $1500 \text{ m}^2$ ; and (4) in the stream water of a headwater catchment of  $0.7 \text{ km}^2$ .

Three years of N additions neither affected vegetation nor N-pools in the soil such as bulk soil N, microbial N, and  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -extractable N. In contrast, N losses from the ecosystem due to denitrification and  $\text{NO}_3^-$  leaching increased significantly. There are strong indications that the rapid change in  $\text{NO}_3^-$  leaching is mainly hydrologically driven. During storms, discharge and  $\text{NO}_3^-$  concentration of the catchment runoff responded to rainfall within minutes. The water chemistry of the catchments runoff indicated that a large portion of the runoff derives directly from precipitation and from water which had interacted only with the topsoil. This is consistent with the results of the study at the microscale. The response of 50 micro suction cups to dye tracer, sulfate, and chloride (Cl) applications demonstrates that a large portion of the soil volume

does not come in direct contact with the infiltrating rainwater. As a consequence, the contact time of the rain water with the soil matrix is insufficient for a complete retention of  $\text{NO}_3^-$ . Thus, the increased  $\text{NO}_3^-$  leaching due to elevated N inputs is caused by the bypassing of the soil matrix and the root system rather than to 'N saturation'.

Locations along flow paths, which were identified based on the response of micro suction cups to the dye tracer addition, showed a stimulated N transformation compared to that of the soil matrix. This was indicated by higher  $\text{NO}_3^-$  concentrations and larger temporal variations of the  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$  ratios along flow paths.

DON was the dominant form of dissolved N in the soil water. Below 30 cm depth, all of the dissolved N occurred in the organic form. DON export from all catchments was approximately  $6 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ y}^{-1}$ , which corresponds to 60% of the total N export and to 35% of the ambient N deposition. DON was mobilised by leaching from organic matter as water passed through the forest canopy and the upper soil compartments. The retention of DON in the ecosystem appears to be controlled by abiotic mechanisms such as sorption to soil surfaces and runoff processes rather than by biotic processes.

The redox environment of the Gleysol had a pronounced impact on DOC and DON mobility. In the mineral soil, DOC and DON concentrations in the soil solution were considerably higher under reducing than under oxidizing conditions. The close correlation of DOC and DON with dissolved iron concentrations suggests that the reductive dissolution of Fe(III)-oxides was the major reason for the low retention under reducing conditions.

Runoff processes had a large effect on the transport and properties of DOC and DON. During storms, concentrations of DOC and DON increased substantially compared to base flow in both subsurface flow and catchment runoff. In the subsurface flow, the elevated DOC concentrations at high flow velocities indicate that DOC was preferentially transported to the subsoil at high discharge. In the catchments, temporal variations of DOC and DON concentrations were mainly caused by changes in hydrological pathways. An end-member mixing analysis based on inorganic chemistry shows that the catchment runoff at high discharge originated mainly from the topsoil which explains the increased DOC and DON concentrations during storms.

## Kurzfassung

Die derzeit hohen Stickstoffeinträge übersteigen häufig das Aufnahmevermögen von Waldökosystemen. Dies führt zur einer N-Sättigung. Erhöhte Nitratauswaschung ist eine Folge der N-Sättigung. Ziel dieser Arbeit war es, Einblicke in den N-Kreislauf eines Gleybodens in einem Fichtenwald der Schweizer Voralpen zu gewinnen. Die wichtigsten Fragestellungen waren: (1) Inwieweit ist eine erhöhte  $\text{NO}_3^-$ -Auswaschung eine Folge der N-Sättigung oder des schnellen Transports des eingetragenen Nitrats durch den Boden? (2) Welche Rolle spielen Fliesswege bei der N-Umsetzung im Boden? (3) Welche Bedeutung hat der gelöste organische N (DON) im Ökosystem? (4) Welche Auswirkungen haben Redoxbedingungen und Abflussprozesse auf die Mobilität von DON und gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC)?

Die N-Deposition wurde experimentell erhöht, indem  $30 \text{ kg NH}_4\text{NO}_3\text{-N ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$  mit Hilfe eines automatischen Sprinkelsystems während natürlichen Regenereignissen im Wald verteilt wurden. Ich untersuchte die Auswirkungen des erhöhten N-Eintrags auf 4 verschiedenen Skalen: 1. Im Kleinstbereich weniger  $\text{mm}^2$  mittels Mikrosaugkerzen, 2. in Flächen von je  $20 \text{ m}^2$ , in denen ich die N-Mineralisierung und die Denitrifikation mass sowie Bodenlösung sammelte, 3. in durch Gräben abgegrenzten Klein-Einzugsgebieten von  $1500 \text{ m}^2$  Fläche, 4. im Bachwasser des gesamten Einzugsgebietes mit einer Grösse von  $0.7 \text{ km}^2$ .

Drei Jahre erhöhter N-Eintrag wirkten sich weder auf die Vegetation noch auf die N-Pools des Bodens aus. Weder der gesamte N, der mikrobielle N noch der  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -extrahierbare N nahmen zu. Im Gegensatz hierzu erhöhten sich die N-Verluste aus dem Ökosystem durch Denitrifikation und  $\text{NO}_3^-$ -Auswaschung signifikant. Folgende Hinweise deuten darauf hin, dass das schnelle Ansprechen der  $\text{NO}_3^-$ -Auswaschung hydrologisch bedingt ist. Der Abfluss aus den Einzugsgebieten und dessen  $\text{NO}_3^-$ -Konzentrationen reagierten innerhalb von Minuten auf Niederschläge. Die chemische Zusammensetzung zeigte, dass ein Grossteil des Abflusses direkt aus dem Niederschlag stammte oder nur kurz mit dem Boden in Kontakt kam. Dies wird von der Untersuchung im  $\text{mm}^2$ -Bereich unterstützt. Farbtracer sowie Chlorid- und Sulfat-Gaben zeigen, dass ein grosser Teil des Bodens von dem infiltrierenden Wasser umflossen wurde. Eine nur kurze Kontaktzeit des Niederschlagswassers mit der Bodenmatrix ist die Folge. So kann  $\text{NO}_3^-$  im Ökosystem nicht vollständig aufgenommen werden.

Die erhöhte  $\text{NO}_3^-$ -Auswaschung ist daher nicht auf eine N-Sättigung, sondern in erster Linie auf einen schnellen Transport des eingetragenen Nitrats zurückzuführen.

Die Fliesswege im Boden, die anhand der Reaktion der Mikroaugkerzen auf den Farbtracer identifiziert wurden, zeigten eine gesteigerte N-Umsetzung im Vergleich zur Bodenmatrix. Die Bodenlösung der Fliesswege hatte höhere  $\text{NO}_3^-$ -Konzentrationen. Zudem wies das  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$  Verhältnis entlang von Fliesswegen grössere zeitliche Schwankungen auf als dasjenige der Bodenmatrix.

Die quantitativ wichtigste Form des gelösten Stickstoffs im Bodenwasser war DON. Unterhalb von 30 cm Tiefe lag der gelöste N vollständig in organischer Form vor. Der DON-Export aus den Einzugsgebieten lag bei ca.  $6 \text{ kg N ha}^{-1}\text{a}^{-1}$ . Dies entsprach 60% des gesamten N-Austrags und 35% der Nass- und Trocken-Deposition. Die Mobilisierung von DON erfolgte im Bestand und im Oberboden durch Auswaschung aus der organischen Substanz. Die Retention von DON im Ökosystem scheint nicht von biotischen, sondern vielmehr von abiotischen Prozessen, wie Sorption am Boden und Abflussprozessen, abzuhängen.

Die Redoxbedingungen beeinflussen die Mobilität von DOC und DON. Unter reduzierenden Verhältnissen waren die DOC und DON Konzentrationen des Bodenwassers im Mineralboden deutlich höher als unter oxidierenden Bedingungen. Die enge Beziehung zwischen DOC sowie DON und gelöstem Eisen deutet auf die reduktive Auflösung von Fe(III)-Oxiden als Hauptursache für die geringe Sorption des DOC und DON hin.

Abflussprozesse spielen eine entscheidende Rolle beim Transport des DOC und DON. Die Eigenschaften dieser Komponenten verändern sich bei Abflussereignissen stark. Im Abfluss aller Einzugsgebiete und im Zwischenabfluss in 30 bis 60 cm Tiefe nahmen die DOC und DON Konzentrationen während Abflussereignissen deutlich zu. Die erhöhten DOC Konzentrationen im Zwischenabfluss weisen auf einen präferentiellen vertikalen Transport von DOC bei hohen Abflüssen hin. In den Einzugsgebieten beruhen die zeitlichen Konzentrationsänderungen auf wechselnden Beiträgen verschiedener Abflusskomponenten. Mit einer End-member mixing analysis konnte ich zeigen, dass bei hohen Abflüssen das Abflusswasser in erster Linie aus dem Oberboden stammt. Dies erklärt die erhöhten DOC und DON Konzentrationen während Abflussereignissen.