

**Spektralphotometrische Bestimmung des  
pflanzenverfügbaren Nitrats in der Bodenlösung:  
Entwicklung einer *in-situ* Messmethode zur  
Optimierung der Fertigation im intensiven  
Gemüsebau**

Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades  
„Doktor der Agrarwissenschaften“  
(Dr. sc. agr.)

Fakultät Agrarwissenschaften

Institut für Kulturpflanzenwissenschaften  
Fachgebiet: Düngung mit Bodenstoffhaushalt  
Universität Hohenheim

vorgelegt von  
Stephan Mayer  
aus Langenenslingen

2015

Dekanin: Prof. Dr. Martina Brockmeier

Berichter: Prof. Dr. Torsten Müller

Mitberichter: Prof. Dr. Joachim Müller

Die vorliegende Arbeit wurde am 20.12.2014 von der Fakultät Agrarwissenschaften der Universität Hohenheim als „Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Agrarwissenschaften“ angenommen.

Tag der mündlichen Prüfung: 02. Februar 2015

1. Prüfer: Prof. Dr. Torsten Müller

2. Prüfer: Prof. Dr. Joachim Müller

3. Prüfer: Prof. Dr. Sabine Fiedler (Johannes Gutenberg-Universität Mainz)

Prüfungsvorsitz: Prof. Dr. Thilo Streck

*Meinen Geschwistern Martin († 26.01.2007) und Andrea († 26.10.2007)*

# Inhaltsverzeichnis

<b>INHALTSVERZEICHNIS</b> .....	<b>IV</b>
<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS</b> .....	<b>VI</b>
<b>TABELLENVERZEICHNIS</b> .....	<b>XI</b>
<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</b> .....	<b>XIII</b>
<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>XV</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XVII</b>
<b>1 EINLEITUNG UND STAND DER KENNTNIS</b> .....	<b>1</b>
1.1    MOTIVATION .....	1
1.2    METHODEN FÜR DIE BESTIMMUNG VON NITRAT .....	2
1.3    INTERFERENZ-PROBLEMATIK BEI DER UV-NITRATMESSUNG.....	7
1.4    N-AUFNAHME BEI PFLANZEN .....	11
1.5    RÄUMLICHE VARIABILITÄT UND DYNAMIK VON STICKSTOFF BEWIRTSCHAFTETER FLÄCHEN .....	14
1.6    GEWINNUNG VON BODENLÖSUNG MIT SAUGKERZEN.....	17
1.7    NANOFILTRATION.....	26
1.8    TRÖPFCHENBEWÄSSERUNG IM INTENSIVEN GEMÜSEBAU .....	30
<b>2 ZIELE DIESER ARBEIT</b> .....	<b>34</b>
2.1    WEITERENTWICKLUNG DER MESSMETHODE FÜR EINE ANWENDUNG IM FELD.....	34
2.2    ENTWICKLUNG DER DATENÜBERTRAGUNGS- UND DÜNGEEINHEIT ZUR STEUERUNG DER MESSUNG UND FERTIGATION.....	35
<b>3 ENTWICKLUNG DES NITRAT-ONLINE-MESSSYSTEMS UND DER AUTOMATISCHEN DÜNGESTEuerung</b> .....	<b>36</b>
3.1    PRINZIP UND FUNKTIONSWEISE DES NITROM.....	36
3.1.1 <i>Die Messkomponente</i> .....	37
3.1.2 <i>Die Düngekomponente</i> .....	39
3.1.3 <i>Die Software als Schnittstelle</i> .....	41
3.1.4 <i>Schlussfolgerungen</i> .....	43
3.1.5 <i>Ausblick</i> .....	45
3.2    SPEKTROMETER UND LICHTQUELLE .....	47
3.2.1 <i>Technische Spezifikationen</i> .....	48
3.2.2 <i>Test der spektralen Komponenten STS-UV und PX-2</i> .....	49
3.2.2.1    Material und Methoden.....	49
3.2.2.2    Ergebnisse.....	52
3.2.2.3    Diskussionen und Schlussfolgerungen.....	57
3.3    UNTERSUCHUNGEN ZU INTERFERENZEN BEI DER NITRATMESSUNG.....	60

3.3.1	<i>DOC: Untersuchung DOC-ähnlicher Strukturkomponenten auf ihre UV-Aktivität anhand einfacher organischer Verbindungen</i>	60
3.3.1.1	Ziele	60
3.3.1.2	Material und Methoden	60
3.3.1.3	Ergebnisse	62
3.3.1.4	Diskussion	69
3.3.1.5	Schlussfolgerungen	72
3.3.2	<i>Weitere potenzielle Interferenzen durch anorganische Ionen</i>	73
3.4	<b>KALIBRIERUNG DER MESSMETHODE</b>	76
3.4.1	<i>Stand der Kenntnis</i>	76
3.4.2	<i>Konzept der Kalibrierung</i>	77
3.4.3	<i>Nanofiltration zur Entfernung von Nitrat aus der Bodenlösung</i>	79
3.5	<b>ERSTE IN-SITU ANWENDUNG DER MESSKOMPONENTE – GEWÄCHSHAUSVERSUCH I</b>	82
3.5.1	<i>Ziele</i>	82
3.5.2	<i>Material und Methoden</i>	82
3.5.3	<i>Ergebnisse</i>	87
3.5.4	<i>Diskussion</i>	100
3.5.5	<i>Schlussfolgerungen</i>	105
3.6	<b>GEFÄßVERSUCH ZUR NITRATDETEKTION UND ZUM EINFLUSS VON VERSCHIEDENEN DOC-QUALITÄTEN AUF DIE UV-NITRATMESSUNG</b>	106
3.6.1	<i>Ziele</i>	106
3.6.2	<i>Material und Methoden</i>	106
3.6.3	<i>Ergebnisse</i>	111
3.6.4	<i>Diskussion</i>	124
3.6.5	<i>Schlussfolgerungen</i>	132
3.7	<b>IN-SITU ANWENDUNG DES KOMPLETTEN NITROM-PROTOTYPS INKLUSIVE AUTOMATISCHER FERTIGATION MIT BEGLEITENDEN UNTERSUCHUNGEN – GEWÄCHSHAUSVERSUCH II</b>	134
3.7.1	<i>Ziele</i>	134
3.7.2	<i>Material und Methoden</i>	134
3.7.3	<i>Ergebnisse</i>	146
3.7.4	<i>Diskussion</i>	155
3.7.5	<i>Schlussfolgerungen</i>	163
3.7.6	<i>Ausblick</i>	165
4	<b>ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION UND SCHLUSSFOLGERUNGEN</b>	166
5	<b>ALLGEMEINER AUSBLICK</b>	172
6	<b>DANKSAGUNG</b>	174
7	<b>LITERATUR</b>	176
8	<b>ANHANG</b>	195

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Gesamtzahl extrahierter Zellen der drei verwendeten Böden, die in den einzelnen Größenfraktionen gefunden wurden (nach Portillo et al., 2013) .....	23
Abbildung 2: Verschiedene Einbaumöglichkeiten einer Saugkerze in den Boden: horizontal (a), vertikal ohne Schaft (b), schräg in einem bestimmten Winkel (c), vertikal mit Schaft (d) und Kragen (e), gestörter Boden (f), ungestörter Boden (g) (nach Weihermüller et al., 2007).....	24
Abbildung 3: Porengrößen und Druckbereiche von verschiedenen Membrantrennverfahren (Quelle: DVGW Technologie-Report Nr. 03/08).....	27
Abbildung 4: Mechanismus der Dead-End-Filtration und der Cross-Flow-Filtration im Vergleich (Quelle: www.memos.filtration.de) .....	29
Abbildung 5: Messzelle mit Fittings für Probeführenden Schlauch (1), Kollimationslinsen (2) und Lichtleitfasern (3). Der Pfeil gibt die Richtung der Probenführung an.....	37
Abbildung 6: Das NITROM mit Düngekomponente und Messkomponente: Düngepumpe (1), Durchflusssensor in Düngeleitung (2), Ventil in Düngeleitung (3), Durchflusssensor in Bewässerungsleitung (4), Netzstecker 12 Volt (5), Drucksensor (6), Vakuumpumpe (7), Füllstandsmelder in Sammelflasche (8), Sammelflasche (9), UV-Spektrometer (10), Xenonlampe (11), Messzelle (12), Lichtleitfasern (13), Saugkerze (14), zentraler Server mit Steuerungssoftware, Düngerechner (15) .....	40
Abbildung 7: Steuerungssoftware für das NITROM, Softwareteil Messkomponente, Fenster „Parameter“. Grüne Felder zeigen eine aktive Verbindung zu den einzelnen Komponenten an..	42
Abbildung 8: Absorption bei 231 nm in Abhängigkeit von der Nitratkonzentration (0 – 150 mg L <sup>-1</sup> ), gemessen mit dem Mikrospektrometer .....	52
Abbildung 9: Absorption bei 240 nm in Abhängigkeit von der Nitratkonzentration (150 – 1000 mg L <sup>-1</sup> ), gemessen mit dem Mikrospektrometer .....	53
Abbildung 10: Absorption bei 257 nm (Bereich der Referenzwellenlängen) in Abhängigkeit von der Nitratkonzentration (0 – 1000 mg L <sup>-1</sup> ), gemessen mit dem Mikrospektrometer .....	53
Abbildung 11: Wellenlängenspezifisches SNR des Mikrospektrometers bei Integrationszeit 100 ms (n = 80) .....	55
Abbildung 12: Technische Präzision des Mikrospektrometers bei der spektralphotometrischen Nitratmessung: mittlere normierte Standardabweichung und ihre Streuung in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Messbereich 1 – 1000 mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> L <sup>-1</sup> , 3 Kalibrierpunkte pro Wellenlänge.....	56
Abbildung 13: Temperatursensitivität des Mikrospektrometers: Counts einer Nitratstandardreihe (1 – 1000 mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> L <sup>-1</sup> ) bei 5 und 30°C. Wellenlängenbereich 230 – 260 nm.....	57
Abbildung 14: UV-Absorption: Vergleich DOC-ähnlicher Strukturen .....	62
Abbildung 15: UV-Absorption von Phenol. Konzentrationen: 1 und 2 mmol L <sup>-1</sup> Phenol plus eine Referenz .....	63
Abbildung 16: UV-Absorption von Tetrachlorethen. Konzentrationen von 0,1 – 1 mmol L <sup>-1</sup> plus eine Referenz .....	63
Abbildung 17: Einfluss struktureller Diversität von DOC auf das UV-Spektrum: Phenol pur und in Kombination mit 1-Hexanol .....	64

Abbildung 18: Einfluss struktureller Diversität von DOC auf das UV-Spektrum: Kombination von Capronsäure und Tetrachlorethen in verschiedenen Konzentrationen.....	65
Abbildung 19: Einfluss struktureller Diversität von DOC auf das UV-Spektrum: Kombination von Phenol und Tetrachlorethen in verschiedenen Konzentrationen .....	66
Abbildung 20: Nachweisbarkeit von Nitrat: Nitrataufstockung in Anwesenheit von 1 mmol L <sup>-1</sup> Phenol. Nitratkonzentrationen in mg L <sup>-1</sup> : 0, 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 150, 200, 250.....	67
Abbildung 21: Nachweisbarkeit von Nitrat: Nitrataufstockung in Anwesenheit von 0,5 mmol L <sup>-1</sup> Tetrachlorethen. Nitratkonzentrationen in mg L <sup>-1</sup> : 0, 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 150, 200, 250 .	67
Abbildung 22: Nachweisbarkeit von Nitrat: Phenolaufstockung in Anwesenheit von 50 mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> L <sup>-1</sup> . Phenolkonzentrationen in mmol L <sup>-1</sup> : 0, 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5 .....	68
Abbildung 23: Nachweisbarkeit von Nitrat: Tetrachlorethenaufstockung in Anwesenheit von 50 mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> L <sup>-1</sup> . Tetrachlorethenkonzentrationen in mmol L <sup>-1</sup> : 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5.....	69
Abbildung 24: Nachweisbarkeit von Nitrat: Tetrachlorethenaufstockung mit Nitrat (50 mg L <sup>-1</sup> ) und ohne Nitrat. ....	70
Abbildung 25: Calciuminterferenz (in Bodenlösung) .....	73
Abbildung 26: Chloridinterferenz (in dest. Wasser).....	73
Abbildung 27: Kalium- und Sulfatinterferenz (in dest. Wasser) .....	73
Abbildung 28: Nanofiltrationsanlage, die vom IKTS für den Labormaßstab angefertigt wurde und zur Entfernung von Nitrat aus Bodenlösung eingesetzt wird. 1 Membranen, 2 Steuerung, 3 Pumpe, 4 Durchflussmesser, 5 Permeatausfluss, 6 Rückführung des Konzentrats in den Kreislaufbehälter (befindet sich hinter der Montageplatte).....	81
Abbildung 29: Spektralphotometrische Messungen am 31.10. in Zeitabständen von 2 Minuten – 2 Stunden an SK1 als DFM (n = 37) .....	88
Abbildung 30: Ausschnitt von 14:00 – 17:00 Uhr der spektralphotometrischen Messungen vom 31.10. an SK1 .....	89
Abbildung 31: Temperaturverlauf im Gewächshaus am 31.10., dokumentiert zu 11 Messzeitpunkten der spektralphotometrischen Messungen .....	89
Abbildung 32: Vergleich der beiden Messarten DFM und ZIM anhand der Daten von SK1 (n = 26). Die DFM-Werte sind Mittelwerte aus einer aktuellen und einer jeweils vorangegangenen DFM .....	90
Abbildung 33: ZIM (Counts) mit den zugehörigen Nitrat- und DOC-Referenzwerten von SK1 (ungedüngter Plot) im Zeitverlauf (02.10. – 04.12.). Die Punkte stellen die einzelnen Messungen dar (n = 43, jeweils) .....	91
Abbildung 34: Plot der Nitratkonzentration gegen die gemessenen Counts bei 232 nm von SK1 (n = 43) .....	91
Abbildung 35: Plot der DOC-Konzentration gegen die gemessenen Counts bei 256 nm von SK1 (n = 41) .....	92
Abbildung 36: Multiple Lineare Regression: Plot der Prognosewerte gegen beobachtete Werte der Nitratkonzentration mit den Daten von SK1 des Gewächshausversuchs I (n = 43) .....	92
Abbildung 37: Polynomiale Multiple Regression: Plot der Prognosewerte gegen beobachtete Werte der Nitratkonzentration mit den Daten von SK1 des Gewächshausversuchs I (n = 43) .....	93

Abbildung 38: Polynomiale Multiple Regression: beobachtete Werte und Prognosewerte für SK1 im Zeitverlauf des Messzeitraums (n = 43) .....	94
Abbildung 39: ZIM (Counts) mit den zugehörigen Nitrat- und DOC-Referenzwerten von SK2 (gedüngter Plot) im Zeitverlauf (18.10. – 02.12.) Integrationszeit: 700 ms, n = 32, jeweils .....	96
Abbildung 40: Plot der Nitratkonzentration gegen die gemessenen Counts bei 232 nm von SK2. Integrationszeit 700 ms .....	96
Abbildung 41: Plot der DOC-Konzentration gegen die gemessenen Counts bei 256 nm von SK2. Integrationszeit 200 ms .....	97
Abbildung 42: Counts bei 232 nm der ZIM mit den zugehörigen Nitrat- und DOC-Referenzwerten von SK1SB (ungedüngter Plot außerhalb des Gewächshauses, n = 21, jeweils) im Zeitverlauf (05.11. – 06.12.). Integrationszeit: 200 ms.....	98
Abbildung 43: Counts bei 232 nm der ZIM mit den zugehörigen Nitrat- und DOC-Referenzwerten von SK2SB (gedüngter Plot außerhalb des Gewächshauses, n = 21, jeweils) im Zeitverlauf (05.11. – 06.12.). Integrationszeit: 200 ms .....	98
Abbildung 44: Plot der Temperaturdaten gegen die Counts bei 232 nm von SK1 (n = 23).....	99
Abbildung 45: Plot der Temperaturdaten gegen die Counts bei 256 nm von SK1 (n = 23).....	100
Abbildung 46: Messkurve (Counts) und Temperaturkurve der Messungen vom 31.10.....	101
Abbildung 47: Plot der Counts bei 232 nm gegen die zur selben Uhrzeit gemessene Temperatur ...	102
Abbildung 48: Plot der Counts bei 232 nm gegen die um zwei Stunden nach hinten versetzte Temperatur .....	102
Abbildung 49: Absorption der Bodenlösungs-proben der Humus-Braunerde im Zeitverlauf bei 232 nm, n = 20, jeweils. Pfeile markieren Düngung .....	112
Abbildung 50: Absorption der Bodenlösungs-proben der Humus-Braunerde im Zeitverlauf bei 254 nm, n = 20, jeweils. Pfeile markieren Düngung .....	112
Abbildung 51: Absorption der Saugkerzenproben der Bio-Universalerde im Zeitverlauf bei 244 nm, n = 20, jeweils. Pfeile markieren Düngung .....	113
Abbildung 52: Absorption der Saugkerzenproben der Bio-Universalerde im Zeitverlauf bei 254 nm n = 20, jeweils. Pfeile markieren Düngung .....	113
Abbildung 53: PMR-Kalibrierungen und deren Validierung sowie anhand der Kalibrierungen prognostizierte Nitratkonzentrationen der drei Böden FL, SB und HB. Werte aller drei Wiederholungen jeweils zusammengefasst und aufsteigend sortiert. Kalibrierung n = 28, Validierung n = 5, prognostizierte Werte n = 60, jeweils für FL, SB und HB.....	116
Abbildung 54: PMR-Kalibrierung und deren Validierung sowie anhand der Kalibrierung prognostizierte Nitratkonzentrationen der zwei Substrate BU und EC. Werte aller drei Wiederholungen jeweils zusammengefasst und aufsteigend sortiert. Kalibrierung n = 28, Validierung n = 5, prognostizierte Werte n = 60, jeweils. EC auf rechter y-Achse dargestellt .....	117
Abbildung 55: Zusammenfassung der Kalibrier- und Validierpunkte aller fünf Kalibrierungen, aufgetragen gegen die zugehörigen prognostizierten Werte. Trendlinie durch Null gezwungen. Kalibrierpunkte n = 140, Validierpunkte n = 25, prognostizierte Werte n = 165.....	118
Abbildung 56: DOC-Konzentrationen der Saugkerzenproben der drei Wiederholungen des Bodens FL jeweils mit und ohne Vorsäulen (n = 12, jeweils), jeweils dargestellt im zeitlichen Verlauf der	

Messungen. Nummer 13 und Nummer 25 auf der x-Achse sind jeweils der Anfang der nächsten Wiederholung .....	119
Abbildung 57: DOC-Konzentrationen der Saugkerzenproben der drei Wiederholungen des Bodens SB jeweils mit und ohne Vorsäulen (SB2 und SB3 n = 12, SB1 n = 10), jeweils dargestellt im zeitlichen Verlauf der Messungen. Nummer 13 und Nummer 25 auf der x-Achse sind jeweils der Anfang der nächsten Wiederholung .....	120
Abbildung 58: DOC-Konzentrationen der Saugkerzenproben der drei Wiederholungen des Substrats BU jeweils mit und ohne Vorsäulen (n = 12, jeweils), jeweils dargestellt im zeitlichen Verlauf der Messungen. Nummer 13 und Nummer 25 auf der x-Achse sind jeweils die Anfang der nächsten Wiederholung .....	121
Abbildung 59: Universalkalibrierung anhand des kompletten Datensatzes aus der zweiten Phase des Gefäßversuchs. Nitratvalidierpunkte n = 51, Nitratkalibrierpunkte n = 161, prognostizierte Nitratwerte n = 212. ....	122
Abbildung 60: Absorptionswerte der „Standardbodenlösung“ bei 232 nm, die vor und nach jeder spektralphotometrischen Messung mit dem „JAZ“ mit erfasst wurden .....	124
Abbildung 61: Einfache Lineare Regression der Absorption bei 232 nm gegen die Nitratkonzentration von HB2 .....	125
Abbildung 62: Absorption und DOC-Konzentration der Saugkerzenproben von BU3 im Zeitverlauf. DOC-Konzentration auf rechter y-Achse dargestellt .....	125
Abbildung 63: Absorption und Nitratkonzentration der Saugkerzenproben von BU3 im Zeitverlauf. Nitratkonzentration auf rechter y-Achse dargestellt .....	126
Abbildung 64: Anordnung der Spinatpflanzen um den Tropfschlauch .....	135
Abbildung 65: Versuchsaufbau im Gewächshaus mit Messkomponente (1), Düngekomponente (2), Düngebehälter (3), Vakuumbehälter für Saugkerzen (4), Sammelflaschen für Saugkerzen (5). ....	137
Abbildung 66: Mikrocontroller der Düngekomponente im Detail: Anschlüsse für Ventile (1), Durchflusssensoren (2), Düngepumpe (3) und 12 Volt Netzstecker (4) .....	137
Abbildung 67: Messkomponente im Detail: Mikrocontroller (1), Spektrometer (2), Xenonlichtquelle (3), Minivakuumpumpe (4), Drucksensor (5, hinter Holzbrett), Messzelle (6), Lichtleitfasern (7), Sammelflasche mit Füllstandsmelder (8), Schlauch zur Saugkerze (9), Saugkerze (10) .....	137
Abbildung 68: Düngekomponente mit Düngeföhrung in die Bewässerung und Steuerung mittels verschiedener Ventile und Durchflusssensoren. Wa: Wasseranschluss, D1 und D2: Durchflusssensoren, V1 und V2: Magnetventile, Bs: Bewässerungsschlauch, Db+Dp: Düngebehälter und Düngepumpe, Mc: Mikrocontroller, 12V Nt: 12 Volt Netzteil .....	138
Abbildung 69: Anordnung der Saugkerzen auf den zwei für die Düngung vorgesehenen Versuchsbeeten. Die Saugkerze für das NITROM ist schwarz dargestellt, die Punkte in den gestrichelten Linien (Bewässerungsschlauch) stellen die Tropfstellen dar .....	139
Abbildung 70: Einzelne Schritte und Maßnahmen des Versuchs zum Test der Technik des NITROM sowie der Begleituntersuchungen im Zeitverlauf .....	141
Abbildung 71: Kalibrierdiagramm mit Kalibrierpunkten (●) und Validierpunkten (□) .....	143
Abbildung 72: Wellenlängen für Kalibrierung 1 und 2 der Feldmessungen im Gewächshausversuch II .....	144

Abbildung 73: NITROM-Messwerte (Counts, linke y-Achse, n = 998) und gemessener Nitrat-N-Gehalt in $\text{mg NO}_3^- \cdot \text{N L}^{-1}$ (Rohdaten und gleitendes Mittel, rechte y-Achse) von Kalibrierung 1 (n = 172) und Kalibrierung 2 (n = 826) . Datenlücken > 9 Stunden sind durch eine x-Achsenunterbrechung gekennzeichnet. Die Pfeile markieren die Düngetermine .....	147
Abbildung 74: NITROM-Messwerte (Counts, linke y-Achse, n = 998) und berechneter Nitrat-N-Gehalt in $\text{kg NO}_3^- \cdot \text{N ha}^{-1}$ (Rohdaten und gleitendes Mittel, rechte y-Achse) von Kalibrierung 1 (n = 172) und Kalibrierung 2 (n = 826) . Datenlücken > 9 Stunden sind durch eine x-Achsenunterbrechung gekennzeichnet. Die Pfeile markieren die Düngetermine .....	149
Abbildung 75: Ausschnitt der NITROM-Messwerte (Counts, linke y-Achse) und daraus berechneter Nitrat-N-Gehalte in $\text{kg NO}_3^- \cdot \text{N ha}^{-1}$ (Rohdaten und gleitendes Mittel, rechte y-Achse) vom 22.03. – 26.03. mit positiven und negativen Peaks durch Luftblasendurchgänge in der Messzelle.....	150
Abbildung 76: Messausschnitt von 24 Stunden (25.03. 11:30 Uhr – 26.03. 11:30 Uhr) mit aus NITROM-Messwerten berechneten Nitrat-N-Gehalten in $\text{kg NO}_3^- \cdot \text{N ha}^{-1}$ (Rohdaten und gleitendes Mittel) .....	151
Abbildung 77: Mittelwert und Standardabweichung der 10 Saugkerzen in den zwei gedüngten Beeten zu den vier Probenahmeterminen (n = 40).....	151
Abbildung 78: Mittelwert und Standardabweichung der Nitrat-N-Ergebnisse aus den Bohrstockbeprobungen der zwei gedüngten Beete zu den fünf Probenahmeterminen (n = 30)	152
Abbildung 79: Vergleich der mittleren Nitrat-N-Gehalte in den Tropfstellen mit den jeweils gemittelten Ergebnissen der Saugkerzenproben und der NITROM-Messwerte. ....	154
Abbildung 80: Einfache Lineare Regression der Counts bei 245,46 nm von Kalibrierung 1+2 gegen die auf der Grundlage der PMR-Kalibrierung berechneten Nitrat-N-Gehalte von Kalibrierung 1+2 (n = 998) .....	161
Abbildung 81: Versuchsbeete des Gewächshausversuchs II am 11.04. Links die mit NITROM gedüngten Beete, rechts die ungedüngten Beete .....	163
Abbildung 82: DOC-Kalibrierung des NITROM an Daten von FL und SB aus der ersten Phase des Gefäßversuchs (Kapitel 3.6), n = 64, davon 54 für die Kalibrierung und 10 für die Validierung .	172

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Häufige Werte anorganischer Ionen in Ap-Horizonten von Ackerböden (nach Blume et al., 2010).....	10
Tabelle 2: Toleranzgrenzen anorganischer Ionen, bis zu der eine Nitratmessung nicht beeinflusst wird (nach Tu et al., 2010) .....	11
Tabelle 3: Benötigte Probenanzahl für die Bestimmung des mittleren Nitrat-N-Gehalts auf einem 1 ha großen Plot für drei Probenahmetermine und drei unterschiedliche Genauigkeitsstufen ( $\epsilon$ ), bei $\alpha < 0,05$ (nach Meirvenne & Hofman, 1989) .....	15
Tabelle 4: Aufgaben der Mess- und Düngekomponente sowie der Steuerungssoftware des NITROM44	
Tabelle 5: Technische Eigenschaften der Spektrometer und Lichtquellen, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden (Quelle: www.oceanoptics.com) .....	48
Tabelle 6: Labortechnisches SNR des Mikrospektrometers: mittleres SNR, mittlere Differenz max.-min. Wert, mittlere Standardabweichung und deren Streuung (n = 80).....	54
Tabelle 7: Feldtechnisches SNR des Mikrospektrometers bei einer Integrationszeit von 500 ms: mittleres SNR, mittlere Differenz max.-min. Wert, mittlere Standardabweichung und deren Streuung (n = 150) .....	55
Tabelle 8: Kombinationen und Konzentrationen der mit dem Spektrometer „JAZ“ gemessenen organischen Verbindungen zum Einfluss der strukturellen Diversität von DOC auf die UV-Messung von Nitrat.....	61
Tabelle 9: Eigene Messungen zur Konzentration anorganischer Ionen in Bodenlösungen von Oberböden drei verschiedener Böden und zwei unterschiedlicher Substrate .....	74
Tabelle 10: Spezifikationen der Saugkerzen, die für Versuche im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden.....	86
Tabelle 11: Wellenlängen, die für die Regressionen als Prädiktorvariablen verwendet wurden .....	87
Tabelle 12: Beobachtete Werte und Prognosewerte der Validierung für die Kalibrierung an den Daten von SK1 aus dem Gewächshausversuch I anhand einer Polynomialen Multiplen Regression und einer Multiplen Linearen Regression.....	95
Tabelle 13: $R^2$ und p-Werte der Einfachen Linearen Regressionen von SK1SB und SK2SB.....	99
Tabelle 14: Standort und Herkunft der Böden/Substrate, die für den Gefäßversuch verwendet wurden .....	107
Tabelle 15: Individuelle Integrationszeiten für die spektralphotometrischen Messungen der Böden und Substrate des Gefäßversuchs (erste Phase) .....	108
Tabelle 16: Nitrat- und DOC-Konzentrationen der Referenzmessungen von Humus-Braunerde und Bio-Universalerde .....	114
Tabelle 17: Relative mittlere Schätzfehler der Kalibrierungen und Validierungen der drei Böden und der zwei Substrate in %. Wert in Klammern ist inklusive „Ausreißer“ .....	117
Tabelle 18: Daten der relativen und absoluten Schätzfehler der PMR-Universalkalibrierung anhand des kompletten Datensatzes (FL, SB und BU) .....	123
Tabelle 19: Daten der relativen und absoluten Schätzfehler der PMR-Universalkalibrierung: kompletter Datensatz von FL und SB (ohne BU) .....	123

Tabelle 20: Verhältnisse zwischen den Wellenlängen 254 und 232 als Indikator des relativen Aromaten- zu Alken-Verhältnis verschiedener Bodenlösungen aus der ersten Phase des Gefäßversuchs .....	129
Tabelle 21: Termine der Bohrstockbeprobungen und beprobte Beetbereiche .....	140
Tabelle 22: Wellenlängen für Kalibrierung 1 und 2 der Feldmessung im Gewächshausversuch II....	145
Tabelle 23: Nitratentfernung aus der Kalibrierbodenlösung mittels Nanofiltration (DW = destilliertes Wasser) .....	146
Tabelle 24: Mittelwerte und Standardabweichung des Nitrat-N-Gehalts sowie mittlerer Wassergehalt der Bodenproben aus den Bohrstockbeprobungen .....	153
Tabelle 25: Mittlere Nitrat-N-Gehalte ( $\text{kg ha}^{-1}$ ) und Signifikanzen (unterschiedliche Buchstaben zeigen signifikante Unterschiede) der Beprobungsarten Bohrstock, Saugkerze und NITROM zu den jeweiligen Probenahmeterminen. Die Signifikanzen gelten nicht zwischen verschiedenen Probenahmeterminen .....	154

**Abkürzungsverzeichnis**

BU .....	Bio-Universallerde
cm .....	Zentimeter
Da .....	Dalton
DC.....	Gleichstrom
DFM .....	Durchflussmessung
DOC .....	Dissolved Organic Carbon
EC .....	Einheitserde Classic
ELR .....	Einfache Lineare Regression
ET .....	Evapotranspiration
FDR.....	Frequency Domain Reflectometry
FIA .....	Flow Injektion Analysis
FL.....	Filderlehm
GPRS.....	General Packet Radio Service
ha .....	Hektar
HB .....	Humus-Braunerde
ICP-OES .....	optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas (engl.: inductively coupled plasma optical emission spectrometry)
ISE .....	Ionenselektive Elektrode (engl.: Ion Selective Electrode)
KAK.....	Kationenaustauschkapazität
KAS.....	Kalkammonsalpeter
KCl .....	Kaliumchlorid
kDa.....	Kilodalton
KNO <sub>3</sub> .....	Kaliumnitrat
L .....	Liter
mA.....	Milliampere
mbar.....	Millibar
ml .....	Milliliter
MLR .....	Multiple Lineare Regression
ms .....	Millisekunde
N .....	Stickstoff
NITROM.....	Nitrat-Online-Messsystem
NMR.....	Kernspinresonanzspektroskopie (engl.: Nuclear Magnetic Resonance)

PA	Polyamid (Nylon)
p.a.	<i>pro analysi</i> (chemischer Reinheitsgrad)
PE	Polyethylen
PMR	Polynomiale Multiple Regression
PP	Polypropylen
p.s.	<i>pro synthesi</i> (chemischer Reinheitsgrad)
PTFE	Polytetrafluorethylen
PUR	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
PVDF	Polyvinylidenfluorid
SB	Sandige Braunerde
SK	Saugkerze
SK_SB	Saugkerze_Senf-Beet
SPE	Solid Phase Extraction
TDR	Time Domain Reflectometry
UVSD	UV spectra deconvolution
V	Volt
VS	Vorsäule
ZIM	Zeitintegrierte Messung

## Zusammenfassung

Bei vielen Sonderkulturen, hauptsächlich aber im intensiven Gemüsebau, kann sich bereits ein geringer Mangel an Stickstoff stark qualitäts- und ertragsmindernd auswirken. Daher wird besonders dort häufig im Überschuss gedüngt. Dies bedeutet, im Vergleich zu dem tatsächlichen N-Bedarf einer Kultur, oft einen erhöhten Aufwand an Dünger, was zu starken N-Verlusten durch Auswaschung führen kann. Stark nitratbelastete Grund- und Oberflächengewässer sind vielerorts die Folge.

Eine *in-situ* Methode zur fortlaufenden Bestimmung des aktuellen, für die Pflanzen verfügbaren Nitratgehalts in der Bodenlösung, welche die Grundlage für eine angepasste, kulturgerechte Düngung sein kann, fehlt bisher für die Praxis. Mit einer solchen Methode könnten Nitratüberschüsse minimiert, Dünger eingespart und durch das Wegfallen von  $N_{\min}$ -Probennahmen auch der Arbeitsaufwand verringert werden. Aus Tröpfchenbewässerungssystemen könnten so verbesserte Fertigationssysteme entstehen.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde eine solche *in-situ* Methode, mit der Nitrat in Bodenlösungen spektralphotometrisch im UV-Bereich detektiert und quantifiziert werden kann, entwickelt. Auf Grundlage von Messdaten und deren Abgleich mit dem N-Bedarf der wachsenden Kultur kann damit eine angepasste Düngung realisiert werden.

Die Gewinnung der dafür erforderlichen Bodenlösung im Feld erfolgt mit Hilfe von Saugkerzen, die an ein Unterdrucksystem angeschlossen sind, welches die Bodenlösung durch eine Messzelle leitet. Dort findet die spektralphotometrische Messung statt. Die Messdaten werden auf einem zentralen Server ausgewertet. Nach Berechnung der aktuellen Nitratkonzentration aus den Spektraldaten und Abgleich mit dem aktuellen N-Bedarf der Kultur wird über die Notwendigkeit und Menge einer Düngung entschieden, welche vollautomatisch ausgeführt werden kann. Anhand von zahlreichen Laborversuchen, einem Gefäßversuch und zwei Gewächshausversuchen wurde die Eignung des Nitrat-Online-Messsystems (NITROM) für die Bestimmung der Nitratkonzentration in Bodenlösung an insgesamt zwölf Böden, zwei Gartenbausubstraten und drei Kulturen getestet, geeicht und validiert.

Laborergebnisse zur Absorption von Nitrat im UV-Bereich zwischen 230 und 260 nm in einer reinen Nitratstandardreihe ( $0 - 1000 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ ) zeigen für verschiedene

Wellenlängen einen sehr engen linearen Zusammenhang (231 und 240 nm:  $R^2 > 0,999$ ,  $p < 0,001$ ). Niedrige Nitratkonzentrationen ( $0 - 150 \text{ mg L}^{-1}$ ) werden dabei zwischen 230 und 240 nm präzise gemessen, hohe Nitratkonzentrationen ( $150 - 1000 \text{ mg L}^{-1}$ ) dagegen zwischen 240 und 250 nm. Für UV-Messungen in Bodenlösung, welche unter dem Einfluss verschiedener Interferenzen stattfinden, kann keine Linearität erreicht werden (siehe unten).

Die Hauptinterferenz bei der Nitratmessung im Feld geht von Aromaten und Alkenen des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC, engl.: dissolved organic carbon) aus. Die komplexe Struktur von DOC kann in einer Kalibrierung nur über einen Multiwellenlängenansatz berücksichtigt werden, in den Wellenlängen aus dem Bereich für niedrige und hohe Nitratkonzentrationen sowie aus dem Referenzbereich ohne Nitratabsorption (250 – 260 nm) einfließen. Daher werden zur Berechnung der Nitratkonzentration aus den Spektraldaten Polynomiale Multiple Regressionen (PMR) verwendet.

Eine PMR eignete sich, im Vergleich zu einer Einfachen Linearen oder Multiplen Linearen Regression (ELR, MLR) zur Schätzung der Nitratkonzentration aus Spektraldaten am besten. Dies konnte mit den Felddaten des ersten Gewächshausversuchs gezeigt werden (PMR:  $R^2 = 0,963$ ,  $p < 0,001$ ; MLR:  $R^2 = 0,948$ ,  $p < 0,001$ ; ELR 232 nm:  $R^2 = 0,093$ ,  $p = 0,047$ ).

Der Gefäßversuch mit drei unterschiedlichen Böden und zwei Gartenbausubstraten ließ u.a. Schlüsse zur DOC-Qualität unterschiedlicher Standorte zu und bestätigte die Notwendigkeit einer standortspezifischen Kalibrierung der Messmethode.

Im zweiten Gewächshausversuch wurde die komplette Technik des NITROM getestet. Aus halbstündigen Messdaten wurde im Zeitraum von fünf Wochen online, anhand einer PMR-Kalibrierung, eine Kurve des Nitratgehalts im Boden erstellt ( $n = 998$ ), nach der sich Düngegaben orientierten. Die Düngeereignisse sind in der Kurve als deutliche Peaks erkennbar. Die PMR der Kalibrierung (mit 15 Wellenlängen und  $n = 36$ ) ist höchst signifikant ( $p = 0,001$ ) und zeigt ein  $R^2 > 0,999$ , die Validierung dieser Kalibrierung zeigt einen relativen Schätzfehler von 6,1 %. Die Eignung dieser Methode zur *in-situ* Bestimmung der Nitratkonzentration und Steuerung einer angepassten, kulturgerechten Düngung auf Basis von Messdaten konnte damit bestätigt werden.

Weitere Entwicklungsschritte zur Verfeinerung der Mess- und Auswertetechnik sowie eine Kalibrierung der Methode auf DOC sind angedacht.

## Abstract

For many specialized cultivations, mainly in intensive horticulture, a slight N-deficiency may dramatically reduce crop quality and yield. Hence, especially in this case, fertilizer is often applied in surplus. Compared to the real N-demand of a crop, this results in a large investment in fertilizer and may also promote nitrogen loss due to leaching. At many sites, the consequences of this are nitrate contaminated ground and surface water.

An *in-situ* method for the continuous determination of the actual and plant-available nitrate content in soil solution, which may be fundamental for adapted and culture specific fertilization, has not yet been created for practical use in horticulture. Such a method would minimize excessive nitrate loads, reduce fertilizer use as well as omit labor required for soil sampling for  $N_{\min}$  determination.

The aim of this thesis is to develop such an *in-situ* method. For this purpose, nitrate was detected and quantified in soil solution by ultraviolet spectrophotometry.

Based on these measurements and a comparison with the N-demand of the chosen crop, an adapted fertilization plan was established.

Recovery of the necessary soil solution was carried out in the field with the aid of suction cups, which were connected to a vacuum system, which directed the solution to a measuring cell where the spectrophotometric measurement was performed. The data was collected and evaluated on an external server. After the calculation of the actual nitrate concentration, based on the spectral data, and comparing them to the N-demand, the need and amount of fertilization was determined. This process is performed automatically.

Based on numerous lab experiments, one pot and two greenhouse experiments, the suitability of the nitrate-online-measurement-system (NITROM) for the determination of nitrate concentration in soil solution was tested, calibrated and validated on a total of twelve soil types, two gardening substrates and three different cultures.

For the calculation of the nitrate concentration from spectral data, simple and multiple linear regressions (SLR, MLR), as well as polynomial multiple regression (PMR), were compared.

Lab results of the nitrate UV absorption between 230 and 260 nm in pure nitrate standards ( $0 - 1000 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ ) showed highly linear relationships for several wavelengths (231 und 240 nm:  $R^2 > 0.999$ ,  $p < 0.001$ ). Low nitrate concentrations

(0 – 150 mg L<sup>-1</sup>) were precisely determined between 230 and 240 nm, while high nitrate concentrations (150 – 1000 mg L<sup>-1</sup>) were determined between 240 and 250 nm. For UV measurements in soil solution with several interfering substances, no linearity was achieved (see below).

The predominant interfering substances for nitrate measurements in the field are aromatic and alkene compounds in dissolved organic carbon (DOC). The complex structure of DOC may only be considered in a calibration through a multi-wavelength approach, accounting for wavelengths from the ranges of high and low nitrate concentrations as well as the reference range without nitrate absorption (250 – 260 nm).

The PMR, in comparison to SLR and MLR, fit best for the estimation of nitrate concentration from spectral data. This can be seen in the field data obtained from the first greenhouse experiment (PMR:  $R^2 = 0.963$ ,  $p < 0.001$ ; MLR:  $R^2 = 0.948$ ,  $p < 0.001$ ; SLR 232 nm:  $R^2 = 0.093$ ,  $p = 0.047$ ).

The pot experiment with three different soil types and two gardening substrates allowed i.a. conclusions of DOC quality on different sites and confirms the need for a site-specific calibration of the measurement method.

During the second greenhouse experiment, the entire NITROM technology was tested. Data obtained during half an hour intervals over a period of five weeks was evaluated online. Using a PMR calibration, a soil nitrate content curve ( $n = 998$ ) was created and fertilizer loads were adapted. The fertilization events are clearly recognizable as distinct peaks in the graph. The PMR calibration (with 15 wavelength and  $n = 36$ ) was highly significant ( $p = 0.001$ ) and had a  $R^2 > 0.999$ . The validation of the calibration reveals a relative estimation error of 6.1 %. The suitability of this method for *in-situ* determination of the nitrate concentration, as well as an adapted and culture specific fertilization management on the basis of measured data, can be confirmed.

Further improvements to refine the measurement technology and evaluation procedure, as well as calibration of the method for DOC, are planned.

# 1 Einleitung und Stand der Kenntnis

## 1.1 Motivation

Ein großer Teil der heutigen Stickstoffbelastung von Grund- und Oberflächengewässer geht von der Landwirtschaft aus (Strebel et al., 1989; Addiscott et al., 1991; Jones & Schwab, 1993; Prakasa Rao & Puttanna, 2000; Stoate et al., 2001; van der Ploeg et al., 2001; Dilling & Kaiser, 2002; Addiscott, 2007). Besonders in Gebieten mit intensivem Gemüse-, Obst- oder Weinbau übersteigt in Deutschland die Nitratkonzentration im Grundwasser oft den Grenzwert von  $50 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$  (Blume et al., 2010). Das leicht lösliche Nitrat wird im Boden kaum sorbiert. Von Pflanzen und Mikroorganismen nicht aufgenommenes Nitrat ist daher stark auswaschungsgefährdet (Dinnes et al., 2002).

Bei Intensivkulturen, besonders im intensiven Gemüsebau, wird häufig bewusst im Überschuss gedüngt, um Qualitäts- und Ertragseinbußen durch N-Mangel vorzubeugen (Hartz et al., 1993; Van Loon et al., 2011). Über  $1000 \text{ kg N ha}^{-1}$  können auf diese Weise im Boden akkumuliert werden und eine potenzielle Gefahr für das Grundwasser darstellen (Thompson et al., 2000; Hu et al., 2012). Auswaschungsraten zwischen  $200$  und  $500 \text{ kg NO}_3^- \text{ N ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$  in bewässertem Gemüsebau werden oft beobachtet (Bruckler et al., 1997; Ramos et al., 2002; Schwarz et al., 2004; Song et al., 2009).

In der Literatur werden viele Maßnahmen diskutiert, um die Nitratüberschüsse in Landwirtschaft und Intensivkulturen einzudämmen. Sogenannte „catch crops“ (Zwischenfrüchte), die nach einer Hauptfrucht den im Boden verbliebenen Stickstoff aufnehmen, werden u.a. von Hansen & Djurhuus (1997) und Goulding (2000) vorgeschlagen. Dabei sollte die Zwischenfrucht möglichst früh im Herbst gesät und im Frühjahr wieder untergepflügt werden. Um weitere Auswaschungsverluste zu minimieren, sollte die Frühjahrsdüngung in Teilmengen und nicht zu früh im Jahr appliziert werden (Goulding, 2000). Prakasa Rao & Puttanna (2000) schlagen vor, einen Teil der anorganischen Dünger durch organische Dünger zu ersetzen und außerdem Nitrifikationshemmer und sich langsam auflösende Dünger zu verwenden. Der Einsatz von tief wurzelnden Pflanzen (z.B. Weißkohl) könnte das schon in tiefere Bodenschichten verlagerte Nitrat aufnehmen und vor einer weiteren Auswaschung schützen (Prakasa Rao & Puttanna, 2000; Kristensen & Thorup-Kristensen, 2004).

Viele Autoren sind sich jedoch einig, dass die wichtigste Maßnahme, Nitratüberschüsse und Nitratauswaschung zu minimieren, eine gezielte, dem Bedarf

der Pflanze angepasste Düngung ist. In diesem Zusammenhang werden oft niedrige Düngemengen, dafür jedoch mehrere Düngegaben empfohlen (Strebel et al., 1989; Goulding, 2000; Prakasa Rao & Puttanna, 2000; Stoate et al., 2001). Auch die  $N_{\min}$ -Methode wird als wichtige Maßnahme empfohlen (Strebel et al., 1989). Goulding (2000) und Van Loon et al. (2011) weisen außerdem auf die Verwendung geeigneter Programme bzw. Modelle zur Ermittlung des Düngebedarfs einer Kultur hin, welche den aktuellen  $N_{\min}$ -Gehalt im Boden berücksichtigen. Vorhersagen über den N-Bedarf einer Kultur, der N-Mineralisation und potenziellen Auswaschung von Nitrat können so in die Düngeberechnung miteinbezogen werden.

Auch die Düngung über ein Mikrobewässerungssystem (Fertigation) wird als Maßnahme zur bedarfsgerechten Düngung diskutiert (Gärdenäs et al., 2005). Der Hauptvorteil dabei ist die kontrollierte Abgabe des Düngers nahe der Wurzel.

Ein besseres Verständnis der N-Mineralisation während der Wachstumsperiode einer Kultur würde eine angepasste und bedarfsgerechte Düngung deutlich erleichtern (Strebel et al., 1989). Dazu wird jedoch eine feldtaugliche Methode benötigt, mit der die N-Mineralisation im Boden und damit das N-Angebot für die Pflanzen zu jedem Zeitpunkt bestimmt werden kann. Anhand einer solchen Methode würde sich eine Kulturgerechte Düngung, z.B. im intensiven Gemüsebau, auf der Grundlage aktueller Messwerte aus dem Boden realisieren lassen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll eine solche Methode entwickelt werden. Die für die Entwicklung dieser Methode relevanten Themen werden im Folgenden literarisch recherchiert und zusammenfassend dargestellt.

## **1.2 Methoden für die Bestimmung von Nitrat**

Nitrat in Bodenlösung kann heute mit vielen verschiedenen Methoden bestimmt werden, welche sich in Labor- und Feldmethoden gliedern lassen.

Die spektralphotometrische Messung von Nitrat in Lösungen ist seit vielen Jahren eine gängige Labormethode, die für eine Eignung im Feld jedoch noch nicht ausreichend weiterentwickelt wurde. Die Fließinjektionsanalyse (FIA, engl.: Flow Injection Analysis), bei der Nitrat meist im Bereich des sichtbaren Lichts zwischen 380 und 780 nm gemessen wird, ist dabei die am häufigsten angewandte spektralphotometrische Labormethode. Diese Methode beruht auf einer Farbreaktion der zu messenden Lösung, zu deren Erzeugung chemische Reagenzien wie Diphenylamin (Pfeilsticker, 1932; Kolthoff & Nojonen, 1933; Bartzatt & Donigan, 2004), Hydrazin (Madsen, 1981; Pons et al., 2008) oder Xylenol-Isomere

(Holler & Huch, 1949) sowie toxische Elemente wie Cadmium (Hubble & Harper, 2000; Pasquali et al., 2009) eingesetzt werden, die umweltgefährlich und giftig sind. Die Bestimmung von Nitrat erfolgt dabei häufig über dessen Reduktion zu Nitrit, wobei verkupfertes Cadmium oft als Reduktionsmittel dient (Ridnour et al., 2000; Pasquali et al., 2007; Tu et al., 2010). Die Griess-Reaktion ist eine weitere Möglichkeit, Nitrat über die Nitritreduktion zu messen. Dabei wird mittels Griess-Reagenzien (Sulfanilsäure und N-(1-(naphthyl) ethylendiamin) ein Diazofarbkomplex gebildet, der bei 540 nm gemessen wird (Ridnour et al., 2000; Tu et al., 2010).

Studien über die Anwendung der FIA-Messtechnik im Feld liegen ebenfalls vor (Clinch et al., 1987; Casey et al., 1989). Allerdings liegt die obere Nachweisgrenze dieser Methode unter  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , was deren Anwendung meist auf die Analyse von Frischwasser aus Oberflächengewässern oder Regenwasser beschränkt. Madsen (1981) erhält mit dieser Methode für Nitrat Linearität von  $1 - 10 \text{ mg L}^{-1}$ , Clinch et al. (1987) von  $0 - 53 \text{ mg L}^{-1}$ , Kazemzadeh & Ensafi (2001) von  $0,03 - 2 \text{ mg L}^{-1}$ , Pasquali et al. (2007) von  $0,02 - 1,6 \text{ mg L}^{-1}$ , Pons et al. (2008) von  $0,039 - 7 \text{ mg L}^{-1}$  und Tu et al. (2010) von  $0,02 - 1,5 \text{ mg L}^{-1}$ .

Neben der Bestimmung von Nitrat im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts wird heute auch im Nahinfrarotbereich bei Wellenlängen zwischen  $760 - 2500 \text{ nm}$  (Dalal & Henry, 1986; Ehsani et al., 1999) und im ultravioletten Wellenlängenbereich von  $0 - 380 \text{ nm}$  (Cawse, 1967; Gross et al., 1999; Johnson & Coletti, 2002; Hassouna et al., 2007; Sandford et al., 2007) Nitrat gemessen und quantifiziert.

Im Wellenlängenbereich der UV-Nitratabsorption zwischen  $200$  und  $350 \text{ nm}$  kann es durch andere Stoffe wie Nitrit, gelösten organischen Kohlenstoff (DOC, engl.: dissolved organic carbon), Eisenionen oder verschiedenen gelösten Salzen zu Interferenzen bei der Nitratmessung kommen. Das Nitratsignal wird in so einem Fall bei bestimmten Wellenlängen gestört oder überlagert, so dass sich das Nitrat in der Lösung nicht ohne weiteres quantifizieren lässt. Häufig werden toxische Chemikalien eingesetzt, um diese Interferenzen zu beseitigen. Cawse (1967) misst Nitrat bei  $210 \text{ nm}$  und eliminiert Interferenzen von Nitrit, Eisenionen und DOC mit Sulfaminsäure und Kaliumaluminiumsulfat. Vor allem ersteres ist reizend, gesundheits- und umweltgefährlich ([www.dguv.de](http://www.dguv.de)).

Gross et al. (1999) messen Nitrat bei  $200 \text{ nm}$  und korrigieren die Interferenz von DOC mit einer Referenzwellenlänge bei  $275 \text{ nm}$ , da hier Nitrat kein Signal zeigt. Um den größten Teil DOC schon vor der Messung zu eliminieren, schließen sie ihre

Proben mit Kaliumpersulfat auf, was brandfördernd und ebenfalls umweltgefährlich ist ([www.dguv.de](http://www.dguv.de)).

Johnson & Coletti (2002) berechnen die Nitratkonzentration in Meerwasser über das Lambert-Beer'sche Gesetz. Sie messen zwischen 215 und 270 nm mit einer oberen Nachweisgrenze von  $25 \text{ mg L}^{-1}$ .

Durch die Anwendung von bekannten Referenzspektren kann die UV-Nitratmessung auch ohne chemische Reagenzien durchgeführt werden. Hassouna et al. (2007) versuchen dies über die mathematische Dekonvolution der UV-Spektren (UVSD, engl.: UV spectra deconvolution), ein Multiwellenlängenansatz, bei dem jedes unbekannte UV-Spektrum durch ein definiertes Referenzspektrum ersetzt und rückgerechnet werden kann. Die Nitratkonzentration ergibt sich dann aus dem Produkt des Nitratkoeffizienten und der Konzentration des zugehörigen Referenzspektrums (Nam et al., 2008). Untersuchungen zeigen gute Übereinstimmung der Ergebnisse mit Standardlabormethoden.

Kröckel et al. (2011) messen mit einer selbst entwickelten spektralen Messeinheit Nitrat in Meerwasser und Inlandgewässern und werten ihre UV-Spektren mittels Hauptkomponentenanalyse aus. Sie finden gute Übereinstimmungen ihrer Ergebnisse mit Standardlabormethoden und können mit ihrer Auswertetechnik ebenfalls auf chemische Reagenzien verzichten.

Auch Simonsson et al. (2005) verwenden die Hauptkomponentenanalyse, um aus spektralen Daten von Bodenlösungen eines Waldstandorts u.a. Nitrat zu berechnen und kommen ohne Reagenzien aus.

Für die Bestimmung von Nitrat in Bodenlösung direkt im Feld gibt es eine Vielzahl von Schnelltests. Diese Schnelltests können den Nitratgehalt des Bodens zu einem Zeitpunkt relativ zuverlässig bestimmen, sind jedoch nicht für eine fortlaufende, automatische Nitratbestimmung geeignet.

Jiménez et al. (2006) vergleichen drei Nitrat-Schnelltests auf ihre Präzision und Durchführbarkeit in der praktischen Anwendung bei Gewächshauskulturen. Sie messen die Nitratkonzentration in Bodenlösung, die mit Saugkerzen gewonnen wurde und in hydroponischer Lösung aus der Beet Drainage. Mit einem Schnelltest, der auf ISE-Technik basiert (Ionen selektive Elektrode) finden sie gute Übereinstimmungen mit Laborreferenzwerten. Allerdings ist die zerbrechliche Elektrode eine Schwachstelle dieser Methode. Die zwei weiteren, photometrisch basierten Schnelltests können hohe Nitratkonzentrationen nicht präzise messen, da

deren Messbereich für Nitrat zwischen 0,03 und 3,0 mmol L<sup>-1</sup> liegt. Aus diesem Grund müssen Proben zum Teil verdünnt werden, was einen hohen Aufwand im Feld bedeutet.

Oft müssen für Nitratschnelltests auch Bodenproben genommen, aufbereitet und das Nitrat mit chemischen Reagenzien extrahiert werden, was die Anwendung solcher Schnelltests zum Teil kompliziert macht (Hartz, 1994).

Nitratsensitive Teststäbchen sind ein weiterer häufig eingesetzter Schnelltest, bei dem die Nitratmessung reflektometrisch durchgeführt wird. Die Ergebnisse stimmen oft mit Standardlabormethoden gut überein (Roth et al., 1991; Hartz, 1994; Schmidhalter, 2005; Troyanos et al., 2009), sind jedoch nicht immer präzise und reproduzierbar (Kmecl et al., 2005).

Hartz et al. (1993) verwenden für die Nitratmessung im Feld eine tragbare, batteriebetriebene NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-ISE, die jedoch temperatursensitiv ist. Aus diesem Grund müssen alle Proben zuvor genommen und bei gleichbleibender Temperatur in einem Raum gemessen werden. Den Autoren nach kann es auch hier durch die Lagerung der Proben zu erheblichen Fehlern kommen.

Eine weitere Möglichkeit für die Nitratbestimmung in der Bodenlösung geben Das et al. (1999) mit der Technik der Zeitbereichsreflektometrie (TDR, engl.: Time Domain Reflectometry), mit der die elektrische Leitfähigkeit des Bodens sowie der Bodenwassergehalt bestimmt werden kann. Sie finden eine lineare Beziehung zwischen der Nitratkonzentration und der elektrischen Leitfähigkeit der Bodenlösung. Den Autoren nach ist diese Methode jedoch nicht ausgereift und bedarf weiterer Forschung.

Es wurden auch schon sogenannte automatische „*on-the-go*“ Nitrat Monitoring Systeme für das Feld entwickelt, welche, an einen Traktor angebaut, Nitrat mittels ISE-Einheit während einer sehr langsamen Feldüberfahrt messen können (Thottan et al., 1994; Adamchuk et al., 1999; Adsett et al., 1999; Adamchuk et al., 2005; Sibley et al., 2008 und 2009).

Solche Systeme sind jedoch technisch sehr aufwendig, sehr kostenintensiv und können den Nitratgehalt ebenfalls nur zu einem Zeitpunkt und nicht fortlaufend messen.

Eine UV-Messtechnik für den Feldeinsatz präsentieren Sandford et al. (2007 und 2013). Mit einem UV-Sensor der Firma TriOS Mess- und Datentechnik GmbH

messen sie in Drainagewasser u.a. Nitratkonzentrationen mit online Übermittlung der Daten. Der UV-Sensor benötigt ebenfalls keine chemischen Reagenzien.

Weitere Beschreibungen und Zusammenfassungen über existierende Labor- sowie Feldmethoden für die Bestimmung von Nitrat geben Ehsani et al. (1999) und Moorcroft et al. (2001).

Eine Methode, mit der Nitrat in der Bodenlösung direkt im Feld fortlaufend und ohne den Einsatz chemischer Reagenzien bestimmt werden kann und die geeignet ist, anhand der Messwerte eine automatische, kulturgerechte Düngung zu steuern, konnte bis jetzt in der wissenschaftlichen Literatur nicht gefunden werden. Die Bestimmung von Nitrat in Bodenlösung über dessen UV-Absorption scheint jedoch eine Möglichkeit zu bieten, anhand geeigneter Kalibrieransätze und Auswerteverfahren eine solche Methode zu entwickeln.

Über eine Internetrecherche konnten einige Nitratsonden mit UV- und ISE-Messtechnik gefunden werden:

Die Firma GIMAT Umweltmesstechnik ([www.gimat.de](http://www.gimat.de)) bietet z.B. verschiedene Nitratsonden mit ISE-Messtechnik an, die für die Nitratbestimmung in Kläranlagen geeignet sein sollen.

Nitratsonden mit UV-Messtechnik bieten z.B. die Firmen ABB ([www.abb.com](http://www.abb.com)), WTW ([www.wtw.de](http://www.wtw.de)), TriOS Mess- und Datentechnik GmbH ([www.trios.de](http://www.trios.de)), scan Messtechnik GmbH ([www.s-can.at](http://www.s-can.at)), Satlantic ([www.satlantic.com](http://www.satlantic.com)), ZAPS Technologies ([www.zapstechnologies.com](http://www.zapstechnologies.com)) und asa Analytics ([www.asaanalytics.com](http://www.asaanalytics.com)) an.

All diese Nitratsonden sind jedoch nicht für den Betrieb im Boden geeignet und nicht für die Steuerung einer automatischen Düngung vorgesehen. Genannte Firmen sind alle im Bereich des Wasser- und Abwassermonitoring tätig und entwickeln ihre Produkte dementsprechend für den Einsatz in Kläranlagen, Wasseraufbereitungsanlagen oder für sonstige industrielle Zwecke. Oft sind auch die Messbereiche für Nitrat für eine Anwendung im Boden unter gedüngten Gemüsekulturen zu gering.

Eine weitere sich in der Markteinführung befindende Methode zur Bestimmung von Nitrat und anderen Stoffen im Boden ist der „Quicklyzer“, entwickelt von Prof. Dr. Alfred Lechner und Prof. Dr. Helmut Hummel von der Fakultät Allgemeinwissenschaften und Mikrosystemtechnik der Hochschule Regensburg in Zusammenarbeit mit der Firma Umwelt-Geräte-Technik GmbH ([www.ugt-online.de](http://www.ugt-online.de)).

Der „Quicklyzer“ ist ebenfalls ein *in-situ* Online-Messsystem, bei dem die zu analysierende Bodenlösung mittels Saugkerze aus dem Boden gewonnen werden kann. Dieses System könnte die Steuerung einer kulturgerechten Düngung übernehmen, da es fortlaufend Nitratwerte aus dem Boden liefern kann, ist für solch eine Anwendung jedoch nicht vorgesehen. Zudem ist dieses Messsystem aufgrund komplizierter Technik vermutlich sehr teuer und für gärtnerische Betriebe zur Steuerung der Düngung nicht rentabel.

### 1.3 Interferenz-Problematik bei der UV-Nitratmessung

Bei der UV-Nitratmessung kann es zu Interferenzen anderer sich in einer Bodenlösung befindenden Ionen oder Molekülen kommen, wenn diese eine ähnliche UV-Aktivität wie Nitrat aufweisen. Wie in Kapitel 1.2 bereits erwähnt, zeigt DOC eine Absorption bei Wellenlängen, bei denen auch Nitrat absorbiert. Aus diesem Grund kann DOC die UV-Nitratmessung erheblich beeinflussen. Viele Studien bestätigen, dass DOC spektralphotometrisch im UV-Bereich detektiert und sogar quantifiziert werden kann (z.B. Traina et al., 1990; Chin et al., 1994; Weishaar et al., 2003; Minero et al., 2007; He et al., 2010; Sandford et al., 2010).

Sandford et al. (2010) entwickeln eine *in-situ* Messmethode, bei der sie mit einer tragbaren UV-Sonde DOC-Konzentrationen in Frischwasser aus Flüssen bei 256 nm messen. Sie erhalten Linearität von 0,5 – 15 mg DOC L<sup>-1</sup>.

Minero et al. (2007) quantifizieren Nitrat in Seewasser. Um Interferenzen von DOM heraus zu rechnen, messen sie bei mehreren Wellenlängen. Bei 210 nm messen sie Nitrat, bei 220 und 230 nm die Steigung der DOC-Absorptionskurve, um diese mittels einer mathematischen Formel bei 210 nm heraus zu rechnen. Ihre Ergebnisse stimmen mit Standardlabormethoden gut überein.

Pages & Gadel (1990) messen bei 254 nm die DOC-Konzentration in Flusswasser und Ytow et al. (1996) finden bei 280 nm eine Proportionalität der Absorptionsintensität zur DOC-Konzentration.

Es absorbieren jedoch nicht alle Strukturen von DOC-Molekülen in dem für die Nitratmessung relevanten UV-Bereich. Die Absorption eines Moleküls im UV-Bereich hängt von dessen Struktur ab. Zwischen 200 und 380 nm haben konjugierte Systeme, wie z.B. aromatische Verbindungen, die stärkste Absorption während andere Strukturen in diesem Bereich nicht absorbieren (Weishaar et al., 2003; Sandford et al., 2010). Die strukturelle Selektivität des UV-Lichts hat dabei den Vorteil, dass viele Bindungen in komplexen Molekülen oder eine Mischung aus vielen

komplexen Strukturen in diesem Spektralbereich transparent sind. Somit bedeutet eine zunehmende strukturelle Komplexität einer Probe nicht zwingend ein komplexeres und komplizierteres Absorptionsspektrum (Weishaar et al., 2003).

UV-absorbierende Verbindungen enthalten sogenannte Chromophore (lichtabsorbierende Atomgruppen eines Moleküls im UV/VIS Bereich), bei denen durch die Bestrahlung mit UV-Licht Elektronenübergänge stattfinden, die als Absorptionsbanden im Spektrum sichtbar werden (Hesse et al., 2005). Bei Aromaten und aliphatischen C=C-Doppelbindungen sind es die  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge mit Absorptionsmaxima  $> 200$  nm (Fahr & Mitschke, 1979; Atkins & De Paula, 2006).

Nach Traina et al. (1990) lassen sich Aussagen über die Aromatizität einer Lösung bei 280 nm machen, da es im Bereich von 270 – 280 nm zu besagten  $\pi \rightarrow \pi^*$  Elektronenübergängen verschiedener aromatischer Substanzen kommt wie z. B. phenolischer Substanzen, Anilinderivate, Benzoesäure, Polyene und polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe. Viele dieser Substanzen sind Vorstufen oder Komponenten organischer Substanzen, besonders solcher aus terrestrischen Quellen (Chin et al., 1994).

He et al. (2010) messen DOC bei 254 nm und finden bei zunehmender Absorptionsintensität steigende Gehalte an aromatischen Verbindungen sowie zunehmende Molekulargewichte.

Eine positive Korrelation der Aromatizität einer Lösung mit der Absorption bei 254 nm stellen auch Weishaar et al. (2003) fest.

Chin et al. (1994) finden ebenfalls eine starke Korrelation zwischen Absorptionsintensität und Aromatizität sowie Molekulargewicht einer Lösung. Dabei nimmt die Absorptionsintensität mit steigendem Gehalt aromatischer Verbindungen sowie mit steigendem Molekulargewicht zu. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen auch Wang et al. (1990) und Simonsson et al. (2005).

Korshin et al. (1997) stellen fest, dass die Intensität der Absorption stark abhängig von der Anwesenheit polarer, funktioneller Gruppen wie Hydroxyl-, Carbonyl-, Carboxyl- und Estergruppen ist. Die Absorptionsintensität steigt mit der Zunahme genannter Gruppen. Dagegen spielen unpolare, aliphatische Gruppen kaum eine Rolle.

Bei Alkoholverbindungen und gesättigten organischen Systemen finden bei der Absorption von UV-Licht ebenfalls Elektronenübergänge statt. Diese  $\pi$ - $\pi^*$ - und  $n$ - $\pi^*$ -Übergänge benötigen jedoch eine höhere Energie als die der aromatischen

Verbindungen und aliphatischen C=C-Doppelbindungen. Die Elektronenübergänge finden daher unterhalb von 200 nm statt (Fahr & Mitschke, 1979), so dass diese Verbindungen die UV-Nitratmessung nicht beeinflussen. Deflandre & Gagné (2001) finden ebenfalls bei gesättigten aliphatischen Verbindungen in Bodenlösung von Sedimenten keine UV-Aktivität.

Neben DOC gibt es noch weitere potenzielle Interferenzen, die eine Quantifizierung von Nitrat im UV-Bereich beeinflussen können. Diesbezüglich werden in der Literatur häufig anorganische Ionen diskutiert.

Norman & Stucki (1981) finden Absorptionen bei 210 nm von  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$ . Um eine vergleichbare Absorption dieser Ionen zu erhalten, wie sie mit 1 mg Nitrat-N gemessen wird, benötigen sie jedoch  $40.000 \text{ mg Cl}^- \text{ L}^{-1}$ ,  $26,1 \text{ mg Cu}^{2+} \text{ L}^{-1}$ ,  $13,27 \text{ mg Pb}^{2+} \text{ L}^{-1}$  oder  $8,84 \text{ mg Fe}^{3+} \text{ L}^{-1}$ .

Interferenzen durch  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  und darüber hinaus durch  $\text{Hg}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{2+}$  findet Armstrong (1963) bei 230 nm, allerdings jeweils nur für Konzentrationen  $> 10 \text{ mg L}^{-1}$ . Konzentrationen dieser Ionen im Boden sind jedoch deutlich niedriger. Eine Übersicht über häufige Werte in Ap-Horizonten von Ackerböden gibt Blume et al. (2010), dargestellt in Tabelle 1.

Tabelle 1: Häufige Werte anorganischer Ionen in Ap-Horizonten von Ackerböden (nach Blume et al., 2010)

Ion	Häufige Werte in Ap-Horizonten von Ackerböden [mg L <sup>-1</sup> ]
Cl <sup>-</sup>	6 – 100
Cu <sup>2+</sup>	0,003 – 0,06
Pb <sup>2+</sup>	< 0,001 – 0,05
Fe	0,02 – 3
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10 – 120
Hg	< 0,001
K <sup>+</sup>	3 – 30
Na <sup>+</sup>	2 – 20
Mg <sup>2+</sup>	5 – 25
Ca <sup>2+</sup>	40 – 160
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> und H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1 – 10
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	< 0,1 – 1

Weitere Interferenzen können nach Cawse (1967), Norman & Stucki (1981), Collos et al. (1999) und Kröckel et al. (2011) auch durch Nitrit entstehen. Nitrit-Konzentrationen im Boden sind jedoch meist gering, so dass die UV-Nitratmessung nicht gestört wird. Nach Blume et al. (2010) bewegt sich die Nitrit Konzentration in Ap-Horizonten von Ackerböden zwischen < 0,1 – 1 mg L<sup>-1</sup>.

Auch gelöstes Eisen wird häufig als starker Störfaktor bei der Quantifizierung von Nitrat im UV-Bereich diskutiert (Armstrong, 1963; Cawse, 1967; Norman & Stucki, 1981; Gentle et al., 2011). Wie oben bereits festgestellt, beeinflusst Eisen die Nitratmessung nur in höheren Konzentration > 10 mg L<sup>-1</sup>. Unter aeroben Verhältnissen und pH-Werten > 3,5 liegt Eisen jedoch in Form von unlöslichen Fe(III)-Oxiden (z.B. Goethit) oder löslichen organischen Eisenkomplexen vor, was das echt gelöste Eisen in der Bodenlösung sehr gering hält (< 0,02 – 3 mg L<sup>-1</sup>, siehe Tabelle 1).

Ammari & Mengel (2006) messen Eisenkonzentrationen in 32 Böden aus Deutschland und finden Konzentrationen von 0,0025 – 10,5 mg L<sup>-1</sup>. Allerdings lagen 31 Proben unter 2,5 mg L<sup>-1</sup> und von diesen wiederum 12 unter 0,3 mg L<sup>-1</sup>. Die untersuchten Böden hatten pH-Werte von 4,5 – 7,6. 40 – 90 % des gelösten Eisens war organisch komplexiert und korrelierte gut mit den pH-Werten. Böden mit hohen

pH-Werten wiesen am meisten organisch komplexiertes Eisen auf, wobei die Komplexbildung an Siderophoren eine wichtige Rolle spielt, wie die Autoren vermuten. Eine Korrelation zu DOC oder anderen physikalischen oder chemischen Bodeneigenschaften konnten sie nicht finden

Keine Interferenzen bei 210 nm finden Norman & Stucki (1981) für Ca, Na und NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Korshin et al. (1997), Collos et al. (1999) und Gentle et al. (2011) können bei Wellenlängen > 220 nm keine Interferenz durch Chlorid feststellen. Auch Aluminium zeigt bei diesen Wellenlängen kein signifikantes Signal (Korshin et al., 1997). Ebenfalls keine Interferenz oder vernachlässigbare Absorptionen bei 220 nm stellen Collos et al. (1999) für SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, K, HCO<sub>3</sub>, KBr, B, F und Mg fest.

Eine weitere Studie zu Interferenzen von anorganischen Ionen bei der UV-Nitratmessung geben Tu et al. (2010). Sie geben für viele anorganische Ionen eine Toleranzgrenze an, bis zu der eine Nitratmessung nicht beeinflusst wird (Tabelle 2).

*Tabelle 2: Toleranzgrenzen anorganischer Ionen, bis zu der eine Nitratmessung nicht beeinflusst wird (nach Tu et al., 2010)*

Ion	Hinzugefügt als	Toleranzgrenze [mg L <sup>-1</sup> ]
Cu <sup>2+</sup>	CuSO <sub>4</sub> *5H <sub>2</sub> O	150
K <sup>+</sup>	KCl	3000
Na <sup>+</sup>	NaCl	3000
Mg <sup>2+</sup>	MgCl <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	200
Ca <sup>2+</sup>	CaCl <sub>2</sub> *2H <sub>2</sub> O	400
Cl <sup>-</sup>	NaCl	3000
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1000
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	200
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5000

Diese Toleranzgrenzen sind um ein vielfaches höher, als die von Blume et al. (2010) genannten häufigen Werte für Ap-Horizonte von Ackerböden (Tabelle 1).

Demnach dürfte die Interferenz zumindest dieser Ionen keine bedeutende Rolle bei der UV-Nitratmessung spielen.

#### 1.4 N-Aufnahme bei Pflanzen

Ihr hoher Bedarf ermöglicht es Pflanzen, Stickstoff in vielen verschiedenen Formen aufzunehmen. Dazu gehören Stickoxide und Ammoniak (NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub>), molekularer Stickstoff (N<sub>2</sub>), organische Stickstoffverbindungen (Aminosäuren, Peptide) und

mineralischer Stickstoff ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) (Crawford, 1995; Von Wirén et al., 1997). Welche Stickstoffform von einer Pflanze bevorzugt aufgenommen wird, ist abhängig von vielen Umweltbedingungen, insbesondere der Bodeneigenschaften, und von der Pflanze selbst (Sasakawa & Yamamoto, 1978; Von Wirén et al., 1997; Hawkesford et al., 2012). Die Nutzung von molekularem Stickstoff z.B. ist eine Anpassung an stickstoffarme Böden, beschränkt sich jedoch auf Pflanzen, die eine Symbiose mit stickstofffixierenden Bakterien eingehen können (Von Wirén et al., 1997; Hawkesford et al., 2012). Organische Stickstoffverbindungen können ebenso eine wichtige N-Quelle für Pflanzen sein, die auf Extremstandorten an Bedeutung gewinnt (Näsholm et al., 2009). Eine arktische Segge (*Eriophorum vaginatum*) z.B. deckt bis zu 60 % ihre N-Bedarfs über freie Aminosäuren (Chapin et al., 1993). Neben Ammonium sind Aminosäuren auch in sauren Waldböden eine der Haupt-N-Quellen für Pflanzen (Rennenberg et al., 2009). Stickoxide werden von Pflanzen ebenfalls nur auf N-armen Standorten aufgenommen oder bei erhöhten Konzentrationen in der Luft (Husted et al., 1996; Yin et al., 1996).

Aufgrund der in den meisten Böden besseren Verfügbarkeit von Nitrat und Ammonium nutzen ein Großteil der Pflanzen jedoch diese mineralischen N-Formen als Hauptquelle ihrer Stickstoffversorgung (Von Wirén et al., 1997; Hawkesford et al., 2012). Obwohl im Vergleich zu Nitrat die Aufnahme von Ammonium für die Pflanzen energetisch günstiger ist, spielt Nitrat generell die größere Rolle bei der N-Aufnahme (Von Wirén et al., 1997; Tischner, 2000; Hawkesford et al., 2012). Der Hauptgrund ist das in den meisten Böden höhere Angebot von Nitrat im Vergleich zu Ammonium (1 – 5 mM vs. 20 – 200  $\mu\text{M}$  (Owen & Jones, 2001)). Die Nitrifikation läuft in aeroben Böden unter temperierten Klimabedingungen schneller ab als die Ammonifikation (Raven & Smith, 1976). Weniger als 1 % des gesamten Stickstoffs im Boden liegt somit als Ammonium vor (Blume et al., 2010). Ein weiterer Grund für die präferentielle Nitrataufnahme ist die höhere Mobilität des Nitrations, wodurch die Verfügbarkeit für die Pflanzen im Vergleich zu Ammonium gesteigert wird (Miller & Cramer, 2005). Unter bestimmten Umwelt- und Bodenbedingungen kann bei Pflanzen jedoch auch eine Ammoniumaufnahme überwiegen. Dies ist der Fall unter anaeroben Verhältnissen (Kronzucker et al., 2000), bei niedrigen Temperaturen (< 6°C) (Macduff & Jackson, 1991) oder stark sauren Böden (Tischner, 2000; Hawkins & Robbins, 2010), wenn die Nitrifikation gehemmt ist und die überwiegende

N-Form Ammonium ist. Auch bei Temperaturen  $> 30^{\circ}\text{C}$  wurde eine gehemmte Nitrifikation beobachtet (Malhi & McGill, 1982; Blume et al., 2010).

Die pflanzliche Aufnahme von Ammonium ist jedoch nicht nur auf dessen Abundanz unter bestimmten Umwelt- und Bodenbedingungen zurückzuführen. Viele Pflanzen, die an bestimmte Umwelt- und Bodenverhältnisse wie niedrige Temperaturen, saure oder nasse Standorte angepasst sind, zeigen trotz der Anwesenheit von Nitrat eine bevorzugte Aufnahme von Ammonium. Macduff & Jackson (1991) berichten von einer steigenden Ammoniumaufnahme mit sinkenden Temperaturen bei Gerste, da diese, wie oben erwähnt, energetisch günstiger für die Pflanze ist als die Absorption und Assimilation von Nitrat unter gleichen Verhältnissen. Youngdahl et al. (1982) beobachten eine verringerte Nitrataufnahme in Anwesenheit von Ammonium bei Reis. Yang et al. (2013) untersuchen die Aufnahme von Nitrat und Ammonium bei Tee und stellen mehr absorbierten Stickstoff in Teepflanzen fest, die ausschließlich mit Ammonium ernährt wurden im Vergleich zu einer Ernährung mit Nitrat.

Auch viele Waldpflanzen zeigen eine Präferenz für Ammonium (Tischner, 2000).

Gessler et al. (1998) beobachten bei Birke und Fichte in Laborexperimenten eine dreimal höhere Ammoniumaufnahme im Vergleich zu Nitrat, wenn die Pflanzen nur mit Ammonium oder Nitrat ernährt wurden. In Anwesenheit von Ammonium zeigten die Pflanzen eine signifikant geringere Nitrataufnahme als in Abwesenheit von Ammonium. Die Ammoniumaufnahme korrelierte stark mit der Temperatur, was auch Daten aus Feldmessungen dieser Autoren bestätigen.

Nadelhoffer et al. (1984) dagegen zeigen, dass in acht von neun untersuchten Waldökosystemen in gemäßigttem Klima die Nitrataufnahme überwiegt und begründen dies mit hohen Nitrifikationsraten und folglich einem höheren Nitratangebot im Vergleich zu Ammonium.

Viele Autoren sind sich jedoch einig, dass die größte Wachstumsrate und die besten Erträge mit einer Mischernährung beider N-Formen, Ammonium und Nitrat, erzielt werden können (Raven & Smith, 1976; Vaast et al., 1998; Hawkesford et al., 2012).

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass Pflanzen fast alle N-Formen nutzen können. Die mineralischen N-Formen Nitrat und Ammonium sind dabei die meist genutzten. Obwohl Ammonium die physiologisch bessere N-Form für die meisten Pflanzen ist, spielt Nitrat durch seine bessere Verfügbarkeit die größere Rolle in der Pflanzenernährung.

## 1.5 Räumliche Variabilität und Dynamik von Stickstoff bewirtschafteter Flächen

Eine Voraussetzung für ein flächenspezifisches Düngemanagement landwirtschaftlich und gärtnerisch bewirtschafteter Flächen ist die Kenntnis über deren räumliche und zeitliche Nährstoffdynamik und Variabilität (Cah et al., 1994; Bruckler et al., 1997; Sharmasarkar et al., 1999; Huang et al., 2004; Meena et al., 2014). Geostatistische Methoden wie Kriging und das Erstellen von Semivariogrammen werden dabei häufig zur Abbildung und Schätzung der Nährstoffverteilung einer Fläche herangezogen (Dahiya et al., 1985; Tabor et al., 1985; Robertson et al., 1988; Meirvenne & Hofman, 1989; Cahn et al., 1994; Cambardella & Karlen, 1999; Sharmasarkar et al., 1999; Stenger et al., 2002; Meirvenne et al., 2003; Huang et al., 2004).

Anhand von Semivariogrammen, welche auf realen Messdaten basieren, kann der maximale Abstand zweier Messpunkte bestimmt werden, bis zu dem die Daten eines bestimmten Parameters autokorreliert sind (Range). Dieser räumliche Zusammenhang von Daten ist die Grundlage für die Schätzung der räumlichen Verteilung eines betrachteten Parameters über das Interpolationsverfahren Kriging (Burgess & Webster, 1980; Webster & Burgess, 1983; Hergert et al., 1995). Ebenfalls über dieses Verfahren kann die Varianz von geschätzten Parametern durch Variation der Messabstände minimiert werden, um die Anzahl zukünftiger Messpunkte auf einer Fläche zu optimieren (Cahn et al., 1994; Stenger et al., 2002). Cahn et al. (1994) z.B. können die Varianz geschätzter Phosphatgehalte im Boden um 47 % reduzieren, indem sie auf einer 3,3 ha großen Fläche den Abstand der Probenahme von 50 auf 35 m verringern.

Die Anzahl der Proben, die auf einer Fläche für eine gewünschte Aussagegenauigkeit des geschätzten Mittelwerts eines Parameters benötigt wird, kann mit klassischen statistischen Methoden bestimmt werden. Folgender Ansatz wird dabei häufig verwendet:

$$N = (t_{\alpha} CV \varepsilon^{-1})^2$$

(Dahiya et al., 1984; Webster & Burgess, 1984; Starr et al., 1992; Hergert et al., 1995; Stenger et al., 2002)

wobei  $N$  die Anzahl der benötigten Proben ist,  $t_\alpha$  der Wert des Student t-Tests,  $CV$  der Variationskoeffizient und  $\varepsilon$  die gewünschte Aussagegenauigkeit in Prozent.

Auf diese Weise erhalten Stenger et al. (2002) auf einem 50 x 50 m Plot eine Anzahl von 32 – 63 Proben, um den mittleren Nitrat-N-Gehalt dieses Plots mit einer Genauigkeit von 10 % zu bestimmen. Für eine 20 % ige Genauigkeit benötigen sie 8 – 16 Proben. Auf einem weiteren 50 x 50 m Plot benötigen sie 10 – 18 Proben für eine 20 % ige Genauigkeit des mittleren Nitrat-N-Gehalts (jeweils mit  $\alpha < 0,05$ ). Sie fügen hinzu, dass die Anzahl der Proben geringer sein könnte, da oben genannte Gleichung die benötigte Anzahl der Proben bei nicht normalverteilten Daten überschätzt.

Meirvenne & Hofman (1989) finden für den Nitrat-N-Gehalt eines 1 ha großen Teilstücks eines 15 ha umfassenden Kartoffelackers die in Tabelle 3 dargestellten Probenanzahlen für drei Probenahmetermine und drei unterschiedliche Genauigkeitsstufen (bei  $\alpha < 0,05$ ).

*Tabelle 3: Benötigte Probenanzahl für die Bestimmung des mittleren Nitrat-N-Gehalts auf einem 1 ha großen Plot für drei Probenahmetermine und drei unterschiedliche Genauigkeitsstufen ( $\varepsilon$ ), bei  $\alpha < 0,05$  (nach Meirvenne & Hofman, 1989)*

	$\varepsilon = 5 \%$	$\varepsilon = 10 \%$	$\varepsilon = 20 \%$
Oktober	156	39	10
Februar	173	43	11
April	69	17	4

Die Autoren merken an, dass sich der Nitrat-N-Gehalt auf der Fläche im Zeitverlauf von Oktober bis April zunehmend homogenisiert hat. Stark inhomogene Verhältnisse im Oktober waren auf eine Düngeapplikation durch den Landwirt entstanden. Die benötigte Probenanzahl für eine gewünschte Genauigkeit des Mittelwerts ist daher im April niedriger als im Oktober und Februar. Auch der über das Semivariogramm berechnete maximale Abstand zweier Messpunkte, bis zu dem die Daten autokorreliert sind (Range), steigt von 9,5 über 23 auf 34 m für Oktober, Februar und April.

Hergert et al. (1995) ermitteln 12 – 20 Proben pro Hektar in einer Maisanbaugegend, um den Nitratgehalt mit 20 % iger Genauigkeit zu schätzen und geben den mittleren Range mit 90 m an. Auf einer Fläche von 10 – 12 ha würde demnach ein Probenahmeabstand von 75 – 90 m ausreichen, mittels Kriging eine Karte für ein flächenspezifisches Düngemanagement zu erstellen.

Je nach Bewirtschaftung und Nutzung kann die räumliche N-Verteilung auf einer Fläche sehr unterschiedlich sein.

Meirvenne et al. (2003) finden auf einem Hektar eines Winterweizenfeldes in 0 – 5 cm Tiefe Nitrat-N-Gehalte zwischen 4 und 36,1 mg kg<sup>-1</sup>. Der Mittelwert der 126 Proben liegt bei 11,7 mg kg<sup>-1</sup> und weist eine Streuung von 6,1 mg kg<sup>-1</sup> auf.

Stenger et al. (2002) beobachten in 50 x 50 m Plots eines Winterweizenfeldes in 0 – 30 cm Tiefe Nitrat-N-Werte von 1,8 – 11,8 mg kg<sup>-1</sup> mit einem Mittelwert von 7,2 mg kg<sup>-1</sup> und einer Streuung von 2,5 mg kg<sup>-1</sup> (n = 34) und Werte von 2,2 – 12,2 mg kg<sup>-1</sup> mit einem Mittelwert von 5,8 mg kg<sup>-1</sup> und einer Streuung von 2,1 mg kg<sup>-1</sup> (n = 36).

Eine weitaus heterogenere N-Verteilung finden Sharmasarkar et al. (1999) in 0 – 30 cm Tiefe eines 10 x 20 m Plots in einem Zuckerrübenfeld mit Tröpfchenbewässerung. Bei einer Anzahl von 100 Proben messen sie Nitrat-N-Gehalte von 10,2 – 200,2 mg kg<sup>-1</sup> mit einem Mittelwert von 40,9 mg kg<sup>-1</sup> und einer Streuung von 40 mg kg<sup>-1</sup> (Daten umgerechnet von Nitrat in Nitrat-N).

Oben aufgeführte Beispiele aus der Literatur zeigen, dass die benötigte Anzahl der Proben, die den mittleren Nitratgehalt einer Fläche mit einer bestimmten Genauigkeit schätzen, sehr variabel ist. Auch der maximale Abstand zwischen zwei Proben, bis zu dem Nitratwerte autokorreliert sind und somit Grundlage einer Kriging-Karte sein können, kann von wenigen Metern bis über 100 Meter variieren.

Die besonders auf landwirtschaftlich und gärtnerisch bewirtschafteten Flächen hohe räumliche Variabilität von Stickstoff hängt oft mit der Art der Bewirtschaftung einer Fläche zusammen (Stenger et al., 2002). Cambardella & Karlen (1999) finden diesbezüglich große Unterschiede zwischen konventionell und biologisch bewirtschafteten Flächen. Sie führen dies auf unterschiedliche Stickstoffdünger und unterschiedliche Bodenbearbeitung zurück.

Auch die ungleichmäßige Ausbringung von Dünger sowie bestimmte Bewässerungssysteme erhöhen die räumliche Variabilität von Stickstoff auf einer Fläche (Bruckler et al., 1997).

Viele natürliche Faktoren und Prozesse nehmen ebenfalls Einfluss auf die Variabilität und Dynamik von Stickstoff im Boden, von denen die leichte Löslichkeit und daher hohe Mobilität des Nitrations eine der bedeutendsten ist. Bruckler et al. (1997) nennen außerdem die räumliche Verteilung organischer Substanz, die

Infiltrationsrate und der Oberflächenabfluss von Wasser, die Heterogenität von Wurzelsystemen, die Mikrotopographie der Bodenoberfläche sowie viele physikalische und chemische Prozesse, die an der Umsetzung von Stickstoff beteiligt sind.

Robertson et al. (1988) können Stickstoffumsatzraten mit der räumlichen Verteilung der Bodenfeuchte erklären und finden einen Zusammenhang zwischen Bodenwassergehalt, Stickstoffmineralisation, Nitrifikation und Denitrifikation.

Ein Zusammenhang zwischen pH und Nitratkonzentration finden Sharmasarkar et al. (1999).

Die Variabilität und Dynamik von Stickstoff auf einer Fläche ist jedoch nicht nur eine räumliche. Viele Autoren beschreiben eine stark zeitliche Variabilität der Nitratgehalte (Cahn et al., 1994; Bruckler et al., 1997; Stenger et al., 2002). Der Zeitabstand zwischen Probenahme und Düngeapplikation sollte daher gerade bei Stickstoff kurz sein im Vergleich zu Phosphor oder Kalium (Cahn et al., 1994). Eine zeitlich hoch aufgelöste Messung der Nitratgehalte im Boden in bestimmten räumlichen Abständen würde daher ein flächenspezifisches Düngemanagement erheblich erleichtern und verbessern.

## **1.6 Gewinnung von Bodenlösung mit Saugkerzen**

Für eine Feldmethode, bei der Nitrat spektralphotometrisch in der Bodenlösung bestimmt und quantifiziert werden soll, muss mit einer geeigneten Technik Bodenlösung aus dem Boden gewonnen werden.

Ein weit verbreitetes Instrument zur Gewinnung von Bodenlösung bzw. Sickerwasser aus dem Boden ist die Saugkerze, welche aus verschiedenen Materialien und mit verschiedenen Membranen heute im Einsatz ist (Dorrance et al., 1991).

Neben der Saugkerze werden auch andere Instrumente für die Gewinnung von Bodenlösung verwendet wie z.B. Saugplatten, Lysimeter oder Kapillardochte (Weihermüller et al., 2007). Einen Überblick über die verschiedenen Arten der Probenahme von Bodenlösung sowie deren Vor- und Nachteile und Grenzen geben Litaor (1988) und Weihermüller et al. (2007).

Von allen Probenahmetechniken ist die Saugkerze heute aufgrund ihrer leichten Handhabung, Kosteneffizienz und breiten Einsatzmöglichkeiten die am häufigsten verwendete Technik zur Gewinnung von Bodenlösung (Weihermüller et al., 2007).

## **Materialien für Saugkerzen**

Die ursprünglich aus Keramik gefertigte Saugkerze wird erstmals von Briggs & McCall (1904) beschrieben und ist seitdem oft in Form, Technik und Material modifiziert worden. Neben Keramik werden z.B. auch Materialien wie Aluminiumoxid, Glassinter, Nickelsinter, Nylon, Edelstahl, PVC, PP, PVDF, PTFE, PE oder PA eingesetzt (Grossmann et al., 1987; Weihermüller et al., 2007).

Es gibt viele Untersuchungen bezüglich der Eignung genannter Materialien für verschiedene Fragestellungen. Eine zusammenfassende Tabelle der verschiedenen Materialien bezüglich ihrer Eignung für verschiedene Fragestellungen findet sich in Weihermüller et al. (2007). Die Kationenaustauschkapazität (KAK) eines Materials bzw. dessen Sorptionseigenschaften für bestimmte Stoffe spielen dabei oft eine entscheidende Rolle.

Vandenbruwane et al. (2008) vergleichen PTFE/Quarz Saugkerzen mit Keramiksaugkerzen hinsichtlich der Wiederfindungsraten von anorganischen Ionen einer Testlösung. Beide Saugkerzen zeigen für die meisten Kationen eine ähnliche Effizienz, wobei die Keramiksaugkerze zum Teil bessere Wiederfindungsraten aufweist. DOC kann mit der PTFE/Quarz bzw. Keramiksaugkerze zu 70 bzw. 80 % wiedergefunden werden. Für Nitrat zeigte die Keramiksaugkerze eine Effizienz von 100 %. Die mit der PTFE/Quarz Saugkerze gewonnene Lösung zeigt signifikant niedrigere Nitratkonzentrationen als die Testlösung. Zimmermann et al. (1978) dagegen finden signifikant weniger Nitrat einer Testlösung in Lösung, die mit Keramiksaugkerzen gewonnen wurde und 100 % des Nitrats der Testlösung aus PTFE Saugkerzen. Diese Ergebnisse decken sich mit den Ergebnissen von Menéndez et al. (2003), die eine leichte Adsorption von Nitrat und anderen Ionen an Keramiksaugkerzen feststellen, während Hetsch et al. (1979) wiederum Keramiksaugkerzen u.a. für die Probenahme von Bodenlösung für die Nitratanalyse empfehlen. Auch Hansen & Harris (1975) und Nagpal (1982) finden für Nitratkonzentrationen, die typisch für landwirtschaftlich genutzte Böden sind, keine Adsorption von Nitrat an Keramiksaugkerzen.

Bei den Wiederfindungsraten von Spurenmetallen kann DOC eine entscheidende Rolle spielen. Einerseits können DOC-Metall-Komplexe physisch gefiltert werden, andererseits kann die Sorption von DOC in der Kerze deren Austauschkapazität erhöhen, was die weitere Sorption von Spurenmetallen in der Kerze zur Folge hat (Grossmann et al., 1990; Rais et al., 2006).

Damit an Saugkerzen Vakuum zur Gewinnung von Bodenlösung angelegt werden kann, müssen sie einen hohen Lufttrittspunkt aufweisen. Dies setzt eine hydrophile und somit geladene Oberfläche der Kerze voraus, was wiederum eine gewisse Austauschkapazität zur Folge hat (Grossmann et al., 1990).

Andersen et al. (2002) stellen bei Keramiksaugkerzen eine zehnmal höhere KAK fest als bei Saugkerzen aus PTFE. Änderungen in der Kationenzusammensetzung einer Bodenlösung können daher mit Keramiksaugkerzen erst erfasst werden, wenn sich die Saugkerze mit der Bodenlösung equilibriert hat (Hughes & Reynolds, 1988; Grossmann et al., 1990).

Wessel-Bothe et al. (2000) vergleichen Keramiksaugkerzen mit Saugkerzen aus Glas (poröses Borosilikat) hinsichtlich ihrer Adsorption von Pflanzenschutzmitteln und DOC. Sie stellen fest, dass bei den Keramiksaugkerzen bis zu 50 % des DOC retardiert wird im Vergleich zu 2,4 % bei den Saugkerzen aus Glas. Auch Siemens & Kaupenjohann (2003) empfehlen poröses Borosilikatglas für Untersuchungen zu DOC in Bodenlösung.

Viele Autoren empfehlen für Saugkerzen Materialien aus Plastik (z.B. PE, PA), da diese eine kleine spezifische Oberfläche und eine geringe Ladungsdichte aufweisen (Germann, 1972; Zimmermann et al., 1978; Grossmann et al., 1985; Grossmann et al., 1990).

Wessel-Bothe (2002) entwickelt eine Saugkerze mit einer Polyamid-Membran, die auf einem Trägerkörper aus massivem Polyamid (PA) und porösem Polyethylen (PE) liegt und von einer PE-Schutzschicht (PE-Gaze) umgeben ist. Diese, in Anlehnung an Germann (1972) konstruierte Saugkerze, minimiert aufgrund der verwendeten Materialien die Sorption vieler Stoffe aus der Bodenlösung. Auch die Freisetzung kerzeneigener Stoffe, wie sie von Creasey & Dreiss (1988) für Aluminiumoxid und Keramiksaugkerzen beobachtet wurde, kann nach Grossmann et al. (1987) bei PA-Membranen ausgeschlossen werden. (Eine detailliertere Beschreibung der Saugkerze von Wessel-Bothe (2002) findet sich in Kapitel 3.5.2 der vorliegenden Arbeit.)

Rais et al. (2006) untersuchen die Saugkerze von Wessel-Bothe (2002) u.a. auf die Sorption von DOC. Sie stellen fest, dass die PA-Membran eine höhere Sorption für DOC aus einer Streuauflage (L-Horizont) als für DOC aus mineralischem Boden aufweist und führen dies auf die unterschiedliche Hydrophobizität des DOC zurück. Nach Guggenberger et al. (1998) nimmt die Hydrophobizität von DOC mit

zunehmender Bodentiefe ab, so dass hydrophile Fraktionen zunehmend dominieren. Die PA-Membran scheint demnach eine selektive Sorption für die hydrophobe DOC-Fraktion aufzuweisen, was die höhere Sorption von DOC aus der Streuauflage erklärt. Guggenberger & Zech (1992) finden ähnliche Ergebnisse für Keramiksaugkerzen. Nach dem Durchgang einer Bodenlösung durch eine keramische P80 Saugkerze nahm die hydrophobe DOC-Fraktion deutlich ab.

Weitere Faktoren, die die Sorption von Ionen an Saugkerzen bestimmen, sind die Tortuosität des Saugkerzenmaterials, die Zusammensetzung und der pH-Wert der Bodenlösung, die Probenförderrate sowie das Probenvolumen (Hansen & Harris, 1975; Grossmann et al., 1990; Grossmann & Udluft, 1991).

Die Sorption von Stoffen an der Saugkerze ist eine reversible Reaktion, allerdings ist schwer abzuschätzen, wann und in welchem Ausmaß die Desorption stattfindet (Hansen & Harris, 1975; Wessel-Bothe, 2002).

### **Equilibrierung von Saugkerzen**

Generell können frisch installierte Saugkerzen auf einer homogenen Fläche aufgrund der anfänglich auftretenden Sorptionseffekte sehr unterschiedliche Ergebnisse liefern (Lord & Shepherd, 1993). Daher soll nach der Installation einer Saugkerze eine Equilibrierungsphase folgen, in der die Sorptionsplätze der Kerze abgesättigt werden (Guggenberger & Zech, 1992). Erst bei steigender Probenförderrate gleichen sich die Eigenschaften der Saugkerzenprobe und der Außenlösung an (Wessel-Bothe, 2002). Weitere Gründe für eine Equilibrierungsphase sind der infolge des Einbaus gestörte Luft- und Wasserhaushalt des Bodens (Wessel-Bothe, 2002) sowie das Ausschwemmen kerzeneigener Stoffe (Creasey & Dreiss, 1988; Litaor, 1988).

Nach Riga & Charpentier (1998) ist die Equilibrierungszeit einer Saugkerze abhängig von der molekularen Diffusion, welche wiederum vom Bodenwassergehalt abhängt, des Weiteren von dem Durchmesser bzw. der Oberfläche der Saugkerze, zu dem sie sich proportional verhält. In nahezu wassergesättigten Böden empfehlen sie für eine Standardkeramiksaugkerze (Durchmesser 22,6 mm) eine Equilibrierungszeit von ein bis zwei Wochen. In Sandböden mit niedrigen Wassergehalten und somit niedrigen Diffusionsraten kann die Equilibrierungszeit bis zu einem Monat betragen. Bei der Verwendung kleinerer Saugkerzen (Durchmesser 9,6 mm) verkürzte sich die Equilibrierungszeit um ca. 30 Stunden in Böden mit hohem Wassergehalt.

### Vergleich Saugkerze – Bodenproben

Viele Autoren vergleichen die Saugkerzentechnik mit anderen Probenahmetechniken hinsichtlich Nährstoff-, insbesondere Nitratauswaschung und  $N_{\min}$ -Gehalt im Boden. Djurhuus & Jacobsen (1995) vergleichen Bodenlösungen aus Keramiksaugkerzen mit Bodenlösungen aus KCl-Extrakten von Bodenproben hinsichtlich ihrer Nitratkonzentrationen. Sie stellen fest, dass sich die beiden Methoden in Abhängigkeit von der Körnung des Bodens mehr oder weniger stark unterscheiden. In einem Sandboden finden sie keine Unterschiede zwischen den beiden Methoden, in einem sandigen Lehmboden dagegen finden sie in dem KCl-Extrakt höhere Nitratkonzentrationen, wobei nur eine von vier Proben einen signifikanten Unterschied zeigte. Auch Alberts et al. (1977) finden in Sättigungsextrakten von Bodenproben höhere Nitratkonzentrationen als in Bodenlösungsproben von Saugkerzen und vermuten bei geringen Wassergehalten eine Sorption von Nitrat an die Austauschkomplexe des Bodens. Diese Vermutung stellen auch Poss et al. (1995) an, die bei niedrigen Nitratkonzentrationen ( $< 10 \text{ mg NO}_3^- \text{-N L}^{-1}$ ) mehr Nitrat im Bodensättigungsextrakt messen als in der Bodenlösung von Saugkerzen. Für Konzentrationen  $> 10 \text{ mg NO}_3^- \text{-N L}^{-1}$  finden sie keine Unterschiede zwischen den beiden Methoden.

Die Sorption von Nitrat an Austauschkomplexe des Bodens wird oft in stark versauerten Böden der Tropen beobachtet (Singh & Kanehiro, 1969; Kinjo & Pratt, 1971; Cahn et al., 1992) oder in Böden aus Vulkanasche (Katou, 2004; Tani et al., 2004; Maeda et al., 2008). Nach Akosman & Özdemir (2010) steigt die Nitratadsorption im Boden in der Reihenfolge Sand  $<$  Lehm  $<$  Ton.

Die Sorption von Nitrat im Boden kann jedoch nicht alleine die Unterschiede in der Nitratkonzentration zwischen den beiden Probenahmetechniken erklären. Webster et al. (1993) merken an, dass Saugkerzen nur einen bestimmten Umfang an Poren, meist Grob- und Mittelporen und freies Wasser im Boden beproben können, ein Sättigungsextrakt einer Bodenprobe jedoch alle Poren. Grossmann & Udluft (1991) dagegen bemerken, dass mit Saugkerzen nicht nur Grob-, Mittelporen oder freies Wasser im Boden gewonnen werden könne, da der durch den Unterdruck an der Saugkerze entstehende Potenzialgradient auf alle Poren wirke und die Wasserbewegung im Boden mit Fließgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Porengröße in allen Poren stattfindet. Wird von der Annahme ausgegangen, dass alle Poren im Boden miteinander verbunden sind, würden

Konzentrationsunterschiede durch Diffusion und Dispersion gering gehalten. In homogenen Sedimenten gebe es daher keinen Grund zur Annahme, dass Saugkerzen Bodenwasser nur aus bestimmten Poren gewinnen können. Sie räumen jedoch ein, dass der Wasserfluss aus größeren Poren höher sein könne und somit die Probenzusammensetzung beeinflusst werden kann („channelling effect“). Um diesen Effekt zu minimieren, schlagen sie möglichst kleine Probenvolumina und kurze Probenahmeabstände vor, was überdies den Vorteil einer hohen zeitlichen Auflösung der Probenahme mit sich bringen würde.

Letztendlich hängt die Flussrate vom Boden in die Saugkerze, die beprobten Poren im Boden und damit auch das Probenvolumen und die Konzentration eines Stoffes in der Probe von der Diffusionsfähigkeit des ungesättigten Bodens ab, von der Porengrößenverteilung und dem Wassergehalt des Bodens sowie von der Permeabilität der Saugkerze und den an die Saugkerze angelegten Unterdruck (Hansen & Harris, 1975; Grossmann & Udluft, 1991).

Für die Bestimmung der Nitratkonzentration in der Bodenlösung und damit auch dessen potenzielle Auswaschungsgefahr weist die Saugkerzenmethode gegenüber einem KCl-Extrakt aus Bodenproben einige Vorteile auf.

Nach Lord & Shepherd (1993) weisen die Ergebnisse zwischen verschiedenen Saugkerzen auf landwirtschaftlich genutzten Böden eine räumliche Variabilität von 30 – 60 % um den Mittelwert auf, was eine niedrigere Variabilität ist als mit Bodenproben erreicht werden kann. Verschiedene Autoren führen dies auf das größere Einzugsgebiet einer Saugkerze zurück, welches nach Grossmann & Udluft (1991) zwischen 0,1 und 0,5 m betragen kann, sowie auf das größere beprobte Bodenvolumen einer Saugkerze im Vergleich zu einer Bodenprobe (Lord & Shepherd, 1993; Anger, 2002). Für eine gewünschte Präzision der Ergebnisse werden daher weniger Saugkerzen als Bodenproben benötigt (Lord & Shepherd, 1993). Des Weiteren stammen die Proben und damit die Ergebnisse einer Saugkerze immer von demselben Ort, was eine fortlaufende Probenahme ermöglicht. Bodenproben dagegen liefern Ergebnisse von immer unterschiedlichen Orten (Grossmann & Udluft, 1991; Lord & Shepherd, 1993; Poss et al., 1995; Anger, 2002).

Faktoren, die die Variabilität der Ergebnisse zwischen verschiedenen Saugkerzen beeinflussen können, sind z.B. gelegentliche Ausfälle eines Systems durch technische Defekte oder Beschädigung, Fließwege, die an der Saugkerze

vorbeiführen z.B. durch „preferential flow“ oder mangelhafter Kontakt zwischen Saugkerze und Boden (Weihermüller et al., 2006)

Weitere Vorteile der Saugkerzenmethode sind die geringe Störung des Bodens und des Wasserhaushalts, die einfache Installation und eine fortlaufende Beprobung auch in verschiedenen Bodentiefen (Starr et al., 1986; Grossmann & Udluft, 1991). Webster et al. (1993) erwähnen außerdem, dass das Einfrieren und Auftauen von Bodenproben zu einem N-Verlust und somit zu einer geringeren Präzision der Ergebnisse führe.

### Sterilität einer Saugkerzenprobe

Da ein Saugkerzensystem nicht steril ist, kann es auch hier zu einer Veränderung der Probe kommen, insbesondere bei längeren Standzeiten der Probe im Feld (Grossmann & Udluft, 1991). So wurden bereits durch Mikroorganismen verursachte pH-Wert-Änderungen (Grossmann et al., 1988) oder der mikrobielle Abbau von Nitrat (Hetsch et al., 1979) beobachtet. Die Probenahmeabstände sollten daher kurz sein und die Probe selbst vor Licht und hohen Temperaturen geschützt werden (Grossmann & Udluft, 1991).

Da die meisten Bakterien eine Größe von 0,2 bzw. 0,5 – 2 µm (Blume et al., 2010 bzw. Gisi, 1997) haben, kann die Sterilität einer Probe durch den Einsatz einer

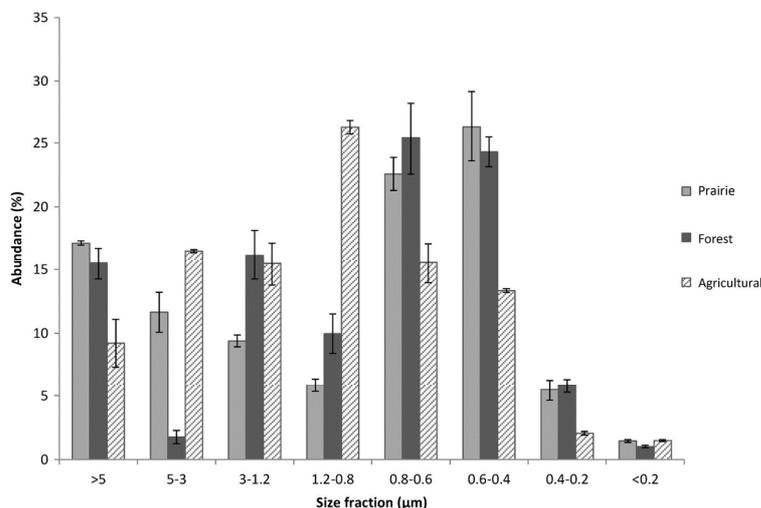


Abbildung 1: Gesamtzahl extrahierter Zellen der drei verwendeten Böden, die in den einzelnen Größenfraktionen gefunden wurden (nach Portillo et al., 2013)

entsprechenden Membran in der Saugkerze erhöht werden. Wessel-Bothe (2002) verwendet für seine Saugkerzen eine 0,45 µm PA-Membran (siehe Kapitel 3.5.2), mit der die meisten Bakterien zurückgehalten werden.

Portillo et al. (2013) filtrieren Bodenlösung mit unterschiedlichen Membranen (Porengrößen 0,2 – 5 µm)

und bestimmen danach die Bakterienstämme in den einzelnen Fraktionen. Nur ca. 6 % der Bakterien eines landwirtschaftlich genutzten Bodens waren <0,4 µm (Abbildung 1) und zählen zudem zu den selteneren Bakterienstämmen. Der Stamm

der Proteobakterien, zu dem die meisten Stickstoffumsetzende Bakterien gehören (Blume et al., 2010), war hauptsächlich in der Fraktion  $> 3 \mu\text{m}$  vertreten. Selbst Bakterien, die aufgrund schlechter Nährstoffverhältnisse kleiner als  $0,45 \mu\text{m}$  sind, können bei gutem Nährstoffangebot deutlich größer werden (Bakken & Olsen, 1987) und so einen  $0,45 \mu\text{m}$  Filter nicht mehr passieren. Auch die Bildung von Kolonien verhindert bei kleineren Bakterien die Passage durch einen solchen Filter (Bakken & Olsen, 1987)

### Installation und Betrieb von Saugkerzen

Abbildung 2 zeigt die verschiedenen Installationsmöglichkeiten einer Saugkerze im Boden: horizontal im Boden in verschiedenen Tiefen (a), vertikal ohne Schaft, so dass die Saugkerze nicht aus dem Boden heraus ragt (b), schräg in einem bestimmten Winkel (meist  $45^\circ$ ) (c) oder vertikal mit Schaft, der aus dem Boden heraus ragt (d) (Mitchell et al., 2001).

Bei einem vertikalen Einbau mit Schaft, der aus dem Boden heraus ragt, sollte an dem Schaft eine Art Kragen (e) angebracht werden, um einen Wasserabfluss entlang des Schafts zur Saugkerze zu verhindern. Dies kann bei einem schrägen Einbau vermieden werden. Des Weiteren kann mit einem schrägen Einbau eventuell auftretender „preferential flow“ durch den gestörten Boden zur Saugkerze vermieden werden (Lord & Shepherd, 1993).

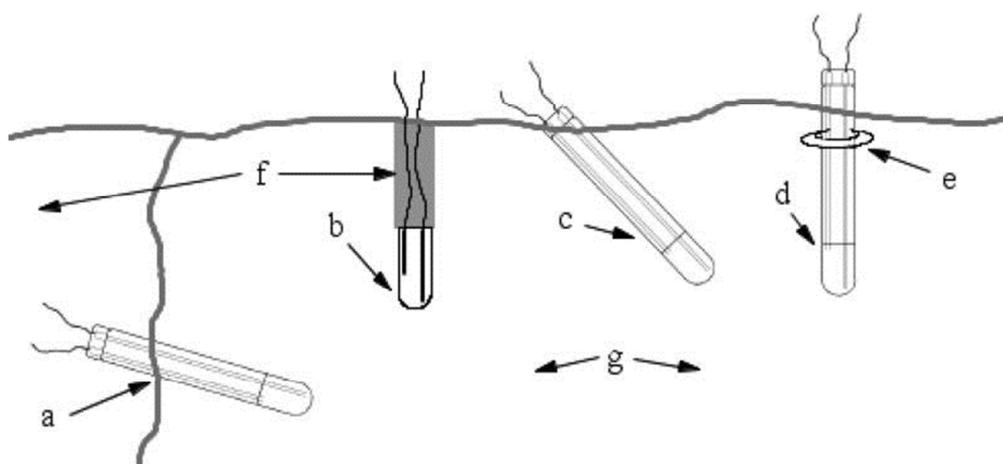


Abbildung 2: Verschiedene Einbaumöglichkeiten einer Saugkerze in den Boden: horizontal (a), vertikal ohne Schaft (b), schräg in einem bestimmten Winkel (c), vertikal mit Schaft (d) und Kragen (e), gestörter Boden (f), ungestörter Boden (g) (nach Weihermüller et al., 2007)

Um einen guten hydraulischen Kontakt zwischen Saugkerze und Boden herzustellen, muss die Saugkerze vor dem Einbau mit einer Suspension aus Bodenmaterial des Bohrlochs oder einer Suspension aus Quarzmehl eingeschlämmt werden (Grossmann & Udluft, 1991; Mitchell et al., 2001; Weihermüller et al., 2007).

Ein Unterdruck zwischen -200 und -500 mbar ist für den Betrieb von Saugkerzen allgemein üblich (Webster et al., 1993; Djurhuus & Jacobsen, 1995; Lao et al., 2003). Lord & Shepherd (1993) zeigen, dass ein Unterdruck an der Saugkerze von -300 – -900 mbar keinen Einfluss auf die Nitratkonzentration ihrer Proben hatte.

Nach Weihermüller et al. (2007) kann eine Saugkerze auf zwei unterschiedliche Arten betrieben werden: kontinuierlich und diskontinuierlich. Bei einem kontinuierlichen Betrieb wird der Unterdruck an der Saugkerze immer aufrecht erhalten, bei einem diskontinuierlichen Betrieb wird nur ein bis zwei Tage vor der Probenahme Unterdruck an die Saugkerze angelegt. Der Vorteil eines kontinuierlichen Betriebs ist die ständige Extraktion von Bodenlösung, so dass z.B. das Auswaschungsmuster einer Zielsubstanz besser beurteilt werden kann (McGuire & Lowery, 1994). Weiterhin kann mit geringeren Unterdrücken gearbeitet werden, was ein geringeres Probenvolumen pro Zeit und somit eine geringere Störung des Wasserhaushalts bedeutet. Ein kontinuierlicher Fluss reduziert auch die Sorptionserscheinungen an der Saugkerze (Weihermüller et al., 2007). Nachteile eines kontinuierlichen Betriebes einer Saugkerze sind die eventuelle Bildung von präferentiellen Fließwegen zur Saugkerze hin (Weihermüller et al., 2005), ein hoher Aufwand, den Unterdruck an der Saugkerze aufrecht zu erhalten und die chemische Veränderung der Probe bei langen Standzeiten im Feld (Weihermüller et al., 2007).

Der diskontinuierliche Betrieb einer Saugkerze hat den Vorteil, dass der Wasserhaushalt des Bodens nur zeitweise gestört wird. Allerdings können bei dieser Art von Betrieb hohe Sorptionserscheinungen an der Saugkerze auftreten, weshalb die erste Probe verworfen werden sollte. Auch können kurzfristige Änderungen der Bodenlösungsschemie aufgrund von z. B. Starkregenereignissen nicht erfasst werden.

### **Schlussfolgerungen**

Bei der Interpretation von Ergebnissen der Saugkerzenlösung sollte beachtet werden, dass die Installation einer Saugkerze immer eine Störung des Bodens zur Folge hat, welcher den Wasserfluss durch den Boden zur Saugkerze hin und somit auch die beobachteten Konzentrationen verschiedener Zielsubstanzen beeinflussen kann (Lord & Shepherd, 1993). Überdies kann die Art der Probenahme, die

Standzeiten der Probe im Feld, der angelegte Unterdruck sowie unterschiedliche Bodeneigenschaften die chemische Zusammensetzung einer Probe beeinflussen.

Trotz dieser Vielzahl an Einflussbedingungen wird die Saugkerzenmethode aufgrund ihrer höheren Präzision in vielen Untersuchungen zur chemischen Zusammensetzung der Bodenlösung der KCl-Extrakt Methode aus Bodenproben vorgezogen.

Alle Instrumente zur Gewinnung von Bodenlösung aus dem Boden sind nur für relativ kleine Flächen geeignet. Das Interesse, Untersuchungen zur Bodenlösungschemie auf größeren Flächen durchzuführen steigt jedoch und damit auch der Bedarf neuer Methoden und Modellierungstechniken, die dicht, präzise und zeitlich hoch aufgelöst messen, darstellen und die Zusammensetzung der Bodenlösung vorhersagen können (Weihermüller et al., 2007).

## **1.7 Nanofiltration**

Die Nanofiltration spielt bei der in dieser Arbeit zu entwickelnden Messmethode eine wichtige Rolle. Aufgrund der im Folgenden dargestellten Eigenschaften dieser Filtrationstechnik eignet sie sich für die Kalibrierung der zu entwickelnden Messmethode, welche die Trennung von DOC und Nitrat einer Bodenlösung vorsieht, ohne diese chemisch, biologisch oder thermisch zu beeinflussen.

Die Nanofiltration ist ein Membrantrennverfahren, welches sich bezüglich Porengröße und Druck zwischen der Ultrafiltration und der Umkehrosmose bewegt.

Abbildung 3 gibt einen Überblick über die verschiedenen Membrantrennverfahren mit ihren jeweiligen Porengrößen und Druckbereichen.

Die Nanofiltration wird heute in vielen verschiedenen industriellen Bereichen eingesetzt wie z.B. der Abwasserbehandlung, der Trinkwasseraufbereitung (z.B. Wasserenthärtung), als Vorbehandlung in der Meerwasserentsalzung (Condom et al., 2004; Hilal et al., 2004), in der Papierindustrie (Mänttari et al., 2004 und 2006) sowie in der Textil-, Lebensmittel- und Pharmaindustrie (Combe et al., 1997; Popp et al., 2001). Aber auch in der Wissenschaft wird die Nanofiltration für verschiedene Untersuchungen eingesetzt. Zhang et al. (2009) z.B. nehmen eine DOC-Charakterisierung vor, welches mittels Nanofiltration aus Deponieabwässern gewonnen wurde. Schäfer et al. (2004) untersuchen die DOC-Entfernung aus Lösungen mit unterschiedlichem Ionenbesatz über die Nanofiltration. Ca. 60 – 99 % des DOC konnte in verschiedenen Versuchen mit der Nanofiltration aus den

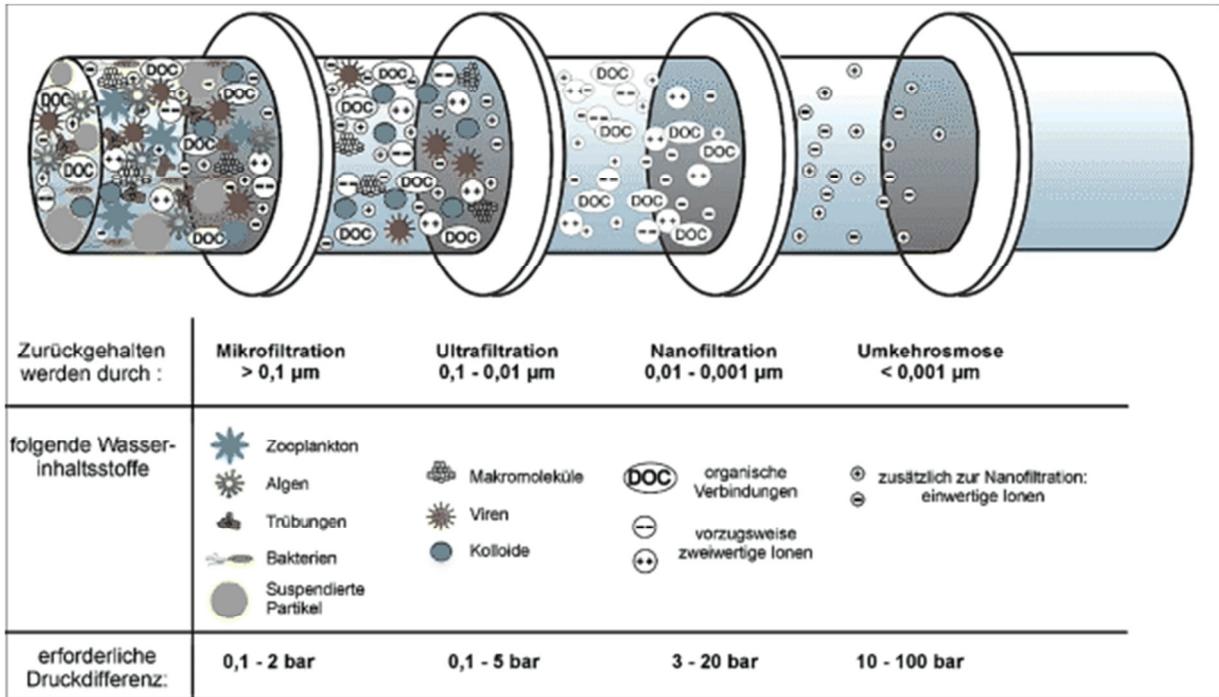


Abbildung 3: Porengrößen und Druckbereiche von verschiedenen Membrantrennverfahren (Quelle: DVGW Technologie-Report Nr. 03/08)

Lösungen herausgefiltert werden. Chang et al. (2009) kommen zu ähnlichen Ergebnissen. DOC aus Seewasser konnte bis zu 94 % über die Nanofiltration zurückgehalten werden.

Der Rückhalt von DOC während einer Filtration hängt u.a. von der Porengröße der verwendeten Membran ab (und von Interaktionen des DOC mit der Membran). Das Molekulargewicht von DOC bewegt sich grob im Bereich von 1 – 100 kDa, wobei die häufigsten Werte im Bereich von 2 – 30 kDa liegen (Ogura, 1974; Chin et al., 1994; Burdige & Gardner, 1998; Christensen et al., 1998; Lin et al., 1999; Zhang et al., 2009). Viele Membranen haben Abscheidegrenzen < 1 kDa. Mit solchen Membranen können oben zitierte Rückhalte von DOC erreicht werden.

Der Rückhalt gelöster Salze über die Nanofiltration ist u.a. abhängig vom Gehalt an Metallionen einer Lösung, die mit den Salzen Komplexe bilden und so den Durchtritt durch eine Membran verhindern (Condom et al., 2004).

Bei einzelnen Ionen sind die Hydratationsenergie und der Hydratationsradius entscheidende Faktoren für deren Durchtritt durch eine Membran. Der Rückhalt von mehrfach geladenen Kationen wie  $\text{Ca}^{2+}$  oder  $\text{Mg}^{2+}$  ist dabei generell größer als der von  $\text{Na}^+$  oder  $\text{K}^+$ , da diese eine höhere Hydratationsenergie und einen größeren Hydratationsradius besitzen (Tansel et al., 2006).

Für die Nanofiltration werden viele verschiedene Membranen aus organischen und anorganischen Materialien eingesetzt wie z.B. Polyamid, Polysulfon, Zellulose-Acetat, verschiedene Keramikoxide wie Titan-, Aluminium-, Silizium- und Zirkoniumoxid sowie Titannitrid (Nyström et al., 1995; Van Der Bruggen et al., 1999; Benfer et al., 2001; Guizard et al., 2002). Alle diese Materialien haben ihre Vor- und Nachteile, auf die hier jedoch nicht im Detail eingegangen wird.

Keramikmembranen sind von immer größerem Interesse in der Trenntechnologie im Vergleich zu organischen Polymermembranen, da sie sich durch eine weitaus höhere chemische, mechanische und thermische Beständigkeit auszeichnen, höhere Flussleistungen und kleinere Porendurchmesser realisierbar sind (Benfer et al., 2001; Duscher et al., 2012). Einen ausführlichen Vergleich von Keramik- mit Polymermembranen geben Guizard et al. (2002) und eine Beschreibung zur Herstellung sowie Charakterisierung von Keramikmembranen findet sich in Benfer et al. (2001) und Duscher et al. (2012).

Es gibt zwei verschiedene Prinzipien der Filtration: die Dead-End-Filtration und die Cross-Flow-Filtration.

Bei der Dead-End-Filtration fließt die zu filtrierende Flüssigkeit orthogonal durch eine geschlossene Membran, so dass ein Filterkuchen (Deckschicht) entstehen kann und die Membran während des Betriebes immer wieder gespült werden muss.

Bei der Cross-Flow-Filtration kommt eine spezielle Hohlfasermembran oder poröse Keramikmembran zum Einsatz. Die zu filtrierende Flüssigkeit durchströmt die Membran tangential und wird von einer Umwälzpumpe ständig im Kreislauf gehalten (Lambert et al., 2010). Die Bildung eines Filterkuchens wird somit größtenteils verhindert.

In Abbildung 4 ist ein Vergleich der beiden Filtrationsmechanismen dargestellt.

Das Entstehen einer Deckschicht auf einer Membran wird auch als Fouling bezeichnet. Grund ist die Deposition gelöster organischer und anorganischer Bestandteile der Lösung wie z.B. Bakterien oder suspendierte Feststoffe auf der Membranoberfläche, was ein reversibler Prozess ist. Ein weiterer Grund ist die irreversible Adsorption solcher Bestandteile in der Porenmatrix der Membran (Hilal et al., 2004; Choi et al., 2008). Untersuchungen zu den Mechanismen des Fouling bei Cross-Flow Anwendungen finden sich in Benkahla et al. (1995).

Tansel et al. (2006) vergleichen die Cross-Flow- mit der Dead-End-Filtration hinsichtlich des Abscheidegrades verschiedener Ionen. Sie finden eine Korrelation

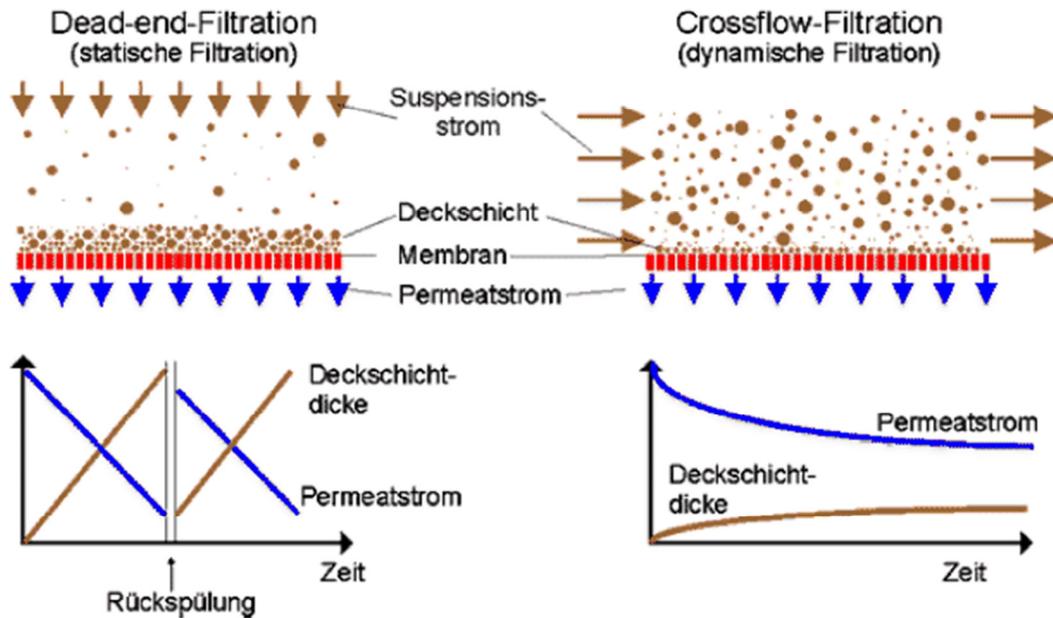


Abbildung 4: Mechanismus der Dead-End-Filtration und der Cross-Flow-Filtration im Vergleich (Quelle: [www.memos.filtration.de](http://www.memos.filtration.de))

zwischen der Mobilität von Ionen durch eine Membran und der Hydratationsenergie sowie des Hydratationsradius der Ionen. Die Cross-Flow-Technik konnte dabei mehr Ionen mit höherer Hydratationsenergie und größerem Hydratationsradius zurückhalten als die Dead-End-Filtration. Den höheren Scherkräften einer Dead-End-Filtration hält die Hydratationsschicht vieler Ionen nicht stand, was deren Durchtritt durch die Membran ermöglicht. Letztendlich ist der Abscheidegrad jedoch auch vom dem Druck des System abhängig.

Der große Vorteil von Membrantrennverfahren ist die Stofftrennung auf rein physikalischer Basis. Von einer Lösung abgetrennte Stoffe werden weder chemisch, biologisch noch thermisch verändert und die in der Lösung gebliebenen Stoffe ebenfalls nicht (Duscher et al., 2012).

### **Diafiltration mittels Nanofiltration**

Die Abtrennung niedermolekularer Substanzen aus einer Lösung, die eine Membran ungehindert passieren, kann über die sogenannte Diafiltration vorgenommen werden. Bei der Diafiltration wird über mehrere Filtrationsschritte ein Stoff in einer Lösung abgereichert, indem das Konzentrat, aus dem ein bestimmter Stoff entfernt werden soll, nach einer bestimmten Menge Permeatausfluss mit derselben Menge destilliertem Wasser verdünnt wird. Dieser Schritt wird so oft wiederholt, bis der zu entfernende Stoff im Konzentrat eine möglichst niedrige Konzentration erreicht hat. Auf diese Weise lassen sich bis zu 99 % eines Stoffes aus einer Lösung entfernen,

ohne die Lösung chemisch, biologisch oder thermisch zu beeinflussen (Schwartz, 2003). Untersuchungen zur Diafiltration mit Nanofiltrationsanlagen liegen u.a. von Bowen & Mohammad (1998), Wang et al. (2002), Sheth et al. (2003) und Román et al. (2009) vor.

### **Schlussfolgerungen**

Die Nanofiltration ist aufgrund ihrer Eigenschaften für die Trennung von DOC und Nitrat in einer Bodenlösung, ohne diese chemisch, biologisch oder thermisch zu beeinflussen, sehr gut geeignet. In Verbindung mit einer Diafiltration kann das Nitrat so Schritt für Schritt abgereichert werden, während das DOC in der Bodenlösung verbleibt, welche für die Kalibrierung der Messmethode verwendet wird.

In Kapitel 3.4 wird auf die Kalibrierung der Messmethode im Detail eingegangen.

### **1.8 Tröpfchenbewässerung im intensiven Gemüsebau**

Bewässerung in der Landwirtschaft ist heute in vielen Gegenden Voraussetzung für den erfolgreichen Anbau verschiedenster Kulturen. Allein in den USA werden 25,5 Millionen Hektar landwirtschaftlicher Fläche bewässert. Auf 1,9 Millionen Hektar dieser Fläche (7,5 %) wird Gemüse angebaut, wobei ca. 5 % davon mit Tröpfchenbewässerung ausgestattet sind (Irrigation Journal, 2001). In Spanien, der größten Gemüseanbauregion Europas, werden in der Gegend von Almeria über 27.000 Hektar Foliengewächshäuser über Tröpfchenbewässerung mit Wasser versorgt (Thompson et al., 2007).

Gegenüber anderen Bewässerungsmethoden wie z.B. Beregnung, Furchenbewässerung oder Überstaubewässerung weist die Tröpfchenbewässerung viele Vorteile auf. Die meist diskutierten positiven Effekte der Tröpfchenbewässerung sind das Potenzial, die N-Auswaschung zu minimieren, Wasser und Dünger einzusparen, Dünger in einen Bewässerungszyklus einzuspeisen (Fertigation), sowie die Reduzierung von Blattkrankheiten und Unkräutern. Zudem besteht die Möglichkeit einer präzisen Verteilung von Wasser und Dünger sowie der Einsparung von Energie, da große Flächen anhand von relativ kleinen Pumpen bewässert werden können (Hartz & Hochmuth, 1996; Waddell et al., 2000; Hartz, 2004; Locascio, 2005). Die Wassereffizienz einer Tröpfchenbewässerung wird mit 90 – 95 % angegeben, im Vergleich zu 75 % bei einer Beregnung (Locascio, 2005).

Da sich die meisten Wurzeln einer Pflanze unter Tröpfchenbewässerung in der Befeuchtungszone der Tropfer konzentrieren, gelangen über die Tröpfchenbewässerung applizierte Nährstoffe direkt in die Zone der höchsten

Wurzeldichte. Folglich ist damit die Nährstoffeffizienz um ein Vielfaches höher als bei einer breitflächigen Verteilung derselben Nährstoffmenge (Hagin & Lowengart, 1995).

Tröpfchenbewässerung kann oberirdisch oder unterirdisch erfolgen. Bei oberirdisch verlegten Tropfschläuchen werden im Falle einer Fertigation die Nährstoffe langsam in den Wurzelraum der Pflanzen gespült. Bei unterirdisch verlegten Tropfschläuchen werden Nährstoffe direkt in den Wurzelraum der Pflanzen gegeben. Da bei unterirdisch verlegten Tropfschläuchen die Bodenoberfläche trocken bleibt, können Nährstoffe mit dem Wasser entlang des Feuchtigkeitsgradienten nach oben steigen, so dass sie für die Pflanzen nicht mehr erreichbar sind oder aufgrund des trockenen Bodens nicht aufgenommen werden können. Dies erhöht den Düngerbedarf eines solchen Systems (Hartz, 2004). Die Nährstoffwanderung insbesondere von Nitrat mit dem Wasser entlang des Feuchtigkeitsgradienten in den umliegenden trockeneren Boden ist bei der Tröpfchenbewässerung jedoch generell zu beachten. Die Nährstoffe können für die nächste Kultur wieder nutzbar gemacht werden, unterliegen jedoch einem erhöhten Auswaschungsrisiko, da zu Beginn einer Kultur häufig mehrere Tage breitflächig bewässert wird (Hartz, 2004).

Die häufigsten Nährstoffe, die über eine Tröpfchenbewässerung ausgebracht werden, sind N und K. Aber auch P, Ca, Mg, Fe und Mikronährstoffe werden auf diese Weise den Pflanzen zugeführt. Chemische Ausfällungen von Nährstoffen in der Bewässerungsleitung können durch Überwachen des pH-Werts und Menge der zugeführten Nährstoffe verhindert werden. Eine zusätzliche Säurezufuhr zur Bewässerung kann ebenfalls dazu dienen, Nährstoffe in Lösung zu halten (Hartz & Hochmuth, 1996).

Faktoren wie der Nährstoffstatus des Bodens, die N-Mineralisierung aus organischen N-Quellen sowie der Nährstoffbedarf der Pflanzen und Zeitpunkt des Bedarfs sollte bei einer Fertigation berücksichtigt werden (Hartz & Hochmuth, 1996). Die Injektion des Düngers in die Bewässerungsleitung kann dabei kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Bei einer kontinuierlichen Fertigation wird bei jeder Bewässerung eine kleine Menge Dünger zugeführt. Allerdings sollte die Bewässerungsmenge dann nicht zu hoch sein, um eine Auswaschung des Düngers zu vermeiden. Bei einer diskontinuierlichen Fertigation werden größere Düngemengen in längeren Zeitabständen appliziert (Hartz & Hochmuth, 1996).

Rajput & Patel (2006) vergleichen verschiedene Fertigungsfrequenzen bei Zwiebeln: jeden Tag, alle zwei Tage, einmal pro Woche und einmal pro Monat, wobei die Düngemenge bei jeder Behandlung gleich war. Den höchsten Ertrag bekommen sie bei täglicher Fertigation, gefolgt von zweitägiger, wöchentlicher und der Fertigation einmal pro Monat. Anhand des Tiefenprofils von Nitrat stellen sie fest, dass bei der monatlichen Fertigation mehr Nitrat unterhalb von 30 cm zu finden war als bei den anderen Behandlungen. Dies ist auf die geringere N-Aufnahme der Kultur zu Beginn der Wachstumsphase zurückzuführen, wodurch bei der monatlichen Fertigation ein Teil des Düngers unter die Wurzelzone verlagert wurde, welches für die Pflanzen später nicht mehr erreichbar war.

Eine höhere Nährstoffeffizienz bei kleineren, häufigeren Düngegaben im Vergleich zu einer hohen Düngegabe zu Beginn einer Kultur stellen auch Locascio & Smajstrla (1989) sowie Dangler & Locascio (1990) fest. Waddell et al. (2000) dagegen bemerken, dass bei zu häufigen Düngegaben im Freiland das Auswaschungsrisiko durch unvorhergesehene Regenereignisse steigt. Sie schlagen vor, das Auswaschungsrisiko durch langsam lösliche N-Quellen zu minimieren oder einen Teil des Düngers in Form von Ammonium auszubringen. Bei schneller Nitrifikation z.B. in Sandböden steige jedoch auch bei einer Ammoniumdüngung das Auswaschungsrisiko. Zudem sollte die Injektion des Düngers am Ende eines Bewässerungszyklus stattfinden, um die Auswaschung des Düngers während der Bewässerung zu vermeiden (Gärdenäs et al., 2005).

Die Nitratauswaschung unter Tröpfchenbewässerung hängt des Weiteren von der Bewässerungsmenge und Häufigkeit der Bewässerung ab. Die Steuerung einer Bewässerung kann dabei auf verschiedene Arten erfolgen, was wiederum Auswirkungen auf die Bewässerungsmenge hat: zu festgelegten, programmierten Zeiten (in der Praxis am häufigsten), auf der Basis der Evapotranspiration (ET) oder auf Basis des Bodenwassergehalts.

Dukes et al. (2006) vergleichen ein zeitgesteuertes Tröpfchenbewässerungssystem, bei dem einmal pro Tag zu einer bestimmten Zeit bewässert wird, mit einem auf Basis des Bodenwassergehalts über Tensiometer gesteuertes System in einer Tomaten- und Paprikakultur. Das Tensiometer gesteuerte System zeigte am Ende der Kulturzeit einen 29 – 66 % geringeren Wasserverbrauch auf, bei den Tomaten einen signifikant höheren Ertrag und in beiden Kulturen eine signifikant niedrigere

Nitratauswaschung. Die Nitratauswaschung bei den Tomaten konnte um 82 % (von 37 auf 7 kg  $\text{NO}_3^-$ -N  $\text{ha}^{-1}$ ) reduziert werden.

Muñoz-Carpena et al. (2005 und 2008) vergleichen ein durch Tensiometer gesteuertes, ein auf Basis der ET gesteuertes und ein zeitgesteuertes Tröpfchenbewässerungssystem. Das Tensiometer gesteuerte System zeigte im Vergleich zu dem ET gesteuertem System einen 39 – 51 % und im Vergleich zu dem zeitgesteuertem System einen 64 – 79 % geringeren Wasserverbrauch.

Auch Zotarelli et al. (2009) können über die Steuerung der Tröpfchenbewässerung mittels Bodenfeuchtesensoren bei Tomaten 15 – 51 % Wasser einsparen und erzielen einen 11 – 26 % höheren Ertrag im Vergleich zu einer zeitbasierten Steuerung.

Bei Pflanzen, die schnell in Trockenstress geraten wie z.B. Sellerie empfehlen Breschini & Hartz (2002) mehr Bewässerungszyklen mit kleineren Wassermengen und die Steuerung des Systems über Bodenfeuchtesensoren oder der ET. Außerdem sollte die Menge der Bewässerung dem Wachstumsstadium der Pflanzen angepasst werden.

Der Einsatz von Polyethylenmulch kann zusätzliche Vorteile bei der Tröpfchenbewässerung bringen. Im Freiland kann durch die Abschwächung von Niederschlägen die Auswaschung verringert werden und eine verringerte Evaporation sorgt für eine höhere Wassereffizienz (Bowen & Frey, 2002).

Es kann festgehalten werden, dass für eine effiziente Fertigungsplanung drei Hauptfaktoren berücksichtigt werden müssen: der Bedarf einer Kultur an Nährstoffen, der Zeitpunkt des Nährstoffbedarfs und damit die zeitliche Koordinierung der Düngung sowie die Kontrolle der Bewässerungsmenge- und häufigkeit, um eine Auswaschung von Nährstoffen zu vermeiden.

Um das Management einer Fertigation danach zu optimieren, wird nach Simonne et al. (2010) jedoch neue Technik benötigt, mit der sich Nährstoffkonzentrationen im Boden in Echtzeit bestimmen lassen. Dazu bestehe Bedarf an Nährstoffsensoren mit online Messfunktion, um Bodenprobenahmen zu reduzieren und schließlich ganz zu ersetzen.

## 2 Ziele dieser Arbeit

Das Hauptziel dieser Arbeit ist die Weiterentwicklung der *in-situ* online-Messmethode zur Bestimmung des pflanzenverfügbaren Nitrats in der Bodenlösung aus Mayer (2012) für eine Anwendung im Feld und deren Verknüpfung mit einem Fertigationssystem. Es soll dabei ein Zweikomponentensystem aus Mess- und Düngeapplikation entstehen, mit dem eine optimierte, messdatengestützte, automatische Düngung möglich ist. Vor allem im intensiven Gemüsebau sollen so Nitratüberschüsse eingedämmt und durch einen hohen Automatisierungsgrad des gesamten Systems Arbeitszeit eingespart werden können.

Die Entwicklung dieses Systems kann demnach in zwei Bereiche gegliedert werden: der wissenschaftliche Bereich, Nitrat direkt in der Bodenlösung, *in-situ* spektralphotometrisch zu messen und zu quantifizieren und der technische Bereich, diese Messmethode für eine Anwendung im Feld zu konzipieren sowie eine Datenübertragungs- und Düngeeinheit zu etablieren, um eine online-Steuerung der spektralphotometrischen Messung und des Fertigationssystems zu realisieren.

Im Folgenden werden die einzelnen Ziele der zwei Bereiche konkretisiert.

### 2.1 Weiterentwicklung der Messmethode für eine Anwendung im Feld

#### UV-Detektion von Nitrat im Feld

Anhand geeigneter Feldversuche soll die UV-Detektion von Nitrat mit einem Spektrometer im Feld untersucht werden um festzustellen, ob Nitrat im Feld spektralphotometrisch gemessen werden kann.

#### Zeitaufgelöste Messung im Feld

Es soll untersucht werden, ob mit dieser Messmethode zeitaufgelöste *in-situ* Messungen durchgeführt werden können und wie hoch zeitlich aufgelöst diese Messungen stattfinden können.

#### Interferenzen

Die Hauptinterferenz bei der UV-Nitratmessung durch DOC soll eliminiert werden. Dazu soll der Einfluss unterschiedlicher DOC-Qualitäten sowie die UV-Aktivität unterschiedlicher DOC-Strukturen untersucht werden.

Zudem sollen weitere potenzielle Interferenzen identifiziert und gegebenenfalls eliminiert werden.

### **Kalibrierung der Messmethode**

Es soll ein Kalibrieransatz für die Messmethode gefunden werden mit dem, unter Berücksichtigung der Interferenzen, Nitrat in Bodenlösung quantifiziert werden kann.

### **Quantifizierung von Nitrat unter realen Anwendungsbedingungen**

Unter realen Anwendungsbedingungen soll anhand der geeigneten Kalibrierung die Quantifizierung von Nitrat in Bodenlösung vorgenommen werden. Die Echtzeit-Nitratdaten sollen dann zur Berechnung einer geeigneten Düngemenge für eine Gemüsekultur herangezogen werden.

### **Nitratdynamik bei Tröpfchenbewässerung**

Um abschätzen zu können, mit welcher zeitlichen und räumlichen Auflösung für eine exakte Düngung Nitrat im Feld gemessen werden muss, soll die Nitratdynamik in den Befeuchtungszwiebeln einer Tröpfchenbewässerung untersucht werden.

### **Vergleich von Nitratwerten aus Bohrstock- und Saugkerzenbeprobungen**

Um den Unterschied der Nitraterfassung verschiedener Beprobungsarten zu untersuchen, soll ein Vergleich von Nitratwerten aus Bohrstock- sowie Saugkerzenbeprobungen durchgeführt werden

## **2.2 Entwicklung der Datenübertragungs- und Düngeeinheit zur Steuerung der Messung und Fertigation**

### **Datenübertragungseinheit**

Für die Mess- und Düngekomponente soll eine Datenübertragungseinheit entwickelt werden, die es ermöglicht, kabellos Daten zu versenden sowie Daten zu empfangen. Über einen zentralen Server sollen so die beiden Komponenten anhand einer eigens dafür entwickelten Software gesteuert werden können.

### **Automatische Düngung**

Über den zentralen Server soll die Messkomponente mit der Düngekomponente verknüpft werden, so dass anhand aktueller Nitratwerte aus der Bodenlösung eine automatische, an die Kultur angepasste Düngung erfolgen kann.

### **3 Entwicklung des Nitrat-Online-Messsystems und der automatischen Düngesteuerung**

Wie bereits in Mayer (2012) und in Kapitel 1.2 dargestellt, existiert noch keine praxistaugliche Methode, mit der *in-situ*, ohne Zugabe von Reagenzien und ohne aufwendige Probenvorbereitung Nitrat direkt in der Bodenlösung gemessen und quantifiziert werden kann. Um die vor allem im intensiven Gemüsebau auftretenden Nitratüberschüsse eindämmen zu können, wäre solch eine Methode jedoch sinnvoll. Eine zeitlich hoch aufgelöste Darstellung der Nitratdynamik im Boden als Grundlage einer automatischen, an die Kultur angepassten Düngung ist mit herkömmlichen Methoden zur Nitratmessung nicht abzubilden. Daher soll eine Methode entwickelt werden, die in der Lage ist, automatisch in beliebigen Zeitabständen, *in-situ* und ohne Zugabe von Reagenzien Nitratmessungen in der Bodenlösung vornehmen zu können. Im intensiven Gemüsebau soll diese Methode zur Steuerung eines Fertigationssystems dienen, so dass eine messdatengestützte und bedarfsgerechte Düngung erfolgen kann.

Die hier beschriebene Entwicklung des Nitrat-Online-Messsystems (NITROM) ist eine Weiterentwicklung der Methode aus Mayer (2012), welche die Durchführbarkeit der spektralphotometrischen UV-Nitratmessung in reiner Laborarbeit untersucht.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird diese Methode für die Anwendung im Feld systematisch getestet, weiter entwickelt und mit einer Düngekomponente verknüpft.

Dieses Kapitel befasst sich mit dem Prinzip und der in dieser Arbeit realisierten Funktionsweise des NITROM und beschreibt die Technik, die für die Anwendung dieser Methode im Feld verwendet wurde.

Des Weiteren werden die Versuche beschrieben, die im Zuge dieser Weiterentwicklung durchgeführt worden sind und es wird auf die Kalibrierung dieser Methode eingegangen.

#### **3.1 Prinzip und Funktionsweise des NITROM**

Das NITROM besteht aus zwei Komponenten: der Messkomponente und der Düngekomponente. Diese sind jeweils mikrocontrollergesteuert und über eine Steuerungssoftware auf einem zentralen Server miteinander verknüpft, welche die Kommunikation zwischen den beiden Komponenten ermöglicht (Abbildung 6).

### 3.1.1 Die Messkomponente

Die Messkomponente des NITROM übernimmt die spektralphotometrische *in-situ* Messung der Bodenlösung. Diese dient der Quantifizierung des darin befindlichen Nitrats. Wie in Kapitel 1.2 dargestellt, beruht diese Messung auf der UV-Absorption des Nitrats. Die Intensität der Absorption ist nach Eliminierung möglicher Interferenzen ein Maß für die in der Bodenlösung vorhandene Nitratkonzentration und damit für die Menge des pflanzenverfügbaren Nitrats im Boden.

Die Messkomponente besteht im Wesentlichen aus einem Spektrometer, einer Xenon Lichtquelle, zwei Lichtleitfasern und zwei Kollimationslinsen, einer Saugkerze, einer Messzelle, sowie einem Mikrocontroller für die Steuerung der Messung und Kommunikation mit dem Server. Weitere Bestandteile sind eine Minivakuumpumpe, ein Drucksensor und eine Saugflasche mit Füllstandsmelder.

Die mit der Saugkerze mittels Unterdruck gewonnene Bodenlösung wird durch die Messzelle geleitet (Abbildung 5), wo die spektralphotometrischen Messungen

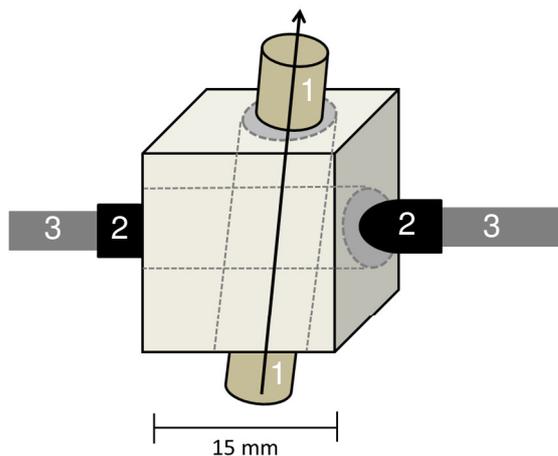


Abbildung 5: Messzelle mit Fittings für Probenführenden Schlauch (1), Kollimationslinsen (2) und Lichtleitfasern (3). Der Pfeil gibt die Richtung der Probenführung an

stattfinden. Eine vertikale Probenführung in der Messzelle (von unten nach oben) stellt sicher, dass die Messzelle immer mit Bodenlösung gefüllt ist. Eventuell auftretende Luftbläschen, die gelegentlich von der Saugkerze kommen, entweichen somit schnell aus der Messzelle und stören so die Messung nicht wesentlich. Die Messzelle selbst ist aus PVC gefertigt, hat eine Kantenlänge von jeweils 15 mm und ein Hohlraumvolumen von ca. 2 ml. Sie ist mit einer Kreuzbohrung versehen, in die jeweils die entsprechenden Gewinde für die

Schlauchfittings und die Kollimationslinsen geschnitten sind. Die Kollimationslinsen befinden sich in horizontaler Richtung (links und rechts der Messzelle). An sie werden die Lichtleitfasern aufgeschraubt: eine von der Lichtquelle kommend und eine zum Spektrometer führend. Somit sitzt die Messzelle räumlich zwischen der Lichtquelle und dem Spektrometer.

Hat die Bodenlösung die Messzelle passiert, wird sie in der Saugflasche aufgefangen, in der ein Füllstandsmelder über den Mikrocontroller ein Signal an den zentralen Server sendet, wenn die Flasche geleert werden muss.

Der Unterdruck in diesem System wird von der Minivakuumpumpe erzeugt und bei -400 mbar eingestellt (siehe Kapitel 1.6). Die Vakuumpumpe wird über den Mikrocontroller von einem Drucksensor gesteuert, der den Unterdruck im System überwacht und regelt.

Die bei einer Messung erhobenen spektralphotometrischen Daten werden von dem Mikrocontroller ausgelesen und auf einen zentralen Server geschickt. Zu diesem Zweck besitzt der Mikrocontroller ein GSM-Modem, welches mit einer Handy SIM-Karte betrieben wird. Die Datenübertragung kann so über eine GPRS-Verbindung erfolgen.

Auf dem zentralen Server befindet sich eine eigens für diese Anwendung entwickelte Steuerungssoftware, die für den Empfang und die weitere Verarbeitung der Daten zuständig ist. Sie ist gleichzeitig die Schnittstelle zwischen der Messkomponente und der Düngekomponente (siehe Kapitel 3.1.3).

Das Spektrometer und die Lichtquelle sind ebenfalls mikrocontrollergesteuert und können in drei unterschiedlichen Messmodi betrieben werden: manueller Messmodus, automatischer Messmodus und Kalibriermessmodus (manuell). Im manuellen Messmodus lassen sich über die Steuerungssoftware auf dem zentralen Server manuell Messungen auslösen. Im automatischen Messmodus ist ein Zeitintervall programmierbar, zu dem die Messungen automatisch durchgeführt werden. Im Kalibriermessmodus kann über die Steuerungssoftware manuell eine Kalibrierung durchgeführt werden.

Befindet sich die Messkomponente im Automatikbetrieb, wird für die Übertragung der Messdaten eine Verbindung zum Server aufgebaut, die nach der Datenübertragung sofort wieder beendet wird. Soll eine manuelle Messung durchgeführt werden, muss die Messkomponente angerufen werden, um eine Verbindung zum Server herzustellen. Die Verbindung bleibt solange erhalten, bis sie manuell wieder beendet wird.

Der Unterschied zwischen dem Kalibriermodus und den zwei übrigen Messmodi besteht in der Menge der Daten, die zum Server übertragen werden und in der Speichertaktik der übertragenen Daten. Im Kalibriermodus werden 256 Wellenlängen übertragen (184 – 300 nm, Auflösung 0,45 nm). Aus diesem Spektrum werden die

wichtigen Wellenlängen für die Kalibrierung ausgewählt. Dazu müssen diese zurzeit noch manuell aus der Software herauskopiert und gespeichert werden. In den zwei übrigen Messmodi werden nur die Wellenlängen übertragen, die in der Kalibrierung definiert wurden und als Kalibrierdatei im Projektverzeichnis abgelegt sind. Bis zu 15 Wellenlängen können für eine Kalibrierung definiert werden. Die mit einer bestimmten Kalibrierung erhobenen Daten werden nach der Übertragung auf den Server automatisch in einer Datei im Projektverzeichnis gespeichert. Das Speichern von Messdaten auf dem Mikrocontroller ist bei dem verwendeten Modell wegen geringer Speicherkapazität nur begrenzt möglich und bei dem NITROM-Prototyp noch nicht realisiert.

Mit den zwei Messmodi „auto“ und „manuell“ lassen sich in beliebigen Zeitabständen spektralphotometrische Messungen durchführen. Um sicher zu stellen, dass bei einer Messung die Bodenlösung in der Messzelle vollständig ausgetauscht ist, muss zwischen den einzelnen Messungen ein gewisser Zeitabstand eingehalten werden. Dieser Zeitabstand ist definiert durch das Hohlraumvolumen der Messzelle, den Bodenwassergehalt, den angelegten Unterdruck sowie Art der Saugkerze (Saugkerzendurchmesser, Porengröße des Filtermediums).

Da diese Faktoren je nach Standort und individueller Anpassung der Messkomponente sehr unterschiedlich sein können, muss der zeitliche Mindestabstand zwischen zwei Messungen bei jeder Erstinstallation neu berechnet oder experimentell ermittelt werden.

### **3.1.2 Die Düngekomponente**

Die Düngekomponente des NITROM übernimmt die Düngung einer Kultur. Sie besteht aus einem Mikrocontroller, einer Düngepumpe (bzw. einem handelsüblichen Düngedosierer), zwei Durchflusssensoren und mehreren Magnetventilen. Sie kann in jedes beliebige Bewässerungssystem integriert werden, was dann als Fertigationssystem bezeichnet werden kann. Die Düngung erfolgt messdatengestützt, so dass die Düngemenge bedarfsgerecht appliziert werden kann (siehe Kapitel 3.1.3).

Eine Düngung soll nur während einer Bewässerung erfolgen. Daher detektiert ein Durchflusssensor in der Bewässerungsleitung die Bewässerungszyklen und meldet diese dem Mikrocontroller. Es wird geprüft, ob ein Düngebefehl vorliegt und gegebenenfalls eine Düngung veranlasst. Die Düngepumpe muss dabei genügend Förderkraft besitzen, den Dünger bei laufender Bewässerung in die Leitung

einzuspeisen. Alternativ kann für die Zeit der Düngung die Bewässerung ausgeschaltet werden, was über den Mikrocontroller programmierbar ist. Wird ein handelsüblicher Düngedosierer zur Düngung verwendet, kann der Wasserfluss durch entsprechend positionierte Magnetventile umgeleitet werden.

Ein Durchflusssensor in der Düngeleitung detektiert die Menge des applizierten Düngers. Reicht ein Bewässerungszyklus nicht aus, den Düngeauftrag vollständig auszuführen, wird die Restmenge gespeichert und in den nächsten Bewässerungszyklus gegeben.

Der Mikrocontroller der Düngekomponente verfügt ebenfalls über ein GSM-Modem zur Kommunikation mit dem zentralen Server über GPRS. Ein Düngebefehl kann manuell über die Steuerungssoftware oder als SMS an die Düngekomponente gesendet werden. Über einen Anruf kann eine Verbindung zum Server hergestellt werden.

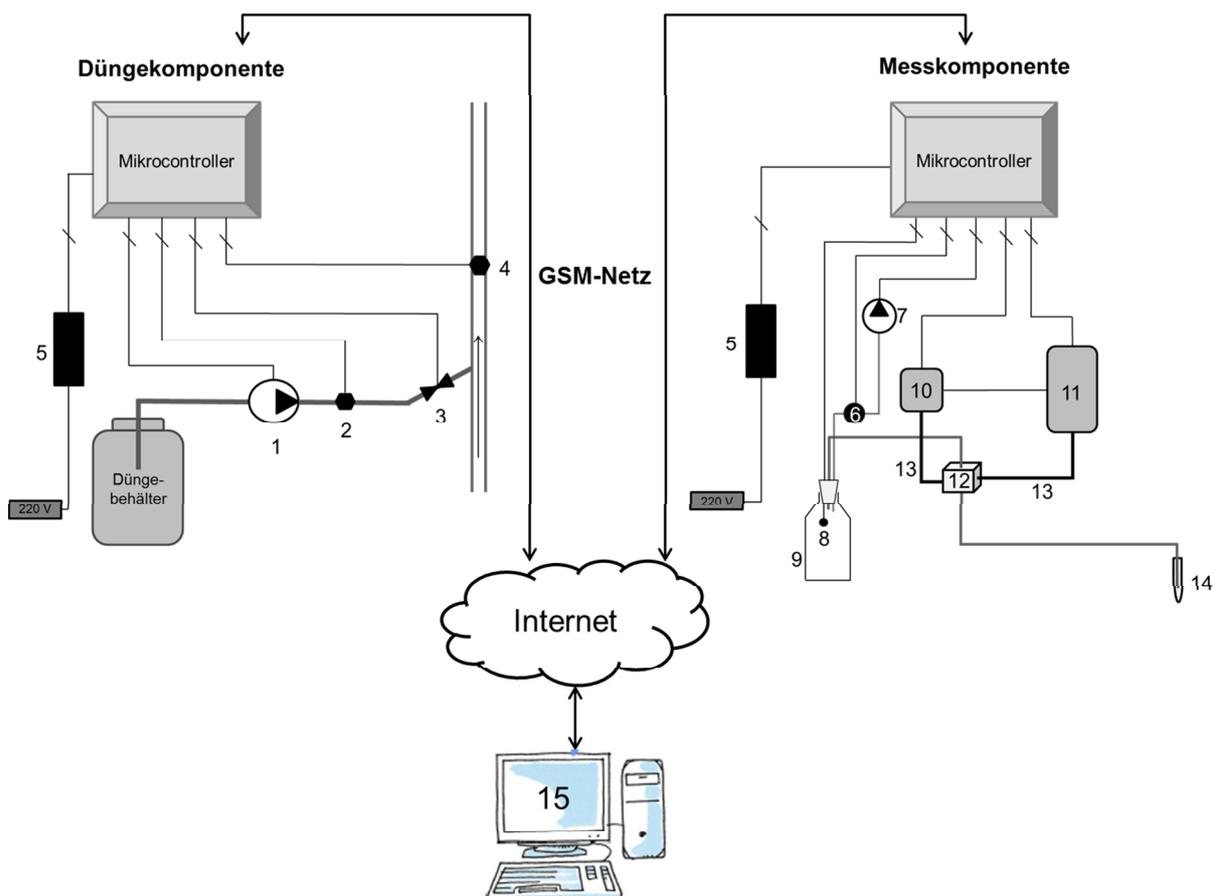


Abbildung 6: Das NITROM mit Düngekomponente und Messkomponente: Düngepumpe (1), Durchflusssensor in Düngeleitung (2), Ventil in Düngeleitung (3), Durchflusssensor in Bewässerungsleitung (4), Netzstecker 12 Volt (5), Drucksensor (6), Vakuumpumpe (7), Füllstandsmelder in Sammelflasche (8), Sammelflasche (9), UV-Spektrometer (10), Xenonlampe (11), Messzelle (12), Lichtleitfasern (13), Saugkerze (14), zentraler Server mit Steuerungssoftware, Düngerechner (15)

### 3.1.3 Die Software als Schnittstelle

Wie in Kapitel 3.1.1 erwähnt, dient die Software auf dem zentralen Server als Schnittstelle zwischen der Mess- und Düngekomponente. Mit ihr können beide Komponenten gesteuert, Messergebnisse verwaltet und Kalibrierdatensätze erhoben werden. Die Software besteht aus vier Teilen: der Messkomponente, der Düngekomponente, der Projektverwaltung und Messübersicht. Die Teile Mess- und Düngekomponente bestehen jeweils aus zwei Bereichen: ein Bereich für die Einstellungen und ein Statusbereich. In dem Bereich für die Einstellungen lassen sich alle wichtigen Parameter der beiden Komponenten einstellen. Im Statusbereich wird der aktuelle Status der jeweiligen Komponente angezeigt.

Im Teil für die Messkomponente ist der Einstellungsbereich in drei Fenster untergliedert: „Messung“, „Parameter“ und „Spezial“. Im Fenster „Messung“ kann zwischen manueller Messung und Kalibriermessung gewählt und dem Mikrocontroller eine Liste der zu messenden Wellenlängen gesendet werden. Im Fenster „Parameter“ lässt sich das Spektrometer parametrisieren (Einstellung der Integrationszeit aus Pulsperiode der Lampe und integrierter Pulszahl) und das Messintervall einer „auto“ Messung festlegen (Abbildung 7).

Das Fenster „Spezial“ enthält eine Kommandozeile, über die sich direkte Kommandos an die Messkomponente senden lassen. Außerdem kann von dort auch die Festlegung einer Ober- und Untergrenze für den Druckbereich zur Steuerung der Vakuumpumpe vorgenommen sowie die Düngekomponente zur Verbindung aufgefordert werden.

In dem Statusbereich wird immer der aktuelle Druck des Systems angezeigt sowie die verbleibende Zeit bis zur nächsten Messung und ein Signal, wenn der Füllstandsmelder der Sammelflasche ausgelöst wurde.

Daten manueller und automatischer Messungen werden für eine weitere Auswertung automatisch in einem Projektverzeichnis gespeichert. Im Bereich für die Projektverwaltung kann dieses erstellt sowie eine Kalibrierung geladen werden. Im Bereich für die Messübersicht werden die Daten dargestellt, die innerhalb eines Projekts gemessen wurden. Eine Editierung von Daten ist dort ebenfalls möglich.

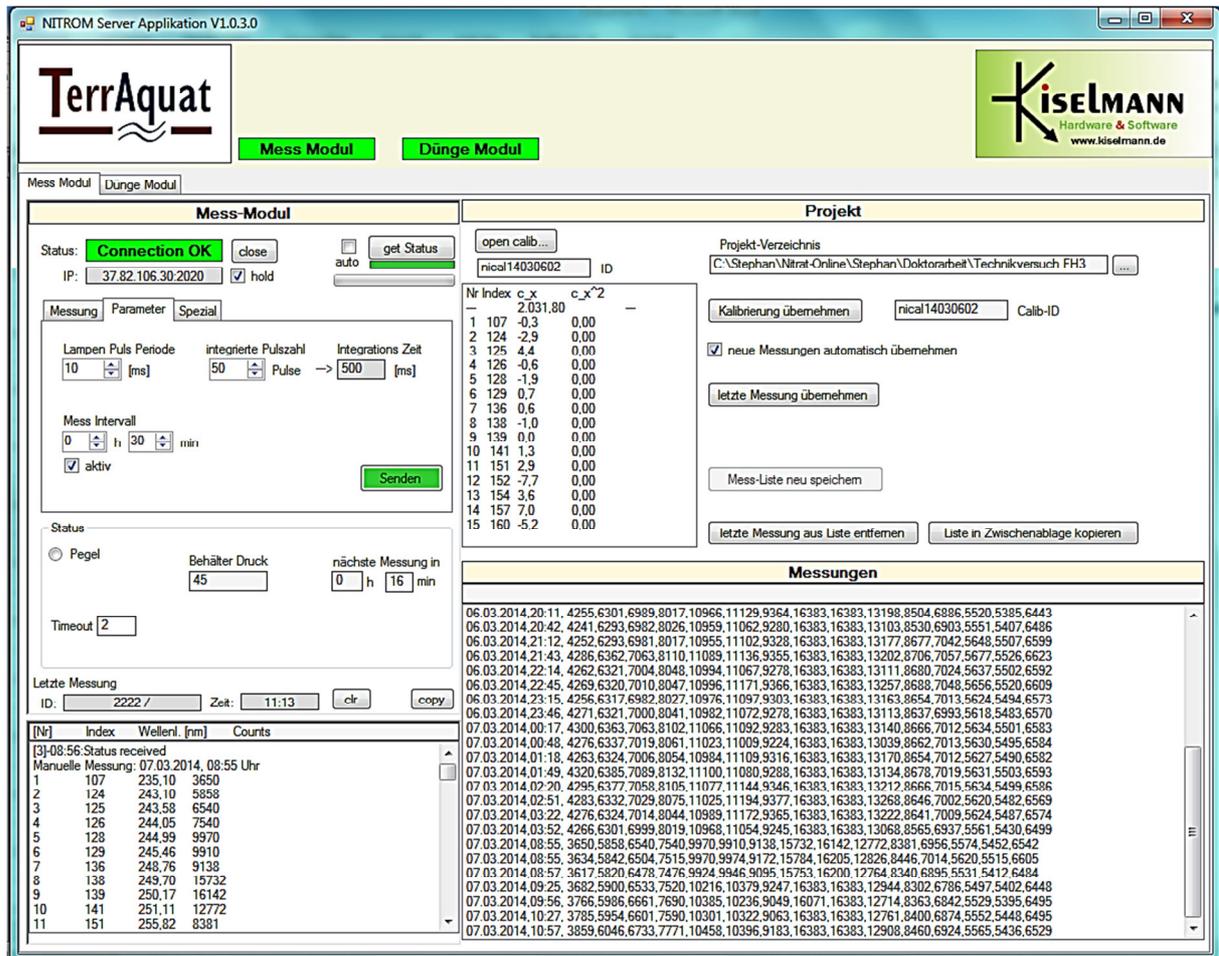


Abbildung 7: Steuerungssoftware für das NITROM, Softwareteil Messkomponente, Fenster „Parameter“. Grüne Felder zeigen eine aktive Verbindung zu den einzelnen Komponenten an

Im Softwareteil für die Düngekomponente lässt sich die Düngemenge einstellen, die Restmenge im Düngebehälter anpassen sowie dessen Volumen definieren. Über eine Kommandozeile lassen sich direkte Kommandos an die Düngekomponente senden. Im Statusbereich lässt sich der Düngestatus verfolgen. Ausstehende Düngemengen und der Füllstand des Düngebehälters sind bei einer bestehenden Verbindung sichtbar. Über den Durchflusssensor in der Bewässerungsleitung wird ein Bewässerungszyklus erkannt. Die Durchflussmenge des Bewässerungswassers ist ebenfalls sichtbar.

### 3.1.4 Schlussfolgerungen

In Tabelle 4 sind die Aufgaben der Mess- und Düngekomponente sowie der Steuerungssoftware des NITROM noch einmal dargestellt.

Mit dem in dieser Arbeit realisierten Automatisierungsgrad des NITROM lässt sich eine angepasste, kulturgerechte Düngung auf Basis aktueller Nitratwerte in der Bodenlösung vornehmen. Die Düngekomponente kann in jedes Bewässerungssystem integriert werden, so dass ein Fertigationssystem mit hohem Automatisierungsgrad entsteht. Bei dem NITROM-Prototyp muss der Düngekomponente die zu düngende Menge noch manuell über die Steuerungssoftware oder über SMS mitgeteilt werden. Die automatische Berechnung der Düngemenge auf der Basis von Messdaten und hinterlegten  $N_{\min}$ -Sollwerten ist in der Steuerungssoftware noch nicht implementiert.

Die Messkomponente des NITROM ist auch als autarkes System einsetzbar z.B. zur Überwachung oder Untersuchung der Nitratdynamik im Boden. Die Software auf dem zentralen Server lässt sich dementsprechend individuell anpassen.

Ein manueller, mobiler, nicht mikrocontrollergestützter Betrieb ist ebenfalls möglich. Dazu muss die Messkomponente für die Datenaufnahme an einen PC angeschlossen werden. Einige Spektrometer sind fähig, selbst Daten zu speichern, so dass ein PC im Feld nicht nötig ist.

Die Düngekomponente kann ebenfalls als autarkes Düngesystem betrieben werden. Beide Mikrocontroller des NITROM sowie die Steuerungssoftware auf dem zentralen Server sind individuell programmierbar, so dass das gesamte System für viele Anwendungen in Wissenschaft und Praxis angepasst werden kann.

Tabelle 4: Aufgaben der Mess- und Düngekomponente sowie der Steuerungssoftware des NITROM

Messkomponente	Düngekomponente	Steuerungssoftware
Regelmäßiges zyklisches Einschalten des Spektrometers und der Lichtquelle in vorgegebenen Zeitintervallen	Detektieren des Wasserflusses der Bewässerung	Daten der Messkomponente empfangen und in einem Projektverzeichnis abspeichern
Durchführen einer oder mehrerer Messungen	Prüfen, ob ein Düngebefehl vorliegt	Düngebefehl an die Düngekomponente versenden (oder in der Software für einen Abruf hinterlegen)
Senden der Messdaten über GPRS zu dem zentralen Server	Bei Vorliegen eines Düngebefehls Düngung veranlassen	Parametrierung des Spektrometers
Überwachen des Unterdrucks im System und gegebenenfalls Vakuumpumpe einschalten	Bei Düngung Düngepumpe einschalten und entsprechende Ventile öffnen (oder durch Öffnen und Schließen von Ventilen Wasserfluss durch einen Düngedosierer leiten)	Festlegung des Messintervalls einer „auto“ Messung
Überwachen des Füllstandes der Sammelflasche und Signal ausgeben, wenn diese geleert werden muss	Messen der applizierten Düngemenge und gegebenenfalls Restmenge für nächsten Bewässerungszyklus speichern	Festlegung des Unterdrucks im System
	Bei Ende der Bewässerung oder Düngung Düngepumpe ausschalten und Ventile schließen (oder durch Schließen und Öffnen von Ventilen Wasserfluss umleiten)	Verwalten von Messergebnissen und Kalibrierungen

### 3.1.5 Ausblick

In der Testphase des NITROM-Prototyps wird das gesamte System permanent mit Strom versorgt (220 Volt). Bei einem Feldeinsatz soll das System jedoch mit einem Akku betrieben werden. Daher haben alle stromzehrenden Teile des NITROM eine maximale Spannung von 12 Volt. Um eine möglichst lange Lebensdauer des Systems zu garantieren, kann die Steuerungssoftware und die Hardware weiter angepasst werden. Vorgesehen ist ein automatischer Sleep-Modus für beide Komponenten. Zu einer Messung oder zu einer Düngung soll dieser bei der entsprechenden Komponente automatisch beendet werden. Nach Durchführung des Befehls soll sich die entsprechende Komponente wieder zurück in den Sleep-Modus versetzen.

Weiterhin wird der Automatisierungsgrad des ganzen Systems noch erhöht sowie die Kommunikation zwischen den beiden Komponenten ausgebaut. Dies beinhaltet z.B. die automatische Berechnung der Düngemenge auf der Basis von Messdaten und hinterlegten  $N_{\min}$ -Sollwerten, welche z.B. vom Leibniz-Institut für Gemüse- und Zierpflanzenbau Großbeeren (IGZ) zur Verfügung gestellt werden. Dabei sollen die empfangenen Messdaten anhand der hinterlegten Kalibrierung automatisch ausgewertet werden. Das Ergebnis dieser Auswertung, der aktuelle, für die Pflanzen verfügbare Nitrat-N-Gehalt im Boden, soll in einem weiteren Schritt mit dem aktuellen  $N_{\min}$ -Sollwert der betreffenden Kultur verglichen werden. Die  $N_{\min}$ -Sollwerte einer Kultur werden für die gesamte Kulturdauer in der Software hinterlegt sein. Liegt der gemessene Wert unter dem Sollwert, soll die Differenz berechnet und als Düngebefehl an die Düngekomponente gesendet werden (oder in der Software für einen Abruf durch die Düngekomponente hinterlegt werden).

Wird auf der Basis von gemessenen Nitrat-N-Gehalten eine Düngung automatisch veranlasst, muss die Düngedatei daraufhin für eine gewisse Zeit abgeschaltet werden. Es besteht sonst die Gefahr einer unnötigen Düngung, wenn das nächste Messergebnis eine aktuelle Düngung noch nicht abbildet.

Eine weitere Implementierung wird die Fähigkeit beider Komponenten, selbst eine SMS an einen bestimmten Empfänger zu versenden. Über einen Anruf kann so z.B. eine Statusabfrage gestellt werden, welche in Form einer SMS von der entsprechenden Komponente versendet wird. Ein Status beinhaltet bei der Düngekomponente z.B. Informationen über getätigte und ausstehende Düngebefehle und Füllstand des Düngebehälters. Die Messkomponente soll Informationen über

Anzahl und Intervall der Messungen versenden können. Auch sollen beide Komponenten eventuelle Fehler in einer Warn-SMS melden können. Die Messkomponente soll zudem über den Füllstandsmelder in der Sammelflasche eine Warn-SMS veranlassen können, wenn diese geleert werden muss. Analog dazu soll die Düngekomponente eine Warn-SMS veranlassen können, wenn der Düngebehälter einen kritischen Füllstand erreicht und aufgefüllt werden muss.

Des Weiteren besteht eine wichtige Erweiterung der Messkomponente in der Fähigkeit, gemessene Daten zu speichern. Dies ist notwendig, sollte nach einer Messung keine GPRS-Verbindung zum Übertragen der Daten auf den Server möglich sein. Die gespeicherten Daten sollen dann manuell ausgelesen oder bei der nächstmöglichen GPRS-Verbindung auf den Server übertragen werden können.

Weiter muss noch implementiert werden, dass die Steuerungssoftware die gemessenen Nitrat-N-Werte sowie die Düngemengen protokolliert. So kann am Ende der Kulturzeit eine N-Bilanz für die gesamte Kulturdauer erstellt werden.

### 3.2 Spektrometer und Lichtquelle

Für die Entwicklung der Messkomponente des NITROM wurden zwei verschiedene Spektrometer eingesetzt. Ein modular aufgebautes Vollspektrometer („JAZ“) mit integrierter Lichtquelle (JAZ-PX) und ein Mikrospektrometer (STS-UV), welches mit einer externen Lichtquelle (PX-2) betrieben wird. Die Lichtquelle ist jeweils eine gepulste Xenonlampe.

Neben den naturwissenschaftlichen Untersuchungen zur UV-Nitratmessung müssen auch diese eingesetzten technischen Geräte evaluiert werden. Dies ist nötig, da für diese Geräte bis jetzt keinerlei Erfahrungen vorliegen, was eine Anwendung im Feld betrifft. Darüber hinaus wurde das Mikrospektrometer noch nicht in Verbindung mit der externen Xenonlampe PX-2 für eine UV-Nitratmessung getestet.

Der Hauptentwicklungsteil der Messtechnik wurde mit dem Spektrometer „JAZ“ durchgeführt. Dieses Spektrometer ist jedoch für eine Anwendung im Feld übertechnisiert und zu teuer. Das Mikrospektrometer STS-UV in Verbindung mit einer externen Lichtquelle ist für eine Anwendung im Feld besser geeignet, da es technisch gleichwertig, jedoch kleiner und kostengünstiger ist als das „JAZ“. Da das Mikrospektrometer eine Neuentwicklung ist und sich erst seit Anfang des Jahres 2014 auf dem Markt befindet, konnte es nicht früher in die Entwicklung der Messmethode integriert werden.

Ein Vergleich der beiden Spektrometer, der über die technischen Spezifikationen in folgendem Kapitel 3.2.1 hinaus geht, wird in dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Die Ergebnisse der spektralphotometrischen Messungen werden in dieser Arbeit zum Teil als Counts und zum Teil als Absorption dargestellt.

Die Counts sind das Rohsignal des Spektrometers, welches im Prinzip mit der Transmission vergleichbar ist, mit dem Unterschied, dass bei dem Rohsignal keine Referenzspektren (Hell- und Dunkelspektrum) abgezogen werden. Da die Messungen in der Messzelle in völliger Dunkelheit stattfinden, ist dies nicht nötig.

Die Absorption dagegen wird aus dem Rohsignal mit Hilfe folgender Formel berechnet und ist eine dimensionslose Zahl, da Counts durch Counts geteilt werden:

$$A_{\lambda} = -\log_{10} \frac{CP_{\lambda}}{C_{max}}$$

mit:

$A_{\lambda}$  = Absorption bei der Wellenlänge  $\lambda$

$CP_{\lambda}$  = Counts der Probe bei der Wellenlänge  $\lambda$

$C_{max_{\lambda}}$  = maximale Counts des Spektrometers (Jaz 74.000, STS-UV 16.000)

### 3.2.1 Technische Spezifikationen

In Tabelle 5 sind die wichtigsten technischen Eigenschaften der Spektrometer und Lichtquellen aufgeführt.

Alle spektralen Komponenten wurden von der Firma Ocean Optics bezogen.

*Tabelle 5: Technische Eigenschaften der Spektrometer und Lichtquellen, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden (Quelle: [www.oceanoptics.com](http://www.oceanoptics.com))*

	Spektrometer		Lichtquelle	
	JAZ	STS-UV	JAZ-PX	PX-2
Abmessung [mm] (HxBxT)	100x110x65	40x42x24	(Lichtquelle ist im	153x105x41
Stromverbrauch	500 mA bei 5 VDC	150 mA bei 5 VDC	Spektrometer „JAZ“ integriert	1,5 A bei 12 VDC
Detektor	CCD (2048 Pixel)	CMOS (1024 Pixel)		
Wellenlängenbereich	200 – 1050 nm	190 – 650 nm	190 – 1100 nm	220 – 750
Auflösung	0,5 nm	0,6		
Spaltbreite	10 µm	10 µm		
Signal-to-Noise Ratio (SNR)	250:1	> 1500:1		
Puls Frequenz der Lampe			200 Hz	220 Hz

Detaillierte Datenblätter der spektralen Komponenten sind über [www.oceanoptics.com](http://www.oceanoptics.com) zu beziehen. Eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Module des Spektrometers „JAZ“ findet sich auch in Mayer (2012).

Die im folgenden Kapitel 3.2.2 dargestellten Untersuchungen wurden alle mit dem Mikrospektrometer STS-UV in Verbindung mit der externen Xenonlampe PX-2 durchgeführt, um dieses System für die Anwendung der UV-Nitratmessung zu evaluieren. Getestet wurden zu diesem Zweck die Messbarkeit feldrelevanter Nitratkonzentrationen, das Signal-to-Noise Ratio, die Reproduzierbarkeit der spektralphotometrischen Messung sowie die Temperatursensitivität des Mikrospektrometers.

### 3.2.2 Test der spektralen Komponenten STS-UV und PX-2

#### 3.2.2.1 Material und Methoden

##### **Messbarkeit feldrelevanter Nitratkonzentrationen**

Es wurde untersucht, in wie weit sich mit dem Mikrospektrometer STS-UV in Verbindung mit der Xenonlampe PX-2 feldrelevante Nitratkonzentrationen messen lassen. Dazu wurde mit  $\text{KNO}_3$  (Reinheitsgrad: p.a.) eine Nitratstandardreihe von 0 – 1000  $\text{mg NO}_3^- \text{L}^{-1}$  in destilliertem Wasser angesetzt und die Absorption bei verschiedenen Wellenlängen gemessen. Folgende Nitratkonzentrationen wurden für die Standardreihe angesetzt (in  $\text{mg NO}_3^- \text{L}^{-1}$ ): 0, 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 150, 200, 300, 400, 500, 650, 800, 950, 1000.

Für die Wellenlängen 231, 240 und 257 nm, die für die UV-Nitratmessung relevant sind, wurde mit den Absorptionsdaten jeweils eine Einfache Lineare Regressionsanalyse (ELR) durchgeführt. Das Signifikanzniveau wurde auf  $\alpha = 0,05$  festgelegt.

Für die statistische Auswertung wurde die Software STATISTICA, Version 7.1 der Firma SatSoft verwendet.

Alle weiteren statistischen Auswertungen in dieser Arbeit wurden ebenfalls mit dieser Software durchgeführt.

##### **Signal-to-Noise Ratio**

Das Signal eines Spektrometers besteht aus zwei Teilen: dem Nutzsignal und dem Rauschsignal. Das Nutzsignal ist abhängig von der Chemie der zu analysierenden Probe, das Rauschsignal ist technisch bedingt und aus der Standardabweichung des Gesamtsignals vieler Messwiederholungen abzuleiten.

Das Verhältnis zwischen mittlerem Gesamtsignal und technisch bedingtem Rauschen ist ein Maß für die Genauigkeit einer spektralphotometrischen Messung. Es wird als Signal-to-Noise Ratio (SNR) angegeben und ist eine wichtige Kenngröße von Spektrometern.

Das Rauschen bzw. SNR des Mikrospektrometers STS-UV wurde auf zwei unterschiedliche Arten untersucht: labortechnisch, in Abhängigkeit der Integrationszeit (bzw. Anzahl integrierter Pulse pro Messung) und feldtechnisch, unter dem Einfluss realer Feldbedingungen.

##### **Labortechnisches SNR**

Um den Einfluss unterschiedlicher Integrationszeiten und damit Anzahl integrierter Pulse pro Messung auf das SNR zu untersuchen, wurde das Mikrospektrometer

direkt an einen PC angeschlossen und über die firmeneigene Software Spectra Suite gesteuert. Die Messzelle wurde mit Leitungswasser gefüllt, um eine Konzentrationsmessung zu simulieren. Es wurde darauf geachtet, dass während des Versuchs keine Bewegungen des Wassers mehr stattfanden.

Die Messungen wurden bei Integrationszeiten von 100, 200, 300, 400 und 500 ms durchgeführt. Dies entspricht bei einer Pulsperiode der Lampe von 10 ms einer integrierten Anzahl von 10, 20, 30, 40 und 50 Pulsen pro Messung.

Für jede Integrationszeit wurden jeweils 80 Messungen im Abstand von 3 Sekunden durchgeführt. Aufgenommen wurden die Counts der Messungen.

Für die Auswertung wurden die Daten des für die UV-Nitratmessung relevanten Wellenlängenspektrums von 230 – 260 nm verwendet (67 Wellenlängen).

Für jede Wellenlänge wurde das SNR aus Mittelwert und Standardabweichung berechnet und über alle Wellenlängen gemittelt.

Um die Schwankung des Signals in Bezug auf die Counts zu untersuchen, wurde für jede Wellenlänge die Differenz aus Maximalwert und Minimalwert gebildet und über die Wellenlängen gemittelt. Dabei ist zu beachten, dass die Intensität des Signals von 0 – 16.000 Counts reicht.

Für eine bessere Vergleichbarkeit der Daten wurden zusätzlich alle Count-Werte normiert, indem jede Messwiederholung durch den Mittelwert aller Messwiederholungen geteilt wurde (pro Wellenlänge). Aus den normierten Werten wurden die Standardabweichung und deren Streuung berechnet.

### **Feldtechnisches SNR**

Im diesem Experiment wurde das SNR während einer Feldmessung untersucht. Dazu wurde eine im Boden einbaute Saugkerze an die Messzelle angeschlossen und ein Unterdruck von -400 mbar an das System angelegt. Die Messungen wurden im Abstand von einer Minute im „auto“ Modus der Messkomponente durchgeführt. Insgesamt wurden 150 Messungen bei einer Integrationszeit von 500 ms (= 50 integrierte Pulse pro Messung bei einer Pulsperiode der Lampe von 10 ms) vorgenommen. Die Auswertung der Daten wurde nach demselben Schema wie die Auswertung der Daten des labortechnischen SNR durchgeführt mit dem Unterschied, dass nur die 15 einer Kalibrierung entsprechenden Wellenlängen betrachtet wurden (siehe Kapitel 3.1.1).

### **Reproduzierbarkeit spektralphotometrischer Messungen**

Um die Reproduzierbarkeit spektralphotometrischer Messungen mit dem Mikrospektrometer und damit dessen technische Präzision bei der Nitratmessung zu untersuchen, wurde die Absorption der oben verwendeten Nitratstandardreihe (0 – 1000 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup>) im zeitlichen Abstand von 10 Minuten dreimal hintereinander aufgenommen.

In die Auswertung wurde nur das für die Messmethode relevante Wellenlängenspektrum von 230 – 260 nm mit einbezogen.

Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden alle Absorptionswerte normiert, indem jeder einzelne Wert einer Messwiederholung durch den Mittelwert der drei Messwiederholungen geteilt wurde. Dies wurde für jede einzelne Konzentration bei jeder Wellenlänge durchgeführt. Danach wurde aus den normierten Absorptionswerten für jede Konzentration die Standardabweichung gebildet. Als Maß für die Messgenauigkeit in Abhängigkeit der Wellenlängen wurde diese Standardabweichung für jede Wellenlänge über die Konzentrationen gemittelt (mittlere normierte Standardabweichung). Die Streuung dieser Standardabweichungen ist demnach ein Maß für die Messgenauigkeit in Abhängigkeit der unterschiedlichen Konzentrationen.

### **Temperatursensitivität des Mikrospektrometers**

Um die Temperatursensitivität des Mikrospektrometers bei der Nitratmessung zu testen, wurde eine Nitratstandardreihe (1 – 1000 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup>, wie oben aus KNO<sub>3</sub>) bei zwei unterschiedlichen Spektrometertemperaturen gemessen. Es wurde eine niedrige (5°C) und eine hohe (30°C) Temperatur gewählt, um mögliche Extremwerte im Freiland abzubilden. Um das Spektrometer zu kühlen, wurde es eine Stunde bei 5°C in einen Kühlschrank gelegt, um es zu erwärmen, die gleiche Zeit auf eine 30°C warme Heizung. Ausgewertet wurde der für die UV-Nitratmessung relevante Wellenlängenbereich von 230 – 260 nm, indem die bei 5°C gemessenen Counts gegen die bei 30°C gemessenen Counts über alle Wellenlängen und Konzentrationen der Nitratstandardreihe geplottet wurden. Die Regressionsgerade wurde durch Null gezwungen, um deren Abweichung von der 1:1 Ausgleichsgeraden darzustellen.

### 3.2.2.2 Ergebnisse

#### Messbarkeit feldrelevanter Nitratkonzentrationen

Die folgenden Abbildungen zeigen die ELRs bei den Wellenlängen 231, 240 und 257 nm, die mit den Absorptionsdaten der Nitratstandardreihe erstellt wurden.

Abbildung 8 zeigt die lineare Anpassung der Absorption bei 231 nm gegen die Nitratkonzentrationen 0 – 150 mg L<sup>-1</sup>. Die Absorption reicht von 0,41 – 1,28. Die Regression weist ein  $R^2 > 0,999$  auf und ist höchst signifikant ( $p < 0,001$ ).

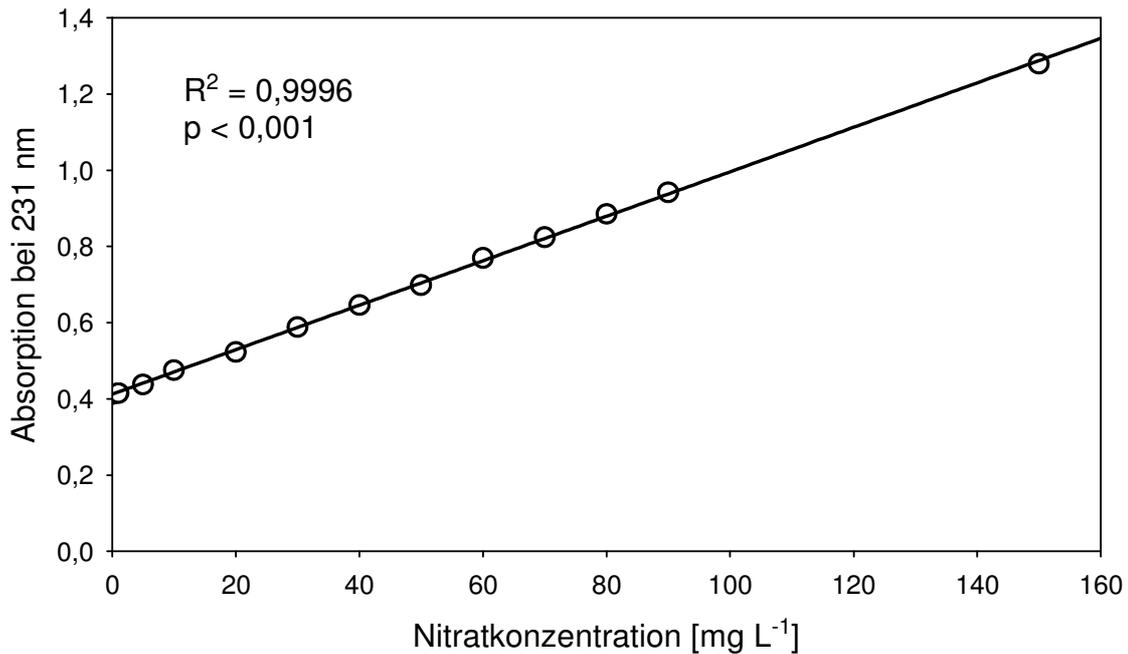


Abbildung 8: Absorption bei 231 nm in Abhängigkeit von der Nitratkonzentration (0 – 150 mg L<sup>-1</sup>), gemessen mit dem Mikrospektrometer

Abbildung 9 zeigt die lineare Anpassung der Absorption bei 240 nm gegen die Nitratkonzentrationen 150 – 1000 mg L<sup>-1</sup>. Die Absorption reicht von 0,56 – 1,09. Die Regression weist ebenfalls ein  $R^2 > 0,999$  auf und ist ebenfalls höchst signifikant ( $p < 0,001$ ).

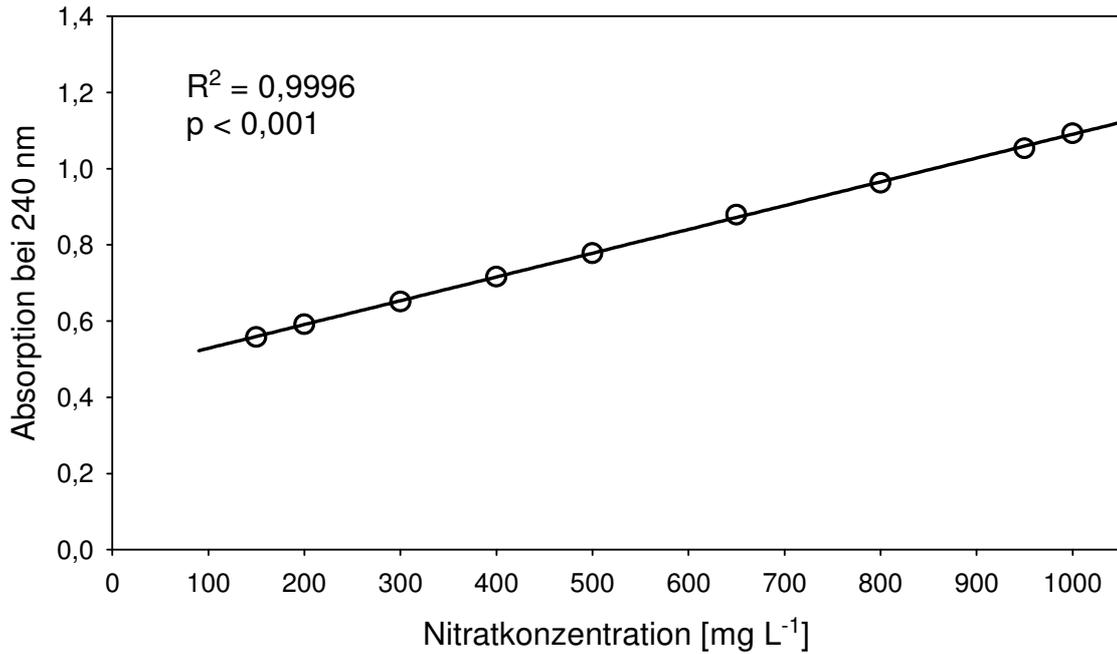


Abbildung 9: Absorption bei 240 nm in Abhängigkeit von der Nitratkonzentration (150 – 1000 mg L<sup>-1</sup>), gemessen mit dem Mikrospektrometer

Abbildung 10 zeigt die Absorption der Nitratkonzentrationen 1 – 1000 mg L<sup>-1</sup> bei 257 nm, einer Wellenlänge aus dem Bereich der Referenzwellenlängen. Hier reicht die Absorption von 0,41 – 0,50.

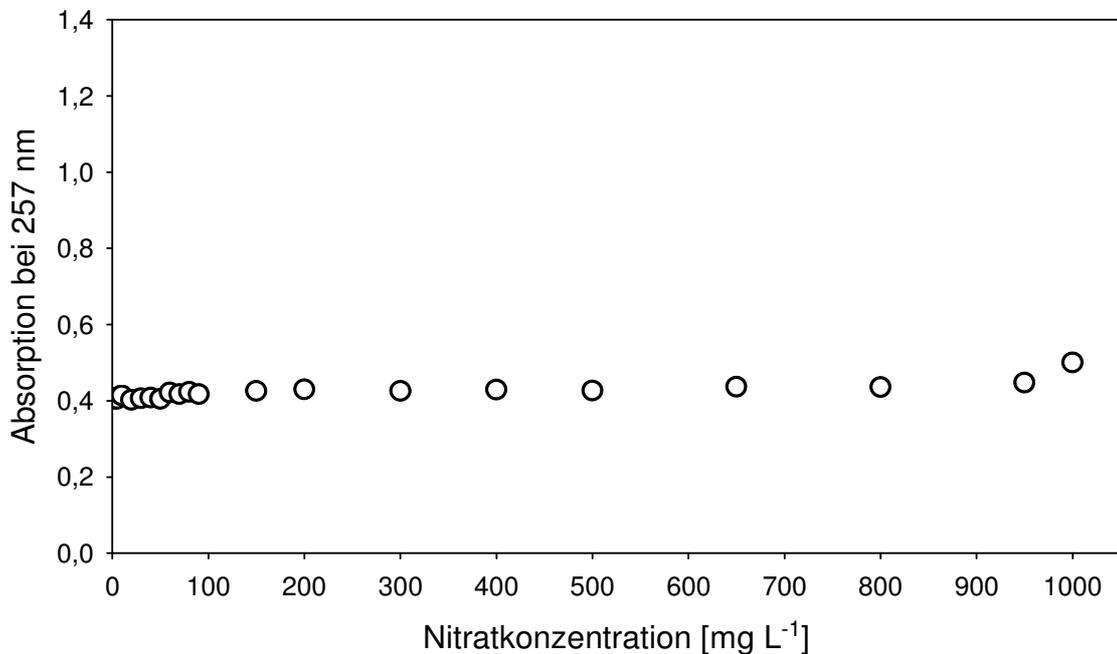


Abbildung 10: Absorption bei 257 nm (Bereich der Referenzwellenlängen) in Abhängigkeit von der Nitratkonzentration (0 – 1000 mg L<sup>-1</sup>), gemessen mit dem Mikrospektrometer

Die Daten zu diesen Messungen können im Anhang 1 eingesehen werden.

## Signal-to-Noise Ratio

### Labortechnisches SNR

In Tabelle 6 sind die Ergebnisse des labortechnischen SNR dargestellt.

*Tabelle 6: Labortechnisches SNR des Mikrospektrometers: mittleres SNR, mittlere Differenz max.-min. Wert, mittlere Standardabweichung und deren Streuung (n = 80)*

	Integrationszeit [ms]				
	100	200	300	400	500
Mittlere SNR (Counts)	190:1	209:1	174:1	200:1	173:1
Mittlere Differenz max.-min. Wert (Counts)	72	91	150	134	233
Mittlere Standardabweichung normierter Counts [%]	0,56	0,50	0,59	0,53	0,60
Streuung der mittleren Standard- abweichung normierter Counts [%]	0,14	0,09	0,11	0,12	0,12

Wie aus Tabelle 6 zu entnehmen ist, schwankt das SNR zwischen 173:1 bei der Integrationszeit 500 ms und 209:1 bei der Integrationszeit 200 ms. Es ist kein integrationszeitspezifischer Zusammenhang erkennbar.

Die mittlere Differenz zwischen Maximalwert und Minimalwert bewegt sich zwischen 72 Counts (Integrationszeit 100) und 233 Counts (Integrationszeit 500). Hier ist ein leichter Trend eines stärker schwankenden Signals in Richtung höherer Integrationszeiten zu erkennen, welcher jedoch von der Integrationszeit 400 ms durchbrochen wird.

Die mittlere Standardabweichung der normierten Counts streut trendlos zwischen 0,5 und 0,6 %, deren Streuung liegt für alle Integrationszeiten bei 0,1 %.

Unabhängig von der Integrationszeit konnte jedoch eine Wellenlängenabhängigkeit der Messgenauigkeit festgestellt werden. Dies wird anhand des wellenlängenspezifischen SNR deutlich, welches bei höheren Wellenlängen sinkt.

Abbildung 11 zeigt den Zusammenhang zwischen SNR und Wellenlänge bei der Integrationszeit 100 ms. Von 230 – 237 nm steigt das SNR von 150:1 auf 293:1, fällt dann bis 260 nm auf einen Wert von 116:1 mit einem vorherigen zweiten leichten Peak bei 254 nm mit einem SNR von 192:1.

Die Integrationszeiten 200 – 500 ms zeigen einen ähnlichen Verlauf des SNR.

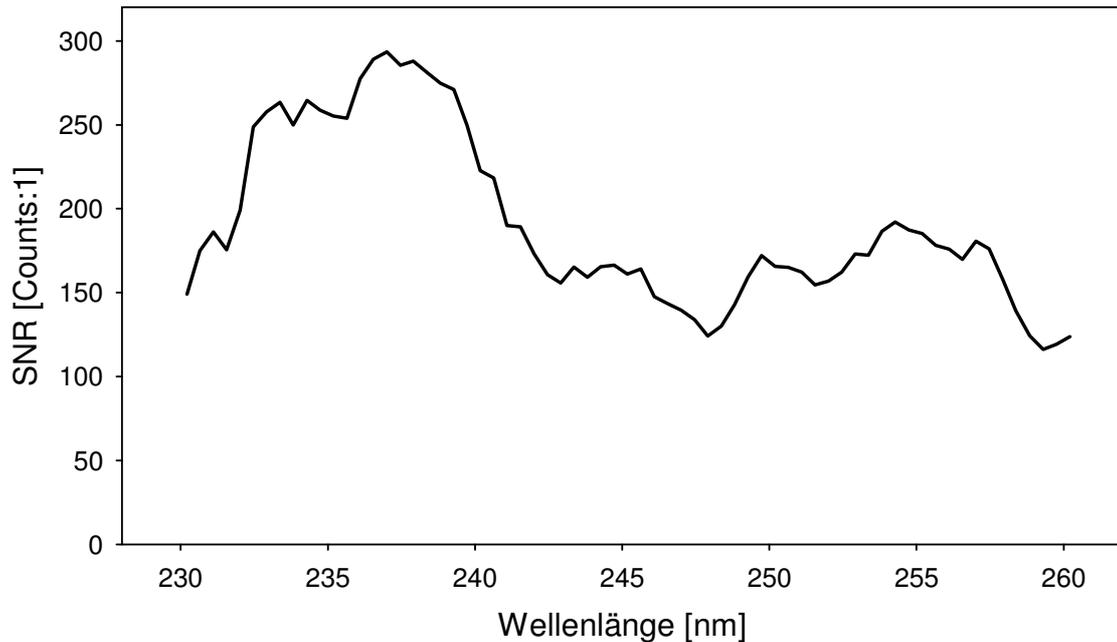


Abbildung 11: Wellenlängenspezifisches SNR des Mikrospektrometers bei Integrationszeit 100 ms ( $n = 80$ )

(Daten des labortechnischen SNR im Anhang 1.1)

### Feldtechnisches SNR

In Tabelle 7 sind die Ergebnisse des feldtechnischen SNR dargestellt.

Tabelle 7: Feldtechnisches SNR des Mikrospektrometers bei einer Integrationszeit von 500 ms: mittleres SNR, mittlere Differenz max.-min. Wert, mittlere Standardabweichung und deren Streuung ( $n = 150$ )

Mittlere SNR (Counts)	109:1
Mittlere Differenz max-min Wert (Counts)	355
Mittlere Standardabweichung normierter Counts [%]	0,93
Streuung der mittleren Standard- abweichung normierter Counts [%]	0,13

Das mittlere SNR liegt bei 109:1 Counts und die mittlere Differenz zwischen Maximalwert und Minimalwert bei 355 Counts.

Die mittlere Standardabweichung der normierten Counts über alle 15 Wellenlängen beträgt knapp 1 %, deren Streuung liegt bei 0,1 %.

Die Ergebnisse für die einzelnen Wellenlängen können im Anhang 1.2 eingesehen werden.

## Reproduzierbarkeit spektralphotometrischer Messungen

Die mittlere normierte Standardabweichung bewegt sich im relevanten Wellenlängenbereich zwischen 1 und 2,6 % mit einer Streuung von  $\pm 1,4$  %, was in Abbildung 12 dargestellt ist. Während die Streuung für jeden Mittelwert weitgehend konstant bleibt, zeigen die Mittelwerte eine leicht steigende Tendenz mit höheren Wellenlängen (Daten im Anhang 1.3).

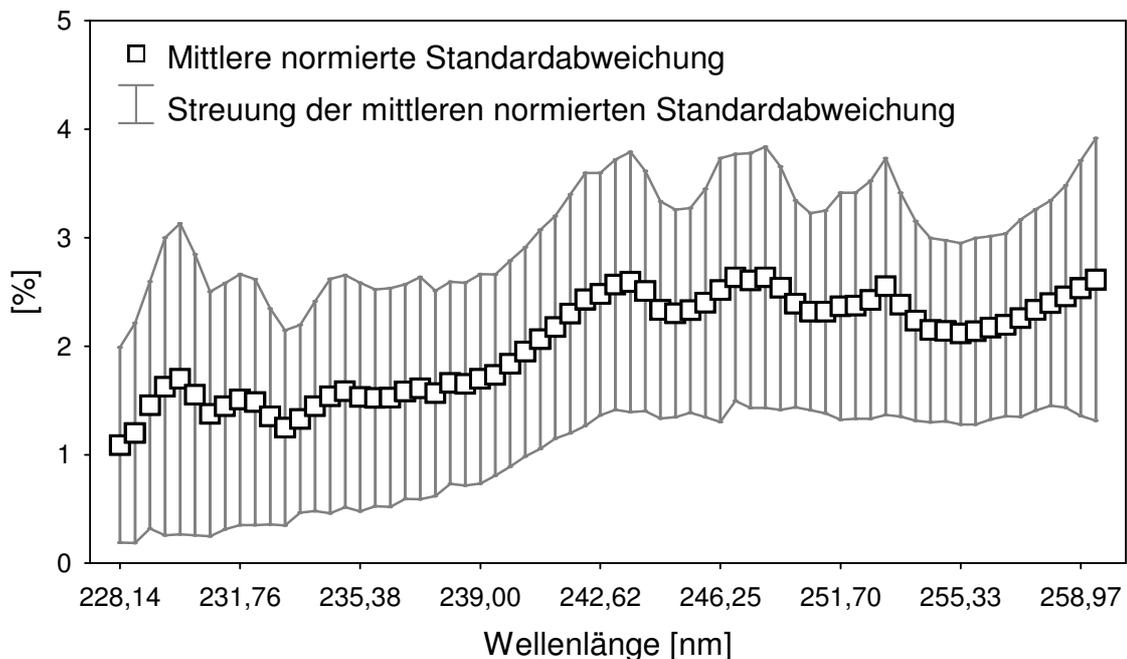


Abbildung 12: Technische Präzision des Mikrospektrometers bei der spektralphotometrischen Nitratmessung: mittlere normierte Standardabweichung und ihre Streuung in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Messbereich  $1 - 1000 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ , 3 Kalibrierpunkte pro Wellenlänge

## Temperatursensitivität des Mikrospektrometers

Abbildung 13 zeigt einen Plot der bei  $5^\circ\text{C}$  gemessenen Counts gegen die gemessenen Counts bei  $30^\circ\text{C}$  über alle Wellenlängen und Konzentrationen der Nitratstandardreihe (Daten im Anhang 1.4). Die Steigung der durch Null gezwungenen Regressionsgeraden ist 1,0922, womit sie um 9,2 % von der 1:1 Ausgleichsgeraden abweicht. Eine Temperaturschwankung des Spektrometers um  $25^\circ\text{C}$  erzeugt demnach, unabhängig von Wellenlänge und Konzentration, einen durchschnittlichen Messfehler von 9,2 %.

Wie in Abbildung 13 zu sehen ist, nimmt die Streuung der Werte um die Regressionsgerade bei steigenden Counts zu. Dies deutet auf einen Sensitivitätsverlust der Messung bei höheren Lichtintensitäten durch schwankende Temperaturen hin.

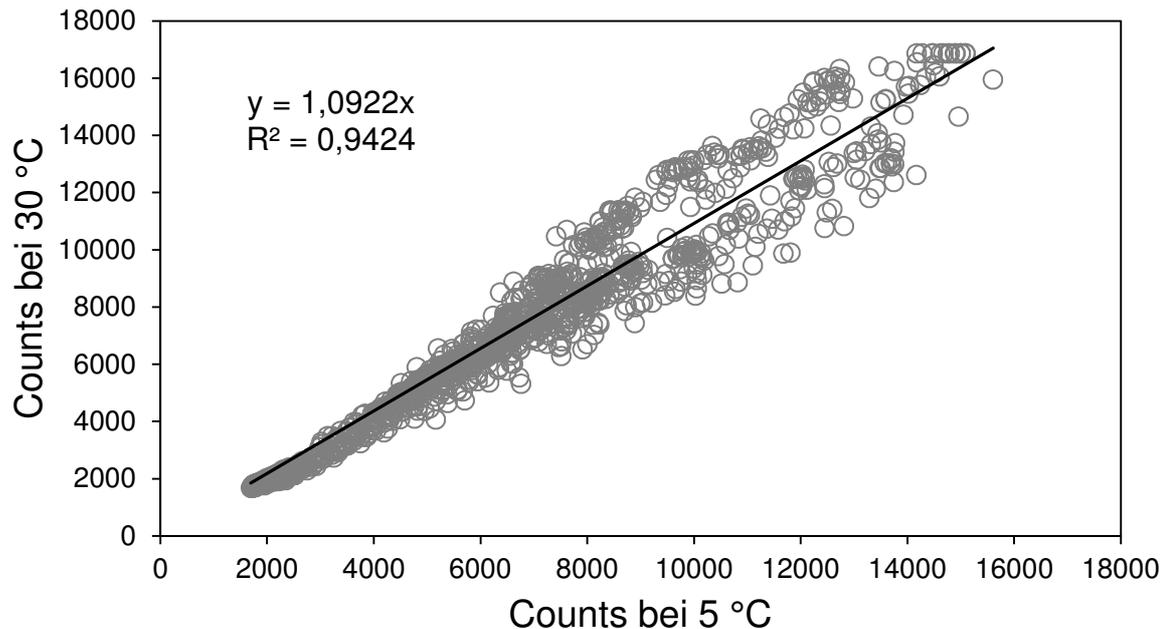


Abbildung 13: Temperatursensitivität des Mikrospektrometers: Counts einer Nitratstandardreihe ( $1 - 1000 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ ) bei 5 und  $30^\circ\text{C}$ . Wellenlängenbereich 230 – 260 nm

### 3.2.2.3 Diskussionen und Schlussfolgerungen

#### Messbarkeit feldrelevanter Nitratkonzentrationen

Die Spannweite der Nitratkonzentrationen in dieser Untersuchung wurde von 0 –  $1000 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$  gewählt, da sich nach Blume et al. (2010) Nitratkonzentrationen in Ap-Horizonten von Ackerböden im Bereich von  $1 - 800 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$  bewegen, wobei häufige Werte zwischen 20 und  $200 \text{ mg L}^{-1}$  liegen. Auf gemüsebaulich genutzten Flächen können durch intensive Düngung häufige Werte noch erheblich höher sein (Ju et al., 2006; Hu et al., 2012).

Wie schon in Mayer (2012) mit dem Spektrometer „JAZ“ festgestellt wurde, lassen sich auch mit dem Mikrospektrometer niedrige Nitratkonzentrationen ( $1 - 150 \text{ mg L}^{-1}$ ) bei Wellenlängen um 230 nm gut messen, während höhere Konzentrationen ( $150 - 1000 \text{ mg L}^{-1}$ ) bei Wellenlängen  $> 240 \text{ nm}$  messbar sind. Im Bereich der Referenzwellenlängen ( $> 250 \text{ nm}$ ) zeigt sich erst bei sehr hohen Konzentrationen ( $> 800 \text{ mg L}^{-1}$ ) ein leichter Anstieg der Absorption, welcher jedoch vernachlässigbar ist.

Anhand dieser Ergebnisse konnte die Eignung des Mikrospektrometers in Bezug auf die UV-Nitratmessung nachgewiesen werden.

### **Signal-to-Noise Ratio**

Die Ergebnisse des labortechnischen Rauschens zeigen, wie gering der Rauschanteil an dem Gesamtsignal dieses Mikrospektrometers ist. Des Weiteren, dass die Integrationszeit, bzw. die Anzahl integrierter Pulse pro Messung einen sehr geringen bis keinen Einfluss auf den Rauschanteil hat, das SNR jedoch eine leichte Abhängigkeit in Bezug auf die Wellenlängen zeigt. Das sinkende SNR bei höheren Wellenlängen und damit die dort leichte Abnahme der Messgenauigkeit kann auf die in diesem Bereich höhere Emissionsstärke der Xenonlichtquelle zurückgeführt werden.

Aufgrund der Präzision dieses Mikrospektrometers ist es für einen Einsatz als Messkomponente einer Feldmethode sehr gut geeignet, was die Untersuchungen zum feldtechnischen SNR bestätigen.

### **Reproduzierbarkeit spektralphotometrischer Messungen**

Die geringen mittleren Standardabweichungen der normierten Absorptionswerte zeigen die geringe technische Abhängigkeit der Nitratmessung von den Wellenlängen. Die gleich bleibende Streuung für jeden Mittelwert zeigt dagegen die geringe technische Abhängigkeit der Nitratmessung von unterschiedlichen Nitratkonzentrationen.

Die steigende Tendenz der Mittelwerte mit höheren Wellenlängen zeigt eine minimale Abnahme der Messgenauigkeit bei höheren Wellenlängen, was auch beim SNR beobachtet wurde und auf die in diesem Bereich stärkere Emission der Xenon Lichtquelle zurück zu führen ist.

Wie schon mit den vorherigen Versuchen zum SNR konnte auch mit diesem Versuch die sehr hohe technische Präzision des Mikrospektrometers gezeigt werden, wodurch eine sehr gute Reproduzierbarkeit spektralphotometrischer Messungen erreicht wird.

### **Temperatursensitivität des Mikrospektrometers**

Wie die Ergebnisse zu diesem Versuch zeigen, können sich höhere Temperaturschwankungen auf die Messgenauigkeit des Mikrospektrometers auswirken. Eine Temperaturschwankung von 25°C erzeugte einen Messfehler von 9,2 %.

Um die Temperatur des Spektrometers bei einem Feldeinsatz möglichst konstant zu halten, kann die gesamte Messkomponente in einem klimageschützten Schaltschrank untergebracht werden. Es existieren viele technische Lösungen, um in

solch einem Schaltschrank ein für die Messinstrumente optimales Klima herzustellen und unabhängig von äußeren Witterungseinflüssen zu halten (z.B. Klimakomponenten für Schaltschränke der Firma Finder ([www.findernet.com](http://www.findernet.com))).

### 3.3 Untersuchungen zu Interferenzen bei der Nitratmessung

#### 3.3.1 DOC: Untersuchung DOC-ähnlicher Strukturkomponenten auf ihre UV-Aktivität anhand einfacher organischer Verbindungen

DOC besteht aus einer Vielzahl organischer Verbindungen. Viele dieser Verbindungen sind UV-aktiv, unterscheiden sich jedoch in ihrer Absorptionsintensität und -bande. Die Absorptionsintensität von DOC in Bodenlösung hängt somit stark von dessen Zusammensetzung ab. Diese wiederum wird zu großen Teilen von dem Ausgangssubstrat bestimmt, aus dem sich DOC bildet (Mayer, 2012).

Eine umfassende Literaturrecherche zur Bildung und Herkunft von DOC in Bodenlösungen gibt Mayer (2012). Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, die Störung der beabsichtigten UV-Nitratmessung durch DOC systematisch zu untersuchen.

##### 3.3.1.1 Ziele

Mit den im Folgenden beschriebenen Versuchen sollte untersucht werden,

- welche in DOC enthaltenen Strukturkomponenten Einfluss auf die Messung haben.
- wie stark sich die Interferenz einzelner UV-aktiver Komponenten auf die Nachweisbarkeit von Nitrat auswirkt.

##### 3.3.1.2 Material und Methoden

Um die UV-aktiven Komponenten in DOC-haltiger Bodenlösung zu identifizieren, wurden einzelne organische Verbindungen auf ihre UV-Aktivität bei den interessanten Wellenlängen untersucht. Bei der Auswahl dieser Verbindungen wurde darauf geachtet, dass sie repräsentativ für wichtige Teilstrukturen sind, aus denen DOC aufgebaut ist, und dass sie sich für die Versuche in Wasser lösen lassen:

- **Phenol** als aromatische Verbindung
- **1-Hexanol** als Alkoholverbindung
- **Capronsäure** als eine gesättigte organische Säure (aliphatisch, ohne C=C-Doppelbindung)
- **Tetrachlorethen** als eine ungesättigte aliphatische Verbindung (mit C=C-Doppelbindung)

Die Chemikalien wurden von der Firma Roth bezogen (Reinheitsgrad jeweils p.s.). Die einzelnen Verbindungen wurden in destilliertem Wasser gelöst und die Absorption in verschiedenen Verdünnungsschritten von 0,1 – 10 mmol L<sup>-1</sup> mit dem Spektrometer „JAZ“ gemessen. Pures destilliertes Wasser diente als Referenz.

Um den Einfluss der strukturellen Diversität von Bodenlösungen auf das UV-Spektrum zu untersuchen, wurden die organischen Verbindungen zusätzlich in verschiedenen Kombinationen und in verschiedenen Konzentrationen angesetzt (Tabelle 8) und ebenfalls die Absorption mit dem Spektrometer „JAZ“ gemessen.

*Tabelle 8: Kombinationen und Konzentrationen der mit dem Spektrometer „JAZ“ gemessenen organischen Verbindungen zum Einfluss der strukturellen Diversität von DOC auf die UV-Messung von Nitrat*

Kombinationen der Verbindungen	Konzentrationen [mmol L <sup>-1</sup> ]
Phenol + 1-Hexanol	1 + 1 und 2 + 1 und 1 + 2 und 2 + 2
Phenol + Capronsäure	1 + 1 und 2 + 1 und 1 + 2 und 2 + 2
Phenol + Tetrachlorethen	1 + 1 und 2 + 1 und 1 + 0,5 und 2 + 0,5
1-Hexanol + Capronsäure	1 + 1 und 2 + 1 und 1 + 2 und 2 + 2
1-Hexanol + Tetrachlorethen	1 + 1 und 2 + 1 und 1 + 0,5 und 2 + 0,5
Capronsäure + Tetrachlorethen	1 + 1 und 2 + 1 und 1 + 0,5 und 2 + 0,5
Phenol + 1-Hexanol+ Capronsäure + Tetrachlorethen	1 + 1 + 1 + 0,5

Die Nachweisbarkeit von Nitrat in Lösungen mit UV-aktiven Komponenten sowie Stärke und Ausmaß der Interferenz UV-aktiver Komponenten bei der Messung unterschiedlicher Nitratkonzentrationen wurde mit einer Nitrataufstockung (aus KNO<sub>3</sub>, Reinheitsgrad: p.a.) in destilliertem Wasser jeweils unter Anwesenheit von 1 mmol L<sup>-1</sup> Phenol und 0,5 mmol L<sup>-1</sup> Tetrachlorethen untersucht (Nitratkonzentrationen: 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup>).

Den Einfluss unterschiedlicher Aromatizität einer Lösung auf die UV-Nitratmessung wurde mit einer Phenol aufstockung in Anwesenheit von Nitrat untersucht. Dazu wurde eine Lösung mit einer Grundkonzentration von 50 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup> mit 10 verschiedenen Phenolkonzentrationen (0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5; 5; mmol L<sup>-1</sup>) aufgestockt und mit dem Spektrometer gemessen.

Analog dazu wurde der Einfluss unterschiedlicher Gehalte an aliphatischen C=C-Doppelbindungen einer Lösung auf die UV-Nitratmessung untersucht, indem eine Nitratlösung (50 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup>) mit 5 verschiedenen Tetrachlorethenkonzentrationen (0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, mmol L<sup>-1</sup>) aufgestockt wurde.

Alle UV-Messungen mit dem Spektrometer „JAZ“ wurden bei einer Integrationszeit von 30 msec aufgenommen.

### 3.3.1.3 Ergebnisse

Der photometrische Vergleich einzelner organischer Verbindungen zur UV-Aktivität DOC-ähnlicher Strukturkomponenten hat gezeigt, dass die Haupt-UV-Aktivität im Bereich für die Nitratmessung von aromatischen Strukturen und aliphatischen C=C-Doppelbindungen ausgeht (Abbildung 14).

Phenol (aromatisch) und Tetrachlorethen (aliphatisch, mit C=C-Doppelbindung) sind stark UV-aktiv, während 1-Hexanol (Alkohol) und Capronsäure (aliphatisch, ohne C=C-Doppelbindung) sich ähnlich wie die Referenz verhalten.

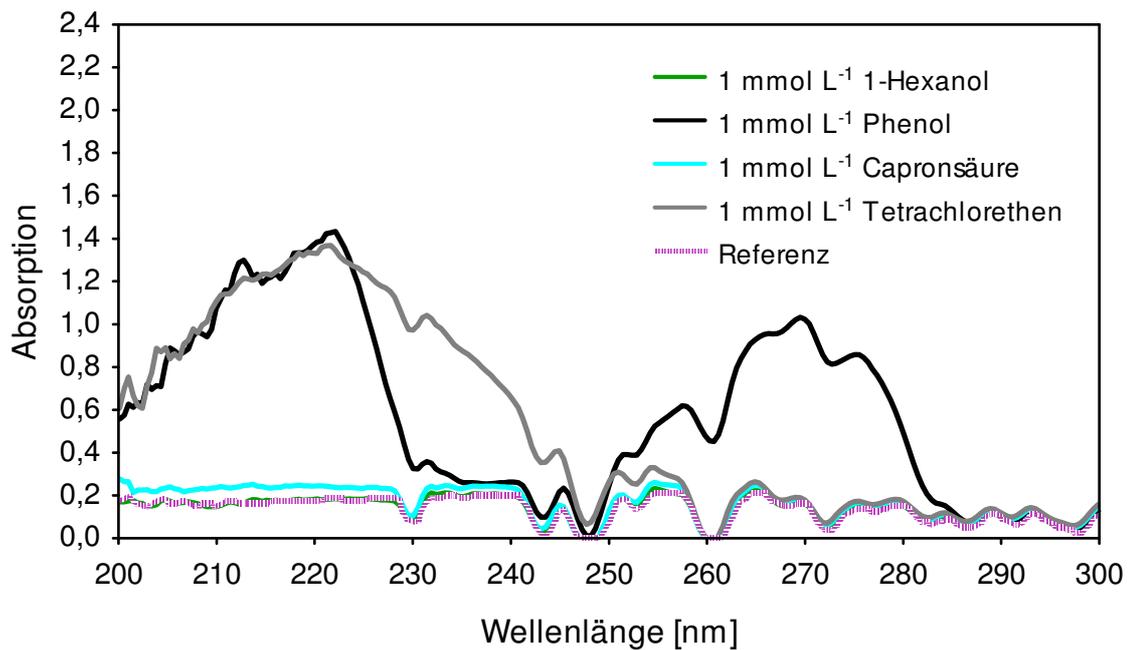


Abbildung 14: UV-Absorption: Vergleich DOC-ähnlicher Strukturen

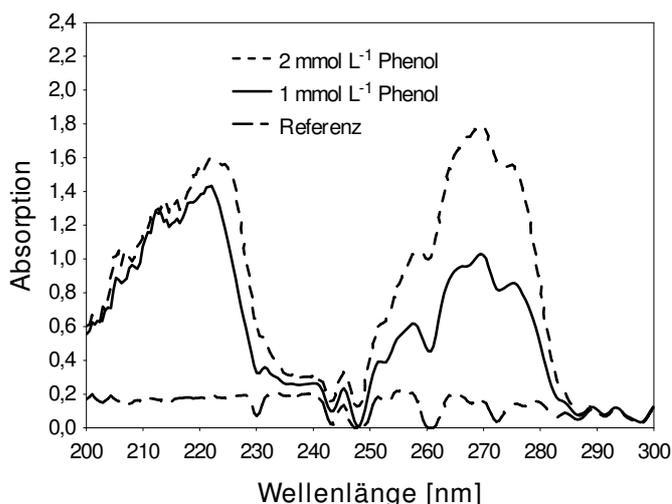


Abbildung 15: UV-Absorption von Phenol. Konzentrationen: 1 und 2 mmol L<sup>-1</sup> Phenol plus eine Referenz

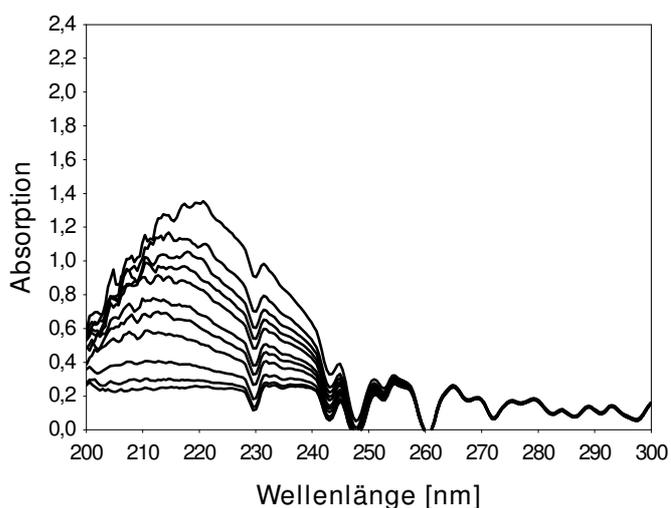


Abbildung 16: UV-Absorption von Tetrachlorethen. Konzentrationen von 0,1 – 1 mmol L<sup>-1</sup> plus eine Referenz

Die aromatischen Strukturen des Phenols zeigen bei den interessanten Wellenlängen für die Nitratmessung (230 – 250 nm) sowie auch bei den Referenzwellenlängen (250 – 260 nm) eine deutliche Absorption, welche mit steigender Konzentration zunimmt (Abbildung 15). Die Zunahme der Absorption ist im Bereich der Referenzwellenlängen stärker als im Bereich der Wellenlängen für die Nitratmessung.

Die C=C-Doppelbindungen des Tetrachlorethen dagegen absorbieren hauptsächlich bei den Wellenlängen für die Nitratmessung, wo die Absorption ebenfalls mit steigender Konzentration zunimmt.

Bei den geplanten Referenzwellenlängen ist nur eine sehr geringe Absorption zu verzeichnen (Abbildung 16).

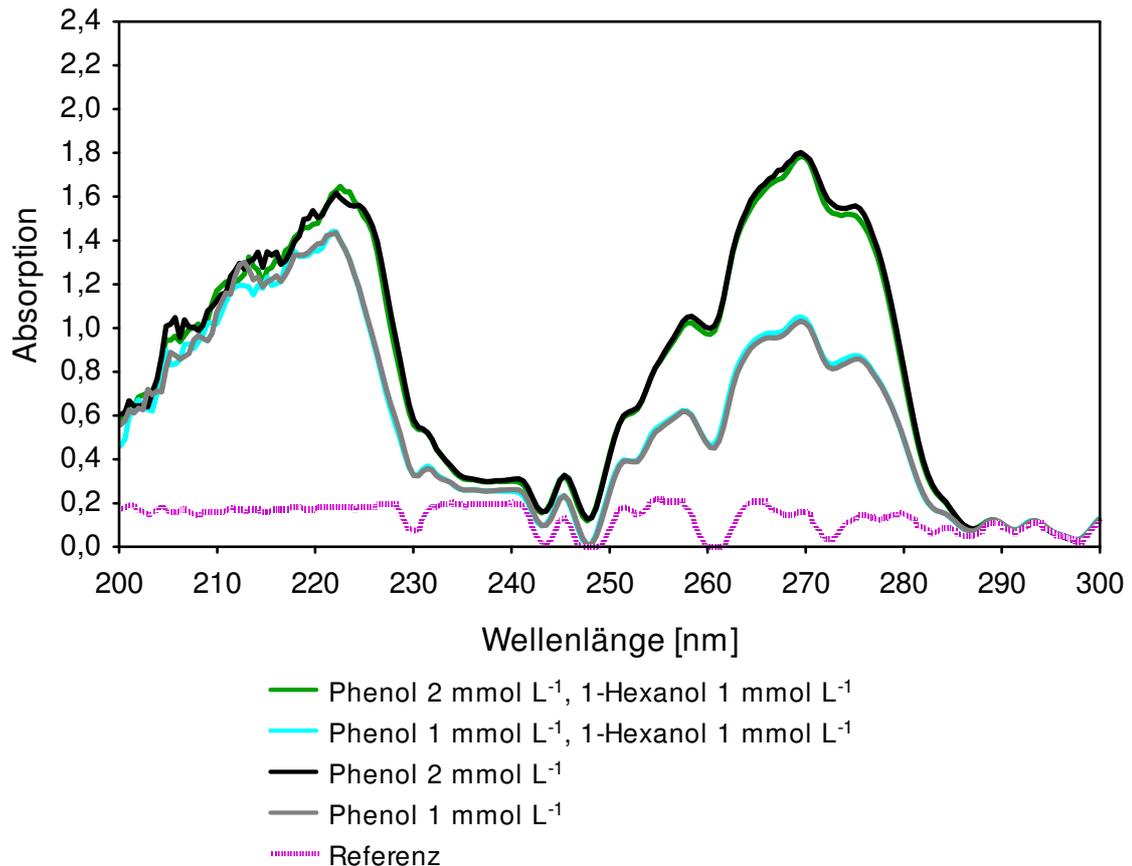


Abbildung 17: Einfluss struktureller Diversität von DOC auf das UV-Spektrum: Phenol pur und in Kombination mit 1-Hexanol

Die strukturelle Diversität von Bodenlösungen, wie sie anhand verschiedener Konzentrationen und verschiedener Kombinationen mit oben genannten organischen Verbindungen künstlich erzeugt wurde, hat keine weiteren Effekte im UV-Spektrum ergeben. Abbildung 17 zeigt, dass 1 bzw. 2 mmol L<sup>-1</sup> reines Phenol in Wasser die gleiche Absorption haben wie eine Mischung aus 1 bzw. 2 mmol L<sup>-1</sup> Phenol mit jeweils 1 mmol L<sup>-1</sup> 1-Hexanol in Wasser.

Das gleiche Ergebnis konnte für die Kombination Phenol mit Capronsäure erzielt werden. Auch eine Kombination aus 1-Hexanol und Capronsäure zeigt, dass sich das UV-Spektrum durch die Mischung dieser Komponenten nicht anders verhält, wie das der Komponenten im Einzelnen (hier nicht dargestellt).

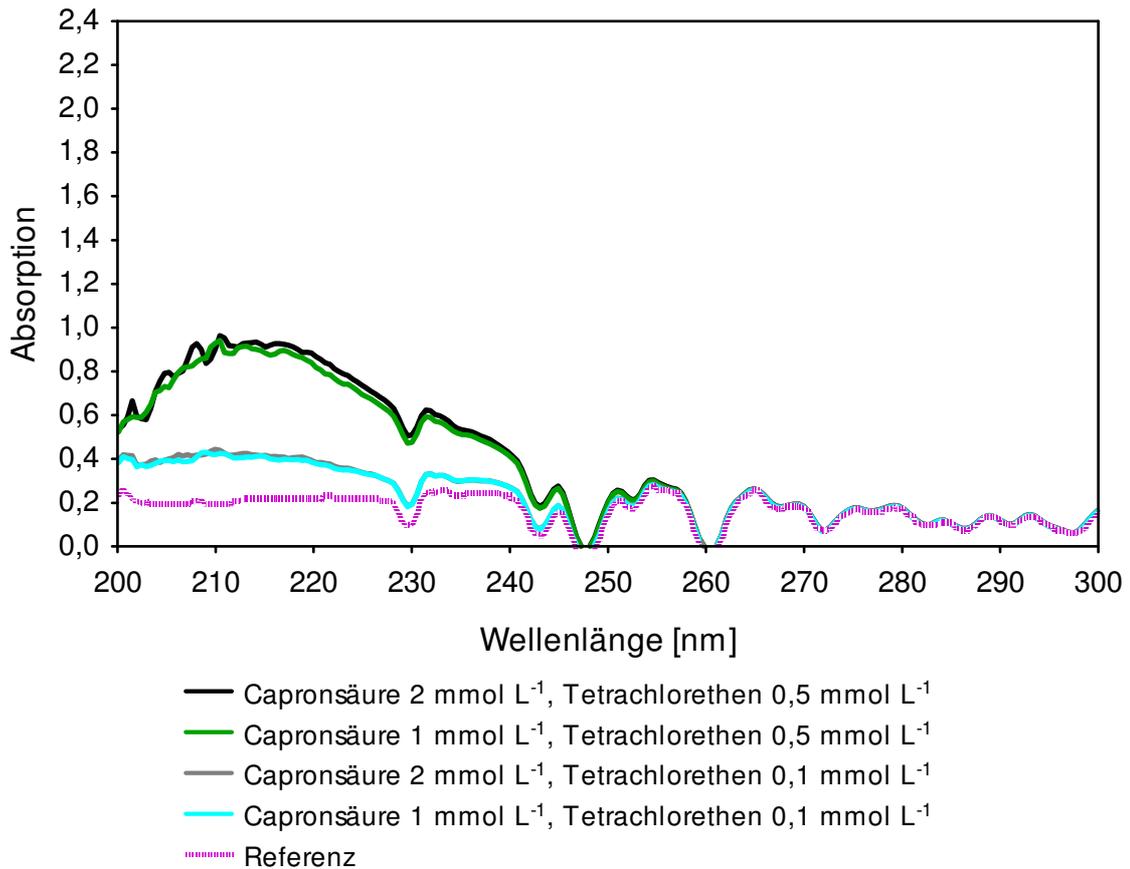


Abbildung 18: Einfluss struktureller Diversität von DOC auf das UV-Spektrum: Kombination von Capronsäure und Tetrachlorethen in verschiedenen Konzentrationen

Kombinationen aus Tetrachlorethen mit 1-Hexanol und Capronsäure jeweils in verschiedenen Konzentrationen zeigen ebenfalls keine Veränderungen der UV-Spektren im Vergleich zu Tetrachlorethen alleine. Abbildung 18 zeigt die Kombination aus Capronsäure und Tetrachlorethen, jeweils in verschiedenen Kombinationen: 2 und 1 mmol L<sup>-1</sup> Capronsäure mit jeweils 0,5 und 0,1 mmol L<sup>-1</sup> Tetrachlorethen.

Kombinationen von Phenol und Tetrachlorethen in verschiedenen Konzentrationen zeigen eine Addition der Absorption beider Komponenten, da beide im betrachteten UV-Bereich absorbieren (Abbildung 19). Eine Verschiebung der Spektren oder ein nicht lineares Verhalten der Spektren durch die künstlich erzeugte höhere strukturelle Diversität der Lösung konnte nicht beobachtet werden.

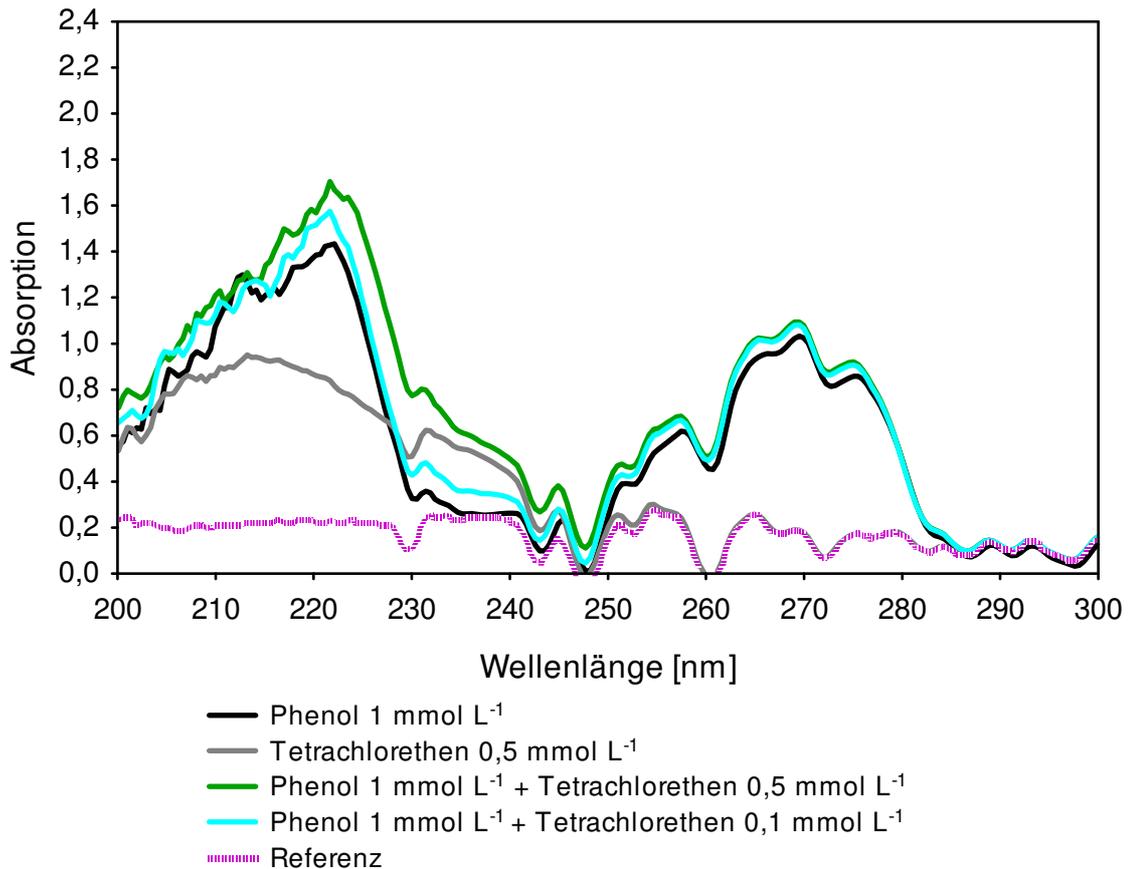


Abbildung 19: Einfluss struktureller Diversität von DOC auf das UV-Spektrum: Kombination von Phenol und Tetrachlorethen in verschiedenen Konzentrationen

Die Nachweisbarkeit von Nitrat in Anwesenheit einzelner UV-aktiver Komponenten wurde mit Nitrataufstockungen in destilliertem Wasser untersucht. Es wurde jeweils eine Nitrataufstockung (Nitratkonzentrationen 0, 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 150, 200, 250, mg L<sup>-1</sup>) unter Anwesenheit von 1 mmol L<sup>-1</sup> Phenol bzw. 0,5 mmol L<sup>-1</sup> Tetrachlorethen hergestellt (Abbildung 20 und Abbildung 21)

Bei der Nitrataufstockung in phenolhaltiger Lösung (Abbildung 20) zeigt der Bereich der Referenzwellenlängen (250 – 260 nm) eine starke Absorption. Diese bleibt über alle Nitratkonzentrationen von 0 – 250 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup> konstant. Bei den Wellenlängen für die Nitratmessung (230 – 250 nm) steigt die Absorption linear an ( $R^2 = 0,998$  für 232 nm und 0,987 für 245 nm).

Bei der Nitrataufstockung in tetrachlorethenhaltiger Lösung (Abbildung 21) steigt die Absorption im Bereich der Wellenlängen für die Nitratmessung ebenfalls linear an ( $R^2 = 0,995$  für 232 nm und 0,992 für 244 nm). Im Bereich der Referenzwellenlängen bleibt die Absorption nahe an der Referenzlösung.

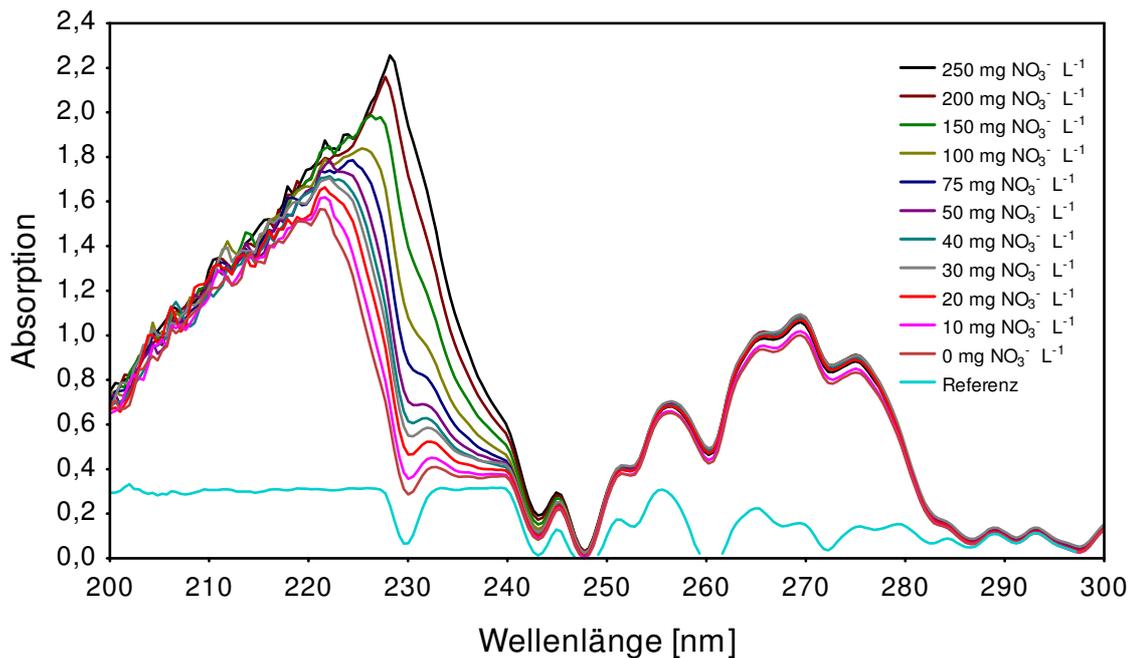


Abbildung 20: Nachweisbarkeit von Nitrat: Nitrat aufstockung in Anwesenheit von 1 mmol L<sup>-1</sup> Phenol. Nitratkonzentrationen in mg L<sup>-1</sup>: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 150, 200, 250

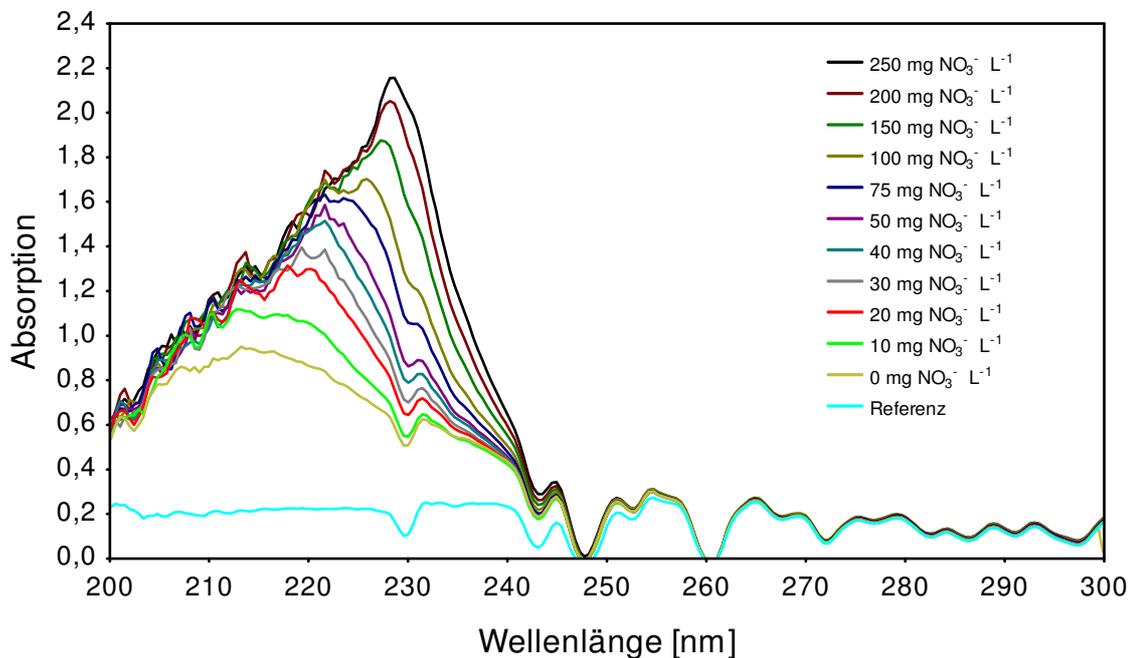


Abbildung 21: Nachweisbarkeit von Nitrat: Nitrat aufstockung in Anwesenheit von 0,5 mmol L<sup>-1</sup> Tetrachlorethen. Nitratkonzentrationen in mg L<sup>-1</sup>: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 150, 200, 250

Um den Einfluss unterschiedlicher Aromatizität auf die UV-Nitratmessung zu untersuchen, wurde eine Phenolauflösung in Anwesenheit von  $50 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$  vorgenommen (Abbildung 22). Bei steigenden Phenolkonzentrationen steigt auch die Absorption über das gesamte Spektrum linear an ( $R^2 = 0,998$  für  $245 \text{ nm}$  und  $R^2 = 0,997$  für  $255 \text{ nm}$ ).

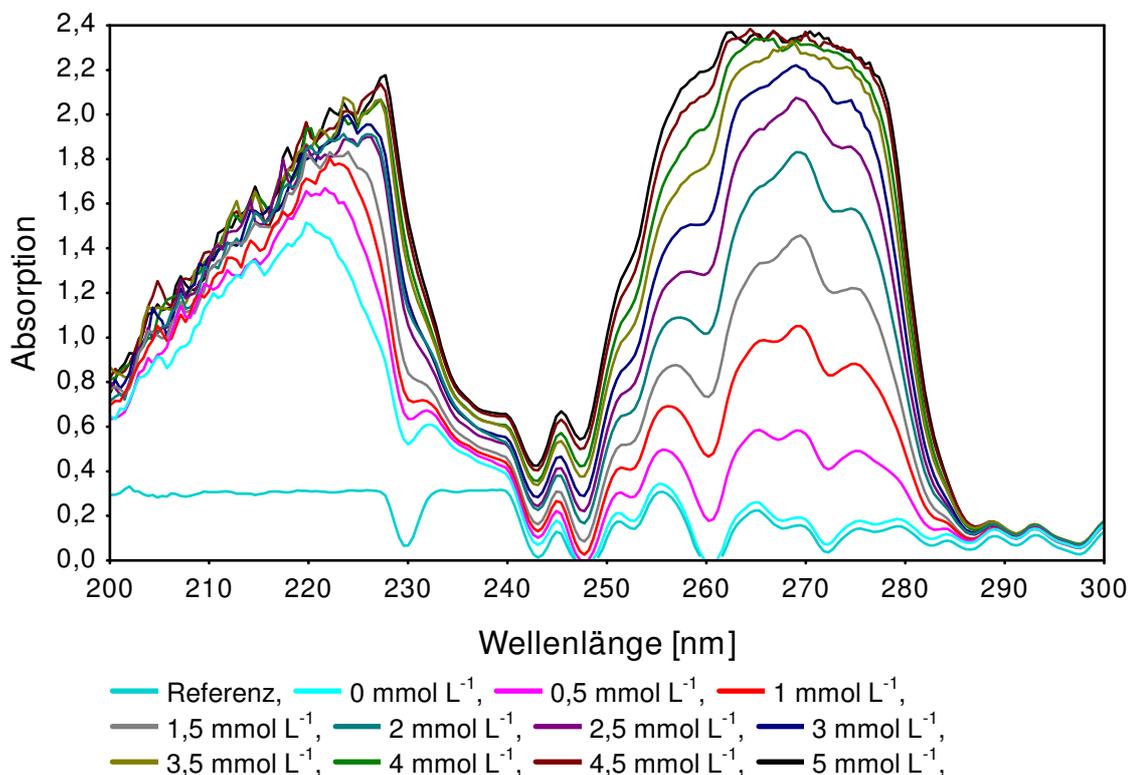


Abbildung 22: Nachweisbarkeit von Nitrat: Phenolauflösung in Anwesenheit von  $50 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ . Phenolkonzentrationen in  $\text{mmol L}^{-1}$ : 0, 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5

Der Einfluss unterschiedlicher Gehalte an aliphatischen C=C-Doppelbindungen auf die UV-Nitratmessung ist in Abbildung 23 dargestellt. Die Auflösung mit Tetrachlorethen in Anwesenheit von  $50 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$  zeigt einen linearen Anstieg der Absorption zwischen  $230$  und  $245 \text{ nm}$  mit steigender Tetrachlorethenkonzentration ( $R^2 = 0,993$  für  $230 \text{ nm}$  und  $R^2 = 0,990$  für  $244 \text{ nm}$ ). Zwischen  $250$  und  $260 \text{ nm}$  ist jedoch kaum ein Anstieg der Absorption zu verzeichnen.

Alle Daten der spektralphotometrischen Messungen, die in diesem Kapitel dargestellt wurden, können im Anhang 1.5 eingesehen werden.

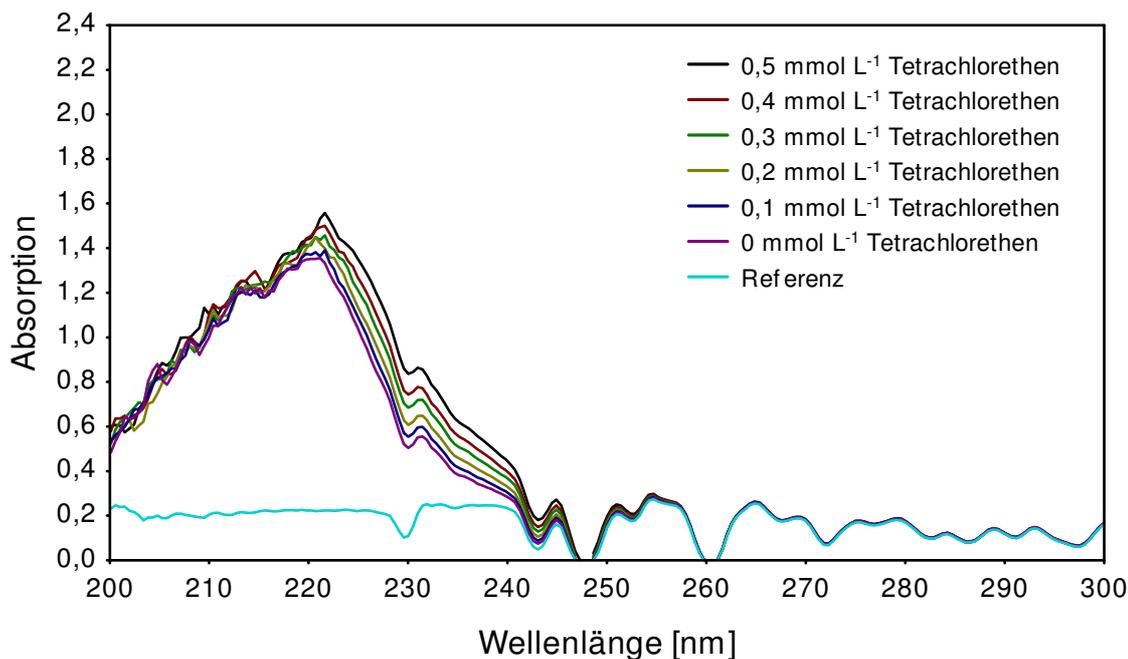


Abbildung 23: Nachweisbarkeit von Nitrat: Tetrachlorethenaufstockung in Anwesenheit von  $50 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ . Tetrachlorethenkonzentrationen in  $\text{mmol L}^{-1}$ : 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5

#### 3.3.1.4 Diskussion

Mit der spektralphotometrischen Untersuchung organischer Verbindungen konnten zwei DOC-ähnliche Strukturkomponenten identifiziert werden, welche für die Haupt-UV-Aktivität in Bodenlösungen verantwortlich sind. Es handelt sich um aromatische Verbindungen (gezeigt an Phenol) und aliphatische ungesättigte Systeme (mit mindestens einer C=C-Doppelbindung, gezeigt an Tetrachlorethen). Diese Beobachtung deckt sich mit der in der Literatur beschriebenen UV-Aktivität aromatischer und aliphatischer C=C-Doppelbindungen, die durch  $\pi$ - $\pi^*$ -Elektronenübergänge verursacht wird und Absorptionsmaxima  $> 200 \text{ nm}$  aufweisen (Fahr & Mitschke, 1979; Atkins & De Paula, 2006).

Mit einer Phenolaufstockung unter Anwesenheit von  $50 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$  (Abbildung 22) sowie einer Nitrat aufstockung unter Anwesenheit von  $1 \text{ mmol Phenol L}^{-1}$  (Abbildung 20) konnte gezeigt werden, dass unterschiedliche Aromatizitäten in einer Lösung die UV-Nitratmessung beeinflussen, jedoch keinen negativen Effekt auf den Nachweis von Nitrat haben. Die deutliche Absorption der aromatischen Strukturen bei den Referenzwellenlängen ermöglicht deren rechnerische Eliminierung bei den Wellenlängen für die Nitratmessung. Nach Traina et al. (1990) ist sogar eine Quantifizierung der aromatischen Strukturen möglich. Für den prozentualen Anteil an aromatischen Strukturen in Bodenlösungen, den sie mittels NMR-Analyse bestimmt

haben, finden sie eine starke Korrelation mit der UV-Absorption bei 272 nm. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen auch Chin et al. (1994) und Weishaar et al. (2003). Dilling & Kaiser (2002) raten dabei jedoch zu einer standortspezifischen Kalibrierung, da das Verhältnis von aromatischen Verbindungen zu nicht aromatischen Verbindungen je nach Standort stark schwanken kann.

Der Nachweis von Nitrat in DOC-haltiger Bodenlösung kann des Weiteren von aliphatischen ungesättigten Verbindungen beeinflusst werden, was an einer Aufstockung mit Tetrachlorethen unter Anwesenheit von Nitrat (Abbildung 23) gezeigt werden konnte.

Abbildung 24 zeigt noch einmal die Aufstockung mit Tetrachlorethen, einmal in Anwesenheit von Nitrat ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) und einmal ohne Nitrat.

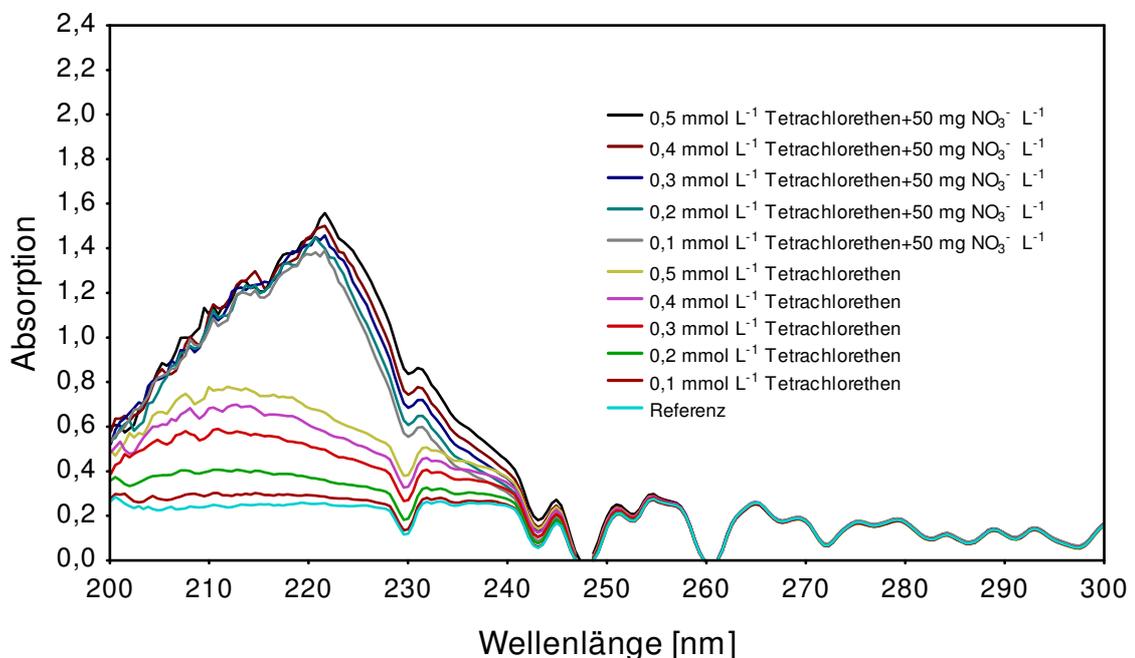


Abbildung 24: Nachweisbarkeit von Nitrat: Tetrachlorethenaufstockung mit Nitrat ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) und ohne Nitrat.

Durch die geringe Absorption dieser ungesättigten Verbindung bei den Referenzwellenlängen (250 – 260 nm) bei gleichzeitig starker Absorption im Bereich der Wellenlängen für die Nitratmessung (230 – 250 nm) lässt sich deren Interferenz dort nur schwer bestimmen.

Da unter den ungesättigten Verbindungen jedoch aromatische Strukturen überwiegen (Traina et al., 1990; Chin et al., 1994; Kaiser et al., 1997; Deflandre & Gagné, 2001; Dilling & Kaiser, 2002; Weishaar et al., 2003), ist davon auszugehen, dass ungesättigte aliphatische Verbindungen nur einen kleinen Teil der UV-Aktivität von DOC ausmachen. Weishaar et al. (2003) weisen jedoch darauf hin, dass der Detektionsbereich für Aromaten in einem NMR-Spektrum (110 – 160 ppm) ebenfalls die C-Atome ungesättigter Verbindungen, wie sie in Alkenen vorkommen, umfasst. Eine Trennung von aromatisch gebundenen C-Atomen und ungesättigt aliphatisch gebundenen C-Atomen ist daher mit dieser Methode nicht möglich.

Für Alkoholverbindungen und gesättigte organische Systeme, wie sie in der Untersuchung von 1-Hexanol und Capronsäure repräsentiert wurden, konnten keine nennenswerten Interferenzen beobachtet werden. Dies deckt sich mit der Tatsache, dass die durch die Absorption von UV-Licht verursachten Elektronenübergänge dieser Verbindungen aufgrund des höheren Energiebedarfs unterhalb von 200 nm stattfinden (Fahr & Mitschke, 1979). Auch Deflandre & Gagné (2001) finden für gesättigte aliphatische Verbindungen keine UV-Absorption.

Die strukturelle Diversität von DOC in Bodenlösungen, wie sie mit unterschiedlichen Kombinationen der oben genannten organischen Verbindungen künstlich erzeugt wurde (Tabelle 8), hat keinen unerwarteten Effekt auf das UV-Spektrum gezeigt. Strukturen, die im UV-Bereich von 230 – 260 nm nicht absorbieren, bleiben unter Zugabe einer absorbierenden Verbindung weiterhin transparent (Abbildung 17, Abbildung 18). Zwei in diesem Bereich absorbierende Strukturen addieren sich im Spektrum zu einer stärkeren Absorption (Abbildung 19). Eine zunehmende Komplexität des Spektrums mit zunehmender Komplexität der Lösung konnte nicht beobachtet werden. Weishaar et al. (2003) führen dies auf die strukturelle Selektivität des UV-Lichts zurück, welche die Komplexität von DOC in einem UV-Spektrum auf wenige Strukturen minimiert.

### 3.3.1.5 Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse aus 11 Versuchen mit über 50 spektralphotometrischen Messungen zur UV-Aktivität und Diversität von DOC-Strukturen zeigen, dass die Stärke und das Ausmaß der Interferenz von DOC bei der Nitratmessung hauptsächlich durch aromatische Strukturen verursacht werden. Des Weiteren beeinflussen auch aliphatische C=C-Doppelbindungen, wie sie in Alkenen vorkommen, die Nitratmessung.

Aufgrund ihrer Absorption bei der Referenzwellenlänge lassen sich Interferenzen durch Aromaten einfach eliminieren, da zumindest dieser Teil des DOC quantifizierbar ist. Interferenzen durch aliphatische C=C-Doppelbindungen dagegen nicht. Letztere zeigen dafür eine zu geringe Absorption bei den Referenzwellenlängen. Allerdings machen sie innerhalb der ungesättigten, UV-aktiven Verbindungen den geringeren Anteil aus.

Unterschiedliche Nitratkonzentrationen können jedoch nur schwer identifiziert werden, wenn der Gehalt an Alkenen in der Bodenlösung stark schwankt und mit dem Gehalt an Aromaten kein stabiles Verhältnis bildet.

Gesättigte organische Säuren und Alkoholverbindungen sind dagegen vernachlässigbar oder gar nicht UV-aktiv.

Letztendlich konnte gezeigt werden, dass der in der Literatur beschriebene Einfluss der Aromatizität und strukturellen Diversität von DOC in Bodenlösungen auf die UV-Messung von Nitrat nachweisbar und reproduzierbar ist. Viele Autoren beschreiben jedoch nur die Interferenz oder Quantifizierung aromatischer DOC-Strukturen, ohne dabei die mögliche Interferenz aliphatischer C=C-Doppelbindungen zu berücksichtigen. Das Vorhandensein solcher C=C-Doppelbindungen kann, wie oben gezeigt wurde, die UV-Nitratmessung erheblich beeinflussen und sollte daher noch näher untersucht werden.

### 3.3.2 Weitere potenzielle Interferenzen durch anorganische Ionen

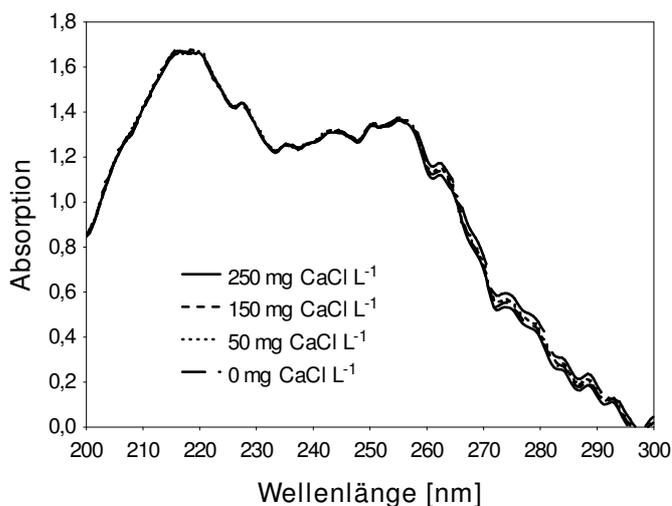


Abbildung 25: Calciuminterferenz (in Bodenlösung)

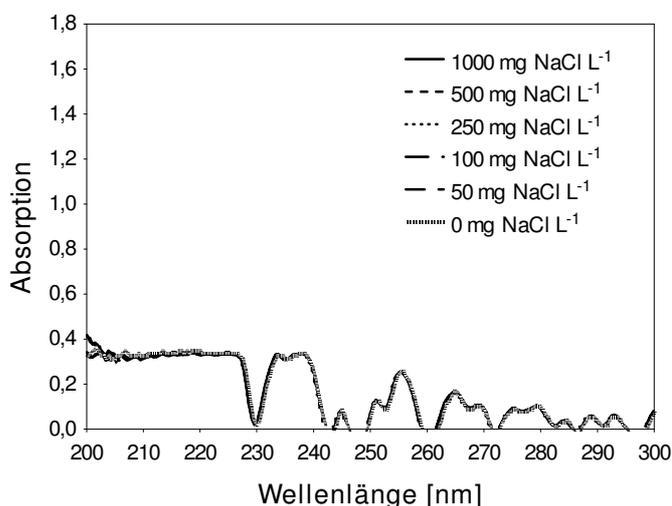


Abbildung 26: Chloridinterferenz (in dest. Wasser)

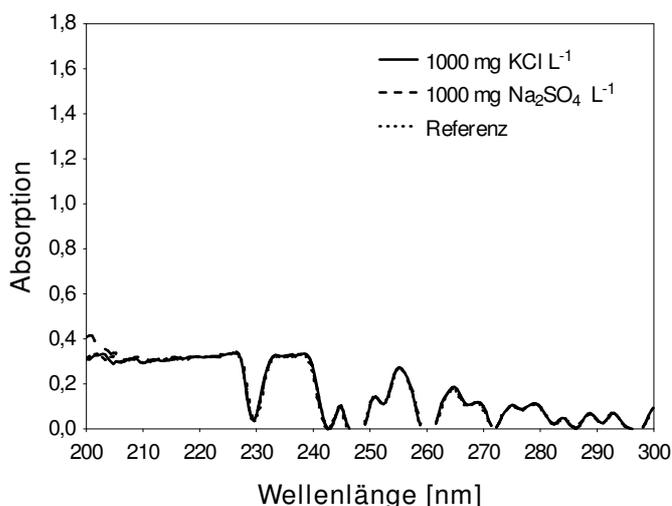


Abbildung 27: Kalium- und Sulfatinterferenz (in dest. Wasser)

Da in der Literatur neben DOC häufig weitere potenzielle Interferenzen bei der UV-Nitratmessung diskutiert werden, wurden weitere Ionen auf ihre UV-Aktivität untersucht.

Getestet wurden Calcium (CaCl<sub>2</sub>, zugegeben zu Bodenlösung einer Parabraunerde: 0, 50, 150, 250 mg L<sup>-1</sup>), Chlorid (NaCl, zugegeben zu destilliertem Wasser: 0, 50, 100, 250, 500, 1000 mg L<sup>-1</sup>), Kalium (KCl, zugegeben zu destilliertem Wasser: 0, 1000 mg L<sup>-1</sup>) und Sulfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, zugegeben zu destilliertem Wasser: 0, 1000 mg L<sup>-1</sup>). Abbildung 25 bis Abbildung 27 zeigen die zugehörigen Spektrogramme.

Bei keinem dieser Ionen konnte eine Absorption in dem für die Nitratmessung wichtigen UV-Bereich festgestellt werden.

Dies wird von vielen Autoren bestätigt. Keine Interferenz von Chlorid bei Wellenlängen > 220 nm finden Norman & Stucki (1981), Korshin et al. (1997), Collos et al. (1999) und Gentle et al. (2011). Ebenfalls keine Interferenz finden Norman & Stucki (1981) für Ca<sup>2+</sup> und Na<sup>+</sup> und Collos et al. (1999) für SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Tu et al. (2010) geben Toleranzgrenzen für viele anorganische Ionen an, bis zu denen eine UV-Nitratmessung nicht gestört wird (Kapitel 1.3, Tabelle 2).

Eigene Messungen (ICP-OES) zu anorganischen Ionen in 25 Bodenlösungen von Oberböden drei verschiedener Böden (Parabraunerde aus Lösslehm, Humus-Braunerde, sandige Braunerde aus Buntsandstein) und zwei unterschiedlicher Substrate (Torfsubstrat, torffreies Substrat, siehe Tabelle 14) zeigen im Vergleich zu den von Tu et al. (2010) genannten Toleranzgrenzen für die UV-Nitratmessung sehr geringe Konzentrationen auf. Dabei sind die Konzentrationen, mit Ausnahme von Fe und Al zum Teil deutlich höher als die von Blume et al. (2010) gegebenen Beispiele für Ap-Horizonte von Ackerböden (Tabelle 1, Kapitel 1.3). Eine Übersicht über die eigenen Messungen der anorganischen Ionen in den 25 Bodenlösungen gibt Tabelle 9.

Die Daten der spektralphotometrischen Messungen zu Abbildung 25 bis Abbildung 27 können im Anhang 1.5 eingesehen werden.

*Tabelle 9: Eigene Messungen zur Konzentration anorganischer Ionen in Bodenlösungen von Oberböden drei verschiedener Böden und zwei unterschiedlicher Substrate*

<b>Ion</b>	<b>Konzentrationen [mg L<sup>-1</sup>]</b>
Fe	< 0,1 – 0,2
S	1,4 – 336
K	1,9 – 599
Na	2,7 – 116
Mg	1,7 – 44
Ca	18 – 230
Al	< 0,1 – 05
Mn	< 0,05 – 209

## **Schlussfolgerungen**

Die eigenen spektralen Ergebnisse zu Interferenzen anorganischer Ionen bei der UV-Nitratmessung decken sich mit der angeführten Literatur.

Anhand von Experimenten und Literaturdaten konnte gezeigt werden, dass anorganische Ionen in Konzentrationen, wie sie üblicherweise in Böden vorkommen, keine nennenswerte Interferenz bei der Quantifizierung von Nitrat im dafür geeigneten UV-Bereich erzeugen. Im Falle von Fe z.B. müssten die Konzentrationen in Bodenlösungen um den Faktor 3 – 500 größer sein als übliche Bodenlösungskonzentrationen von Fe, um eine Interferenz bei der UV-Nitratmessung zu erzeugen.

Die Hauptverursacher von Interferenzen bei der UV-Nitratmessung bleiben somit die aromatischen und aliphatischen C=C-Doppelbindungen in DOC, wie in Kapitel 3.3.1 gezeigt werden konnte.

## 3.4 Kalibrierung der Messmethode

### 3.4.1 Stand der Kenntnis

Aus der Arbeit von Mayer (2012) geht hervor, dass aufgrund der DOC-Interferenz bei der UV-Nitratmessung diese Methode standortspezifisch kalibriert werden muss. Zu dieser Schlussfolgerung haben spektralphotometrische Untersuchungen von Bodenlösungen verschiedener Standorte geführt. Es wurde versucht, eine Universalkalibrierung für die verschiedenen Bodenlösungen zu erstellen, was aus verschiedenen, in der vorliegenden Arbeit intensiv untersuchten Gründen nicht möglich war.

Der Hauptgrund ist die in Kapitel 3.3 diskutierte strukturelle Diversität von DOC und die unterschiedliche UV-Aktivität von DOC-Strukturkomponenten wie C=C-Doppelbindungen und aromatischen Systemen. Da das Verhältnis dieser Strukturkomponenten zueinander und somit die chemische Zusammensetzung von DOC an verschiedenen Standorten sehr unterschiedlich sein kann, muss diese Methode standortspezifisch, mit dem DOC-Hintergrund des betreffenden Bodens, kalibriert werden. Eine Nachkalibrierung während einer Messperiode kann aufgrund saisonaler Veränderungen der DOC-Chemie eines Standorts, die auch von Kaiser et al. (2001) beschrieben wird, nicht ausgeschlossen werden. Eine Nachkalibrierung kann auch nötig werden, wenn die DOC-Chemie und DOC-Konzentration an einem Standort stark anthropogen, z.B. durch das Auftragen von Kompost, verändert wird. Trotz der Erkenntnisse aus Mayer (2012) zur Universalkalibrierung der Messmethode wurde ein weiterer Versuch einer Universalkalibrierung vorgenommen. Dieser, in Kapitel 3.6 behandelte Versuch basiert, im Gegensatz zu dem Versuch von Mayer (2012), auf einer deutlich größeren Datenmenge sowie einer anderen Auswertetechnik.

Bei einem starken DOC-Hintergrund in der Bodenlösung eines Standorts ist zudem, aus oben genannten Gründen, auch die in Mayer (2012) und von vielen anderen Autoren (z.B. Armstrong, 1963; Gross et al., 1999; Minero et al., 2007) vorgeschlagene Eliminierung der dadurch verursachten Interferenz bei der UV-Nitratmessung über eine einzelne Referenzwellenlänge nicht möglich. Eine Kalibrierung über ELR der Wellenlängen für die Nitratmessung sowie einer Referenzwellenlänge kommt damit nicht in Frage.

Um in einer Kalibrierung den komplexen DOC-Hintergrund einer Bodenlösung zu berücksichtigen, müssen die Daten mehrerer Wellenlängen dafür herangezogen werden. Nur mit einem mathematischen Multiwellenlängenansatz können Interferenzen erfasst, minimiert und Nitratkonzentrationen zuverlässig berechnet werden.

Die Anpassung nicht-linearer Daten mittels Polynomialer Multipler Regressionsanalyse (PMR) ist eine gängige Technik zur Auswertung von z.B. chemischen oder physikalischen Datensätzen (Vogt et al., 2011). Die quantitative Modellierung chemischer Parameter wie Kohlenstoff, Nitrat oder Ammonium anhand einer PMR führt bei Horton et al. (2012) zu guten Ergebnissen. Choi et al. (2013) verwenden für die Auswertung eines Gefäßversuchs zur Aufnahme von Nährstoffen bei Erdbeeren ebenfalls eine PMR. Thomas & Gallot (1990) empfehlen eine PMR zur Eliminierung von Interferenzen bei der Nitratmessung. Die Erstellung von Klimamodellen anhand verschiedener klimatischer Datensätze kann ebenfalls mittels PMR durchgeführt werden. Die Ergebnisse sind vergleichbar mit herkömmlichen, komplizierteren Klimamodellen, die Durchführung ist jedoch wesentlich einfacher und weniger zeitintensiv (Goodale et al., 1998).

### **3.4.2 Konzept der Kalibrierung**

Für die standortspezifische Kalibrierung wird Bodenlösung benötigt, die genau von diesem oder einem vergleichbaren Standort stammt, um den DOC-Hintergrund dieses Standorts in der Kalibrierung zu berücksichtigen. Aus dieser Bodenlösung muss, wenn in höheren Konzentrationen vorhanden, das Nitrat entfernt werden, ohne die Bodenlösung weiter chemisch, biologisch oder thermisch zu verändern. Eine Methode zur Entfernung von Nitrat aus Bodenlösung, die sich für die Kalibrierung bewährt hat, ist die Diafiltration mittels Nanofiltration, welche in Kapitel 1.7 näher beschrieben ist. Eigene Untersuchungen zur Kalibrierung mittels Nanofiltration sind weiter unten beschrieben.

Von der Nitratarmen Bodenlösung des zu kalibrierenden Standorts müssen, um unterschiedliche DOC-Konzentrationen zu berücksichtigen, mehrere Verdünnungen erstellt werden. Jede Verdünnung muss mit unterschiedlichen, bekannten Nitratkonzentrationen versetzt werden, wobei eine feldrelevante Spannweite an Nitratkonzentrationen, wie sie auf gedüngten Flächen erwartet wird, sinnvoll ist. Eigenen Messungen zufolge kann eine solche Spannweite von  $1 - 1000 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$

reichen, wobei eine Kalibrierung bis 2000 oder 3000 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup> eine höhere Sicherheit gibt, dass Messwerte nicht den Kalibrierbereich verlassen.

Die auf diese Weise erstellten einzelnen Kalibrierpunkte müssen mit dem Spektrometer gemessen werden. Anhand der Daten (Counts des Spektrometers oder Absorptionsdaten) können die für die Kalibrierung dieses Standorts interessanten Wellenlängen ausgewählt werden. Die Auswahl sollte Wellenlängen aus den Bereichen für niedrige und hohe Nitratkonzentrationen sowie aus dem Bereich der Referenzwellenlängen enthalten. Somit können Wellenlängen zwischen 230 und 260 nm ausgewählt werden (Kapitel 3.2.2). Eine Anzahl von 10 – 15 Wellenlängen hat sich in verschiedenen Versuchen bewährt.

Über einen Multiwellenlängenansatz kann dann mit den Daten der Kalibrierwellenlängen und den bekannten, zugehörigen Nitratkonzentrationen eine Kalibrierung zur Berechnung der Nitratkonzentrationen im Feld berechnet werden.

Multiwellenlängenansätze, die sich nach eigenen Ergebnissen für diese Kalibrierung eignen, sind die Multiple Lineare Regression (MLR) und die PMR zweiten Grades. Letztere eignet sich für die Schätzung von Nitratgehalten im Feld besser, da sich Nitrat in Konzentrationsspannweiten, wie sie im Feld vorkommen, bei der Messung mit den verwendeten Spektrometern nicht linear verhält.

Die Nitratkonzentrationen können aus den NITROM-Messwerten einer Feldmessung dann mit folgender, aus einer PMR abgeleiteten Formel berechnet werden:

$$N = c_0 k \lambda_0 + c_{0.0} k \lambda_0^2 + c_1 k \lambda_1 + c_{1.1} k \lambda_1^2 + c_2 k \lambda_2 + c_{2.2} k \lambda_2^2 + \dots + c_n k \lambda_n + c_{n.n} k \lambda_n^2 + k$$

mit

N = Nitratkonzentration

c<sub>n</sub> = n-ter Koeffizient der PMR

c<sub>n.n</sub> = n-ter quadrierter Koeffizient der PMR

kλ<sub>n</sub> = n-te Kalibrierwellenlänge

kλ<sub>n</sub><sup>2</sup> = n-te Kalibrierwellenlänge quadriert

k = Konstante der PMR

Um eine Überparametrisierung des Modells zu vermeiden, muss folgende Randbedingung eingehalten werden:

$$\sum kp \geq 2 \sum k\lambda + 1$$

mit

kp = Kalibrierpunkt

kλ = Kalibrierwellenlänge

Die Anzahl der Kalibrierwellenlängen gibt dabei die mindest benötigte Anzahl der Kalibrierpunkte vor. Bei 15 Kalibrierwellenlängen werden demnach 31 Kalibrierpunkte benötigt.

Da eine Kalibrierung jedoch auch validiert werden sollte und die Validierpunkte eine Anzahl von mindestens 10 % der Kalibrierpunkte nicht unterschreiten sollte, ist es sinnvoll, etwas mehr (mindestens 10 %) als die benötigte Mindestanzahl an Kalibrierpunkten zu erstellen.

### **3.4.3 Nanofiltration zur Entfernung von Nitrat aus der Bodenlösung**

Wie oben beschrieben, ist für die Kalibrierung der Methode Bodenlösung des Messstandorts nötig, um den DOC-Hintergrund dieses Standorts in der Kalibrierung zu berücksichtigen. Weist diese Bodenlösung eine hohe Nitratkonzentration auf, muss diese, ohne die Bodenlösung chemisch, biologisch oder thermisch zu verändern, so weit wie möglich eliminiert werden.

Die Diafiltration mittels Nanofiltration ist dafür die einzige Möglichkeit, die gefunden werden konnte. Über mehrere Verdünnungsschritte kann das Nitrat im Konzentrat der Bodenlösung abgereichert werden, während das DOC im Konzentrat verbleibt. Das Permeat der Filtration kann verworfen werden, das Konzentrat wird für die Kalibrierung verwendet.

Um keinen Filterkuchen während der Filtration zu erhalten, in dem sich das DOC anreichern und festsetzen könnte, stellt die Cross-Flow-Filtration eine geeignete Technik dar (Kapitel 1.7). Damit ein möglichst hoher Anteil des DOC während der Diafiltration im Konzentrat verbleibt, muss der Porendurchmesser der Membran klein genug sein. Aufgrund des Molekulargewichts von DOC ist eine Membran mit einem Abscheidegrad < 500 Da ausreichend. Das Nitration mit einem Molekulargewicht von 62 Da kann dabei ungehindert die Membran passieren.

Nach einem Vorversuch zur Nitratentfernung aus Bodenlösung über die Diafiltration mittels Nanofiltration, welcher vom Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien

und Systeme (IKTS, Schmalkalden, Institutsteil Hermsdorf) durchgeführt wurde, konnte die Eignung dieser Technik für diese Anwendung bestätigt werden.

Bei diesem Versuch konnten anhand von 5 Filtrationsschritten mit einer 450 Da Karamikmembran und 10 bar Betriebsdruck 93 % des Nitrats aus einer Bodenlösung entfernt werden. Von den ursprünglich  $175,4 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$  waren nach der Filtration noch  $11,7 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$  in der Bodenlösung vorhanden. Während der Filtration wurde bei jedem Verdünnungsschritt die Menge an destilliertem Wasser in den Filtrationskreislauf gegeben, die zuvor als Permeat abgeführt wurde.

Bei der Filtration wurden auch 52 % des DOC aus dem Konzentrat entfernt. Über einen letzten Filtrationsschritt ohne anschließende Verdünnung des Konzentrats mit destilliertem Wasser lässt sich die Bodenlösung jedoch wieder aufkonzentrieren, so dass die DOC-Konzentration im Konzentrat wieder erhöht werden kann. Eine Keramikmembran mit einer Porengröße von 200 Da wird vom IKTS zurzeit entwickelt und stellt zu der 450 Da Membran eine Alternative dar, bei der vermutlich noch weniger DOC verloren geht.

Welche Auswirkungen die DOC-Abreicherung auf die DOC-Qualität hat, konnte noch nicht abschließend geklärt werden. Aus der Literatur geht jedoch hervor, dass die UV-aktiven Strukturen in DOC, wie z.B. die Aromaten, hohe Molekulargewichte aufweisen ( $> 1000 \text{ Da}$ ) (Chin et al., 1994; He et al., 2010) und somit eine 450 Da Membran nicht passieren können. Diese UV-aktiven Strukturen, die für die Kalibrierung den wichtigen, standortspezifischen DOC-Hintergrund liefern, sollten somit während der Filtration in der Kalibrierbodenlösung verbleiben.

Da die Diafiltration mittels Nanofiltration für die Kalibrierung der UV-Nitrat-Messmethode gut geeignet ist, wurde vom IKTS eine Nanofiltrationsanlage anfertigen lassen, die für diesen Zweck extra konzipiert wurde und mit der im Labormaßstab gearbeitet werden kann (Abbildung 28). Mit dieser Anlage kann in Zukunft die Nitratentfernung aus Bodenlösungen, die zur Kalibrierung dienen sollen, vorgenommen werden.



*Abbildung 28: Nanofiltrationsanlage, die vom IKTS für den Labormaßstab angefertigt wurde und zur Entfernung von Nitrat aus Bodenlösung eingesetzt wird. 1 Membranen, 2 Steuerung, 3 Pumpe, 4 Durchflussmesser, 5 Permeatausfluss, 6 Rückführung des Konzentrats in den Kreislaufbehälter (befindet sich hinter der Montageplatte)*

Die Nanofiltrationsanlage ist für den Betrieb mit zwei Einkanalrohr-Keramikmembranen vorgesehen, welche jeweils eine Länge von 50 cm und einen Durchmesser von 1 cm haben. Sie lässt sich mit einem maximalen Betriebsdruck von 10 bar betreiben und hat eine Kapazität von ca. 10 Liter. Um ein Trockenlaufen der Pumpe zu vermeiden, liegt die Mindestmenge an Flüssigkeit, mit der die Anlage betrieben werden muss, bei ca. 5 Liter. Von einem zu kalibrierenden Standort müssen somit 5 Liter Bodenlösung für die Kalibrierung gewonnen werden, was über mehrere Saugkerzen oder einen Bodensättigungsextrakt erfolgen kann.

### **3.5 Erste *in-situ* Anwendung der Messkomponente – Gewächshausversuch I**

#### **3.5.1 Ziele**

Dieser Versuch diente dazu, die Messkomponente des NITROM unter Freilandbedingungen zu testen.

Es sollte getestet werden

- wie hoch zeitlich aufgelöst mit diesem System direkt im Boden spektralphotometrische Messungen durchgeführt werden können (Durchflussmessprinzip)
- ob sich die spektralphotometrischen Messungen „Durchflussmessung“ und „zeitintegrierte Messung“ statistisch voneinander unterscheiden
- ob im Feld unterschiedliche Nitratkonzentrationen in der Bodenlösung in Anwesenheit von DOC detektiert werden können
- ob die Quantifizierung der Nitratkonzentration in der Bodenlösung anhand dieser Messungen im Feld möglich ist

#### **3.5.2 Material und Methoden**

Der Versuch fand im Spätherbst-Winter (Messzeitraum: 02.10. – 04.12.2012) in einem gemüsebaulich genutzten Foliengewächshaus statt. Zu diesem Zeitpunkt bestand die Messkomponente noch aus dem Spektrometer „JAZ“, welches direkt an einen PC zur Datenübermittlung angeschlossen und manuell betrieben wurde. Die automatische Steuerung der Messkomponente, wie sie in Kapitel 3.1.1 beschrieben ist, wurde später entwickelt.

In dem Foliengewächshaus wurden zwei Quadratmeter als Versuchsfläche ausgewiesen. Die zwei Quadratmeter wurden in zwei Plots (jeweils ein Quadratmeter) unterteilt. Auf beiden Plots wurde eine vollautomatisch gesteuerte Tröpfchenbewässerung installiert (12 Tropfer pro Plot;  $2 \text{ L h}^{-1}$  Tropfer $^{-1}$ ). Da der Boden sehr trocken war, wurde in den drei Wochen vor Beginn der Messungen der Wassergehalt des Bodens langsam auf Feldkapazität gebracht. Ebenfalls drei Wochen vor Beginn der Messungen wurden die zwei Plots mit jeweils drei Saugkerzen versehen (Saugkerze (SK) 1 – 6). Die Saugkerzen wurden in 10 – 15 cm Tiefe eingebaut. Eine detailliert Beschreibung der verwendeten Saugkerzen findet sich weiter unten in diesem Kapitel.

Eine Woche vor Beginn der Messungen wurde Winterspinat eingesät. Um unterschiedliche Nitratdynamiken auf den beiden Plots zu erzeugen, wurde drei Tage vor Beginn der Messungen ein Plot mit  $100 \text{ kg N ha}^{-1}$  (Kalkammonsalpeter (KAS), jeweils 13,5 % Nitrat-N und Ammonium-N) gedüngt. Damit ein Wasserfluss von dem gedüngten (SK 2, 4 und 6) in den ungedüngten (SK1, 3 und 5) Plot vermieden werden konnte, wurden die Plots durch eine 40 cm tief eingegrabene Metallplatte voneinander getrennt.

Nach dreiwöchiger Equilibrierungszeit der Saugkerzen wurden die Messungen gestartet. Auf beiden Plots wurde acht Wochen lang mit dem Spektrometer „JAZ“ Bodenlösung gemessen. Die ersten sechs Wochen wurde täglich, zum Teil mehrmals täglich gemessen (z.B. 31.10.), die letzten zwei Wochen wurde jeden zweiten Tag gemessen. Am 31.10. wurden an SK1 von 08:00 – 18:00 Uhr in unterschiedlichen Zeitabständen (2 Minuten – 2 Stunden) spektralphotometrische Messungen durchgeführt, um die zeitliche Auflösung der Messungen zu testen. Zu folgenden Uhrzeiten wurden Messungen durchgeführt: 08:00 Uhr, 10:00 Uhr, 12:00 Uhr, 13:00 Uhr, 13:30 Uhr, 14:00 – 15:30 Uhr alle 10 Minuten, 15:30 – 16:00 Uhr alle 2 Minuten, 16:00 – 17:00 Uhr alle 10 Minuten, 18:00 Uhr. Zu 11 Messungen wurde über den Tag verteilt zusätzlich die Temperatur im Gewächshaus dokumentiert.

Wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben, bestimmt u.a. das Hohlraumvolumen der Messzelle den sinnvollen Abstand zwischen zwei Messungen. Das Hohlraumvolumen der Messzelle betrug ca. 2 ml. Der an die Saugkerzen angelegte Unterdruck betrug -400 mbar und der Boden hatte einen Wassergehalt nahe Feldkapazität. Die daraus resultierende Dauer, bis sich die Bodenlösung in der Messzelle vollständig aktualisiert hat, wurde experimentell an der Durchflussmenge ermittelt.

Aufgrund stark schwankender Nitrat- und DOC-Konzentrationen in der Bodenlösung wurde die Integrationszeit der spektralphotometrischen Messung zwischen 200 und 700 ms variiert. Allerdings sind nur solche Messungen miteinander vergleichbar, die mit derselben Integrationszeit gemessen wurden. Die Messungen wurden im Scope Modus des Spektrometers durchgeführt. In diesem Modus ist die Intensität des Signals, bestehend aus Counts dargestellt (vgl. Kapitel 3.2). Je weniger Ionen und Moleküle eine Lösung enthält, desto höher ist das Signal (desto mehr Counts werden detektiert, maximal 74.000).

Da es bei verschiedenen Saugkerzen zu Schwierigkeiten mit der Dichtigkeit kam, was deren Ausfall zur Folge hatte, sind die Daten zum Teil etwas inkonsistent. SK1 lieferte die meisten und zuverlässigsten Daten.

Zusätzlich zu den Saugkerzen im Gewächshaus wurden am 31.10. zwei weitere Saugkerzen in einem Senf-Beet (20 cm hoher Bestand) außerhalb des Gewächshauses im Freien installiert (SK1SB, SK2SB, ebenfalls 10 – 15 cm tief). Auch hier wurde dafür jeweils ein Quadratmeter abgesteckt. Bewässert wurde nicht, da der Boden durch gelegentliche Niederschläge feucht genug für die Gewinnung von Bodenlösung mittels Saugkerzen war. Nach einwöchiger Equilibrierungszeit dieser zwei Saugkerzen wurden die Messungen gestartet. Die ersten zehn Tage wurde täglich gemessen, danach bis zum 06.12. alle zwei Tage.

Am 12.11. wurde bei einem Plot im Senf-Beet  $100 \text{ kg N ha}^{-1}$  (KAS) gedüngt und im Gewächshaus auf dem gedüngten Plot nochmals  $50 \text{ kg N ha}^{-1}$  (KAS) nachgedüngt. Die spektralphotometrischen Messungen mit dem Spektrometer „JAZ“ wurden auf zwei unterschiedliche Arten durchgeführt: als Durchflussmessung (DFM) und als zeitintegrierte Messung (ZIM).

Bei der DFM wurde eine Saugkerze an das Messsystem angeschlossen, so dass die gewonnene Bodenlösung von der Saugkerze direkt in die Messzelle geleitet wurde. In dieser konnten die spektralphotometrischen Messungen in beliebigen Zeitabständen durchgeführt werden (siehe Messungen am 31.10. an SK1).

Bei der ZIM wurde die Bodenlösung zuerst in Saugflaschen gesammelt und nach ein bis zwei Tagen durch die Messzelle geleitet, wo die spektralphotometrische Messung dieser Lösung einmalig durchgeführt wurde. Nach jeder ZIM wurde eine Probe der Bodenlösung eingefroren, um im Labor die Nitrat- und DOC- Konzentration mit einer Referenzmethode zu bestimmen (siehe unten).

Der Unterschied zwischen den beiden Messarten besteht in dem Alter der gemessenen Bodenlösung. Die ZIM-Werte sind in einer ein bis zwei Tage alten Bodenlösung gemessen (je nach Messintervall). Die DFM-Werte dagegen sind in einer ca. eineinhalb Stunden alten Bodenlösung gemessen (s.o.: Hohlraumvolumen). Ein Versuch, um den Einfluss des Alters der Bodenlösung auf das Messsignal und damit den Unterschied zwischen den beiden Messarten DFM und ZIM zu untersuchen, wurde an SK1 durchgeführt. Dazu wurde die nach einer DFM in einer Saugflasche aufgefangene Bodenlösung, sofern welche vorhanden war, noch einmal mit dem Spektrometer gemessen. Die so erhaltenen Werte wurden als ZIM mit der

vorangegangenen DFM verglichen. Um bei diesem Vergleich das Zeitintegral auch bei der DFM zu berücksichtigen, wurde der DFM-Vergleichswert aus dem Mittelwert der aktuellen DFM und der jeweils letzten DFM gebildet. Es wurde ein t-Test für unabhängige Stichproben durchgeführt, um den Unterschied der beiden Messarten auf Signifikanz zu prüfen.

Da es in den ersten Wochen des Versuchs wegen häufig wechselnder Witterung zu starken Temperaturschwankungen im Gewächshaus kam, wurde ab 29.10. bis zum Ende des Versuchs bei jeder Messung die Temperatur mit dokumentiert. Eine Temperatursensitivität der spektralphotometrischen Messungen sollte so später gegebenenfalls identifiziert werden können.

### **Verwendete Saugkerzen**

Die im Rahmen dieser Arbeit für die verschiedenen Versuche verwendeten Saugkerzen wurden von der Firma EcoTech (Bonn) hergestellt und von Wessel-Bothe (2002) entwickelt. Die Saugkerzen haben eine Membran aus Polyamid (PA) mit einer Porengröße von 0,45  $\mu\text{m}$ , die auf einem röhrenförmigen Trägerkörper aus massivem PA und porösem Polyethylen (PE) liegt. Der röhrenförmige Trägerkörper ist unten mit einem konisch und oben mit einem zylindrisch gefrästem PA-Endstück verschraubt und dreifach mit der PA-Membran umwickelt. Um die Membran vor Beschädigungen bei der Installation der Saugkerze zu schützen, ist sie mit einer PE-Schutzschicht (PE-Gaze) umwickelt (Porengröße 20  $\mu\text{m}$ ). Das obere zylindrische Endstück ist mit einem Silikonstopfen verschlossen, in dem sich zwei Bohrungen für Schläuche befinden. Beide Schläuche führen in den Hohlraum der Saugkerze, in den die gesammelte Bodenlösung fließt, wobei ein Schlauch bis zur Unterkante des Hohlraums führt und somit die Bodenlösung absaugt, während der zweite Schlauch beim Eintritt in den Hohlraum endet. Der probeführende Schlauch wird an eine Sammelflasche angeschlossen, an die ein Unterdruck angelegt wird. Der zweite Schlauch führt zu einer Kontrollkammer, die mit einem Septum verschlossen ist. Diese Kontrollkammer ermöglicht die Kontrolle des in der Saugkerze herrschenden Unterdrucks mit einem Einstechmanometer. Des Weiteren ermöglicht diese Kontrollkammer nach Entfernung des Septums die vollständige Belüftung der Saugkerze und somit die restlose Entleerung der Kerzenkammer.

Die verwendeten Saugkerzen sind außerdem mit einem 30 cm langen PVC-Schaft versehen, was deren Installation vereinfacht.

Die Spezifikationen dieser Saugkerzen sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Es wurden keine anderen Saugkerzen verwendet.

*Tabelle 10: Spezifikationen der Saugkerzen, die für Versuche im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden*

<b>Kerze</b>	
Filtermedium	Polyamid-Membran
Porengröße	0,45 µm
Luft Eintrittspunkt	mind. 1000 hPa
Stützkörper	Poröses Polyethylen
Länge	90 mm
Durchmesser	32 mm
<b>Schaft</b>	
Material	PVC
Länge	30 cm
<b>Schlauch</b>	
Material	PUR-Schlauch
Durchmesser außen/innen	4/2,6

### Referenzmessungen im Labor

Für alle im Rahmen dieser Arbeit im Labor erhobenen Nitrat- und DOC-Messwerte, die für die spektralphotometrischen Messungen als Referenzwerte dienen, wurde jeweils immer dieselbe Methode verwendet.

Die Nitratkonzentrationen wurden mit einem AutoAnalyzer 3 (Seal Analytical) bestimmt (Methode Nr.: G-109-94 Rev. 6; DIN 38405; ISO/DIS 13395).

Die DOC-Konzentrationen wurden nach der Methode von Ruser et al. (2008) mit einem vollautomatischen „Multi N/C 2100S“ Analyzer (Analytik Jena, Jena) bestimmt.

### Statistische Auswertung

Die Auswertung der Daten (Kalibrierung der Nitratmessung) dieses Versuchs erfolgte mittels ELR, MLR und PMR. Das Signifikanzniveau wurde jeweils auf  $\alpha = 0,05$  festgelegt. Die Wellenlängen für die Regressionen (Prädiktorvariablen) wurden aus dem Bereich der Wellenlängen für die Nitratmessung (230 – 250 nm) und aus dem Bereich der Referenzwellenlängen (250 – 260 nm) ausgewählt. Die MLR und die PMR wurden mit denselben 9 Wellenlängen durchgeführt. Die MLR wurde allerdings

schrittweise vorwärts gerechnet. Auf diese Weise wurden 4 der 9 Wellenlängen, die keinen Beitrag für die Regression liefern, eliminiert.

In Tabelle 11 sind die verwendeten Wellenlängen für die durchgeführten Regressionen aufgelistet.

*Tabelle 11: Wellenlängen, die für die Regressionen als Prädiktorvariablen verwendet wurden*

ELR	MLR	PMR
Wellenlängen [nm]		
232,37	255,15	255,15
256,07	232,37	232,37
	237,03	237,03
	255,61	255,61
	244,93	244,93
		234,70
		243,07
		244,47
		254,68

Die angegebenen Schätzfehler der mit der PMR durchgeführten Kalibrierung und Validierung sind relative Werte (in %), die mit folgender Formel ermittelt wurden:

$$\left(1 - \left(\frac{\text{BeobachteterWert}}{\text{Prognosewert}}\right)\right) * 100$$

### 3.5.3 Ergebnisse

Im Folgenden sind die Ergebnisse des ersten Versuchs zur Anwendung des NITROM im Freiland dargestellt.

Da es, wie oben erwähnt, bei verschiedenen Saugkerzen zu Ausfällen kam und dadurch zum Teil große Datenlücken entstanden sind, werden hier nur Daten dargestellt, die ein gewisse Konsistenz aufweisen. Im Wesentlichen sind dies Daten von SK1 und SK2 (ungedüngter und gedüngter Plot im Gewächshaus) und SK1SB und SK2SB (ungedüngter und gedüngter Plot außerhalb des Gewächshauses).

## SK1

In Abbildung 29 sind die Counts der Messungen an SK1 vom 31.12. bei 232 nm zeitlich hoch aufgelöst dargestellt ( $n = 37$ ).

Das Messsignal an diesem Tag schwankte zwischen 31.000 Counts am Morgen (erste Messung) und 26.000 Counts am Abend (letzte Messung). Es konnte eine deutliche Abnahme der Counts im Verlauf des Tages mit einem leichten Anstieg gegen Abend beobachtet werden. Auch Messungen in kurzen Abständen zeigen Unterschiede von ca. 600 Counts, was in Abbildung 30, einem Ausschnitt von 14:00 – 17:00 Uhr dieser Tagesmessung, dargestellt ist.

Die experimentell ermittelte Durchflussmenge, welche abhängig ist von den in Kapitel 3.5.2 genannten Faktoren, betrug 4 ml pro Stunde. Bei einem Hohlraumvolumen der Messzelle von 2 ml konnte demnach zweimal pro Stunde eine Messung in frischer Bodenlösung durchgeführt werden.

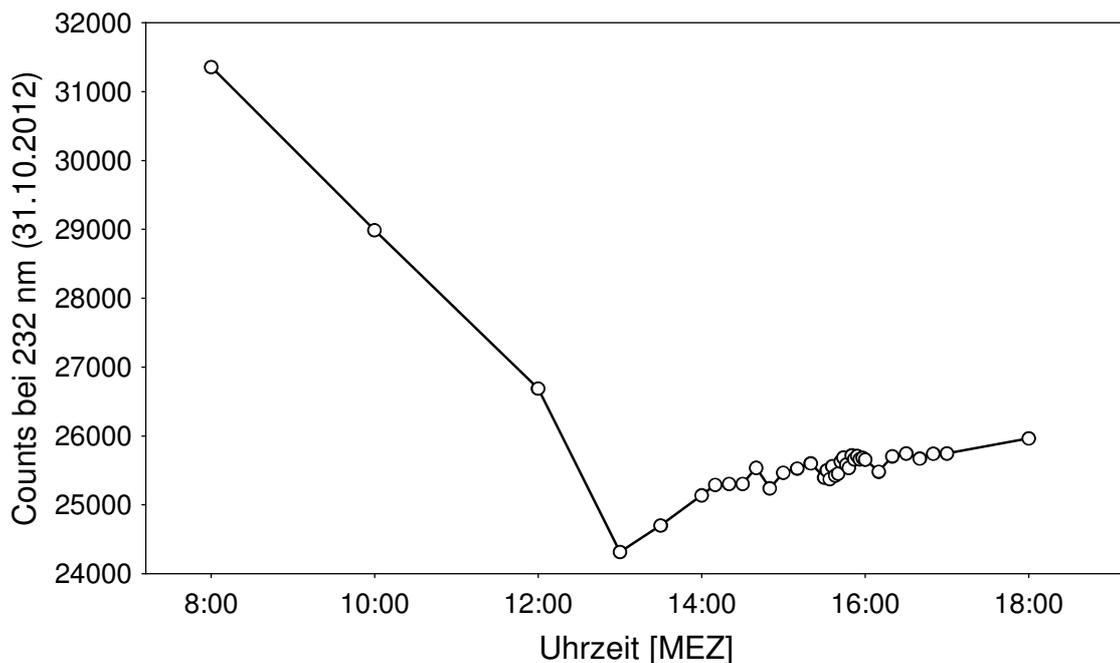


Abbildung 29: Spektralphotometrische Messungen am 31.10. in Zeitabständen von 2 Minuten – 2 Stunden an SK1 als DFM ( $n = 37$ )

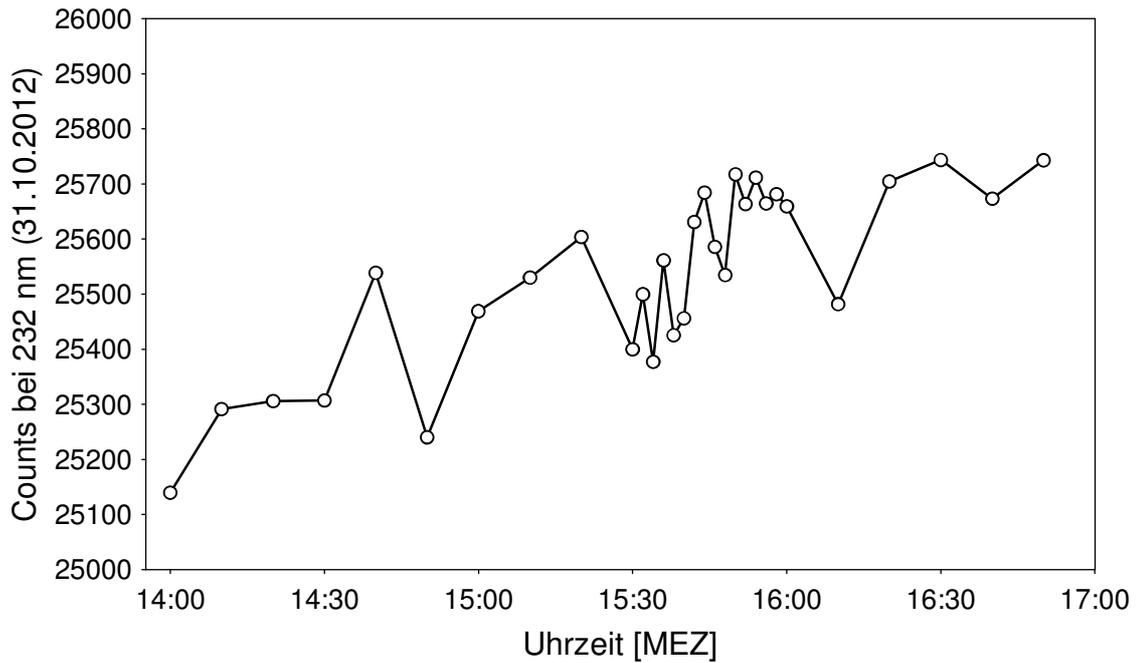


Abbildung 30: Ausschnitt von 14:00 – 17:00 Uhr der spektralphotometrischen Messungen vom 31.10. an SK1

Die Temperatur, die an diesem Tag zu 11 Messzeitpunkten im Gewächshaus dokumentiert wurde, ist in Abbildung 31 dargestellt. Sie steigt am Vormittag von 3°C auf 22°C (12:00 Uhr) und fällt dann bis zum Abend (18:00 Uhr) langsam wieder auf 4°C ab (Daten aller Messungen vom 31.10. im Anhang 2).

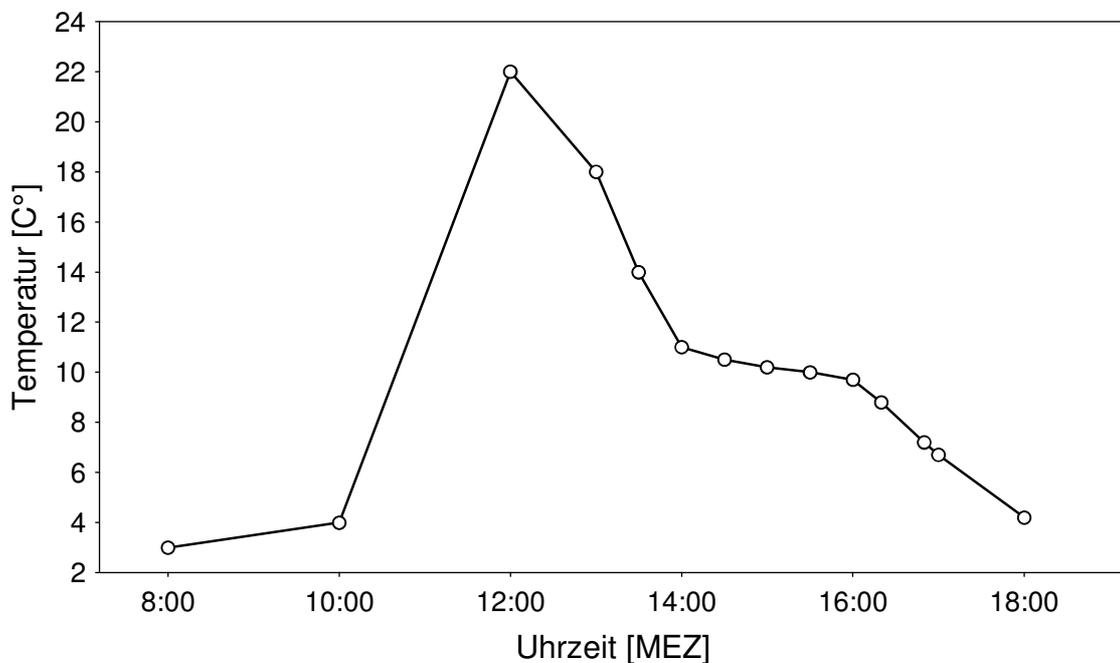


Abbildung 31: Temperaturverlauf im Gewächshaus am 31.10., dokumentiert zu 11 Messzeitpunkten der spektralphotometrischen Messungen

Abbildung 32 zeigt den Vergleich der beiden Messarten DFM und ZIM anhand der Daten von SK1 für einen Zeitraum von 6 Wochen ( $n = 26$ ). Dargestellt sind die Counts bei 232 nm (Daten im Anhang 3). Die DFM-Werte sind Mittelwerte aus einer aktuellen und einer jeweils vorangegangenen Messung. Die ZIM-Werte sind in der Lösung gemessen, die in diesem Zeitraum gesammelt wurde (zwischen zwei DFM-Messungen). Da, wie oben dargestellt, Referenzwerte nur bei der ZIM erhoben werden können, beschränkt sich der Vergleich der beiden Messarten auf ein Vergleich der gemessenen Counts.

Die Kurven weisen einige Schnittpunkte auf und zeigen generell einen sehr ähnlichen Verlauf mit einem Peak in der Mitte des Messzeitraumes.

Ein t-Test für unabhängige Stichproben ergab keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Kurven DFM und ZIM ( $p > 0,05$ ).

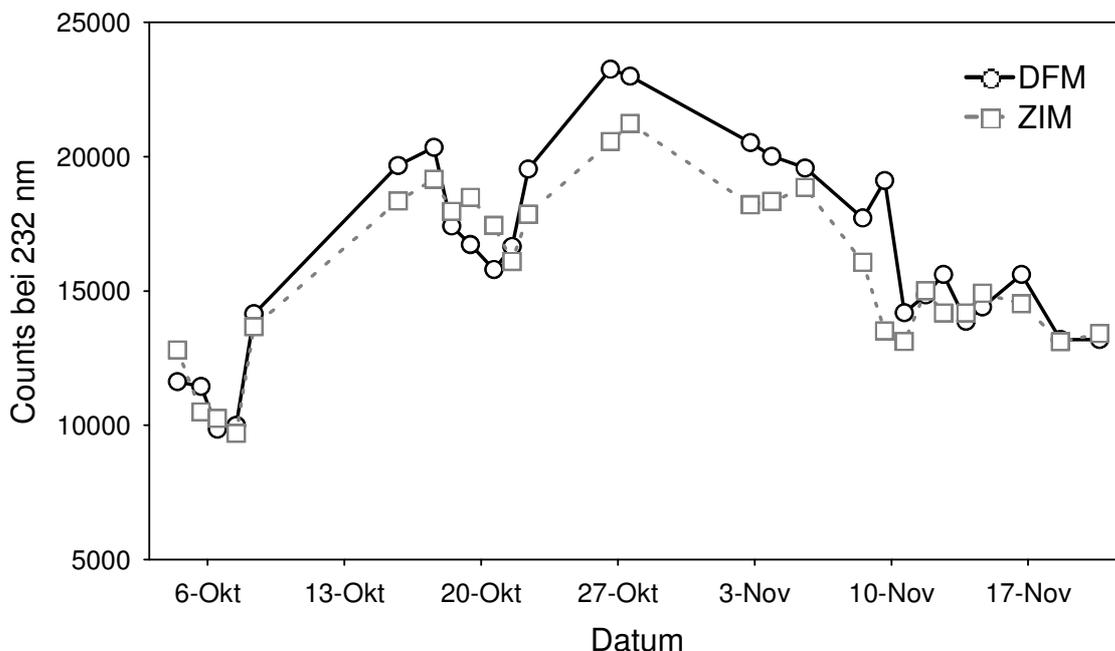


Abbildung 32: Vergleich der beiden Messarten DFM und ZIM anhand der Daten von SK1 ( $n = 26$ ). Die DFM-Werte sind Mittelwerte aus einer aktuellen und einer jeweils vorangegangenen DFM

Die Referenzwerte von DOC und Nitrat jeweils mit der zugehörigen spektralphotometrischen ZIM von SK1 für den Zeitraum 02.10.–02.12. sind in Abbildung 33 dargestellt ( $n = 43$ , jeweils). Die DOC-Konzentrationen bewegen sich zwischen 30 und 70 mg L<sup>-1</sup>. Die Nitratkonzentrationen zeigen Werte von 15 – 225 mg L<sup>-1</sup>, wobei die Werte im Zeitverlauf tendenziell ansteigen, während bei den DOC-Konzentrationen kein Trend sichtbar ist. Die Intensität des spektralphotometrischen Messsignals (Counts) steigt in den ersten 4 Wochen tendenziell an, erreicht am

30.10. einen Peak bei 25.000 Counts und fällt dann bis zum Ende der Messungen wieder tendenziell ab (Daten im Anhang 4).

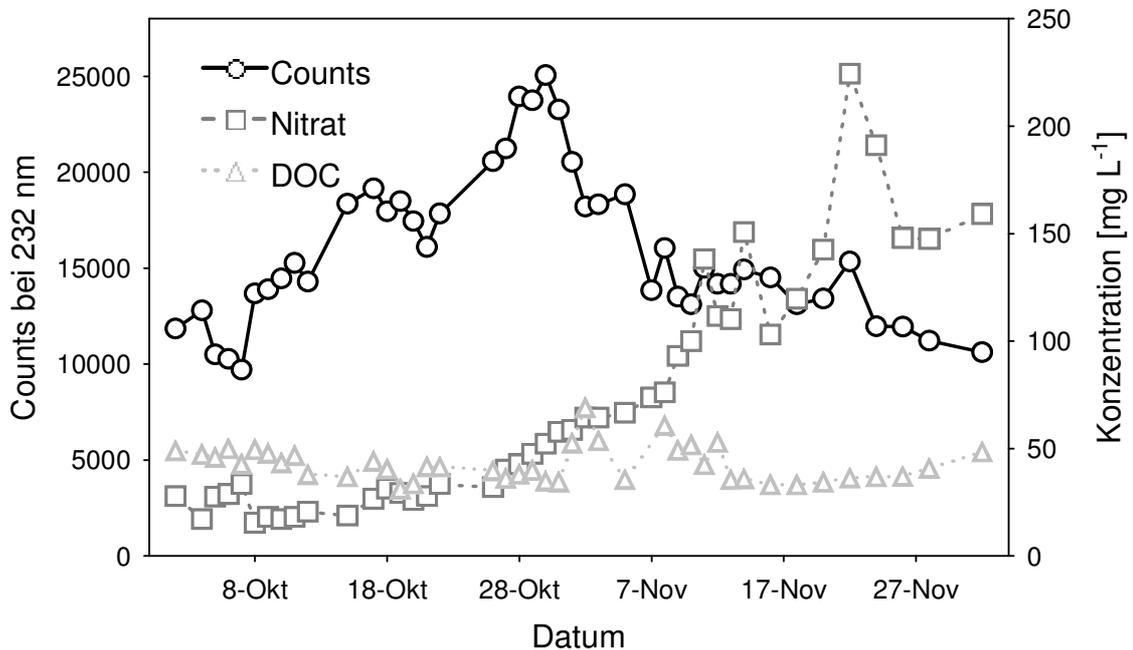


Abbildung 33: ZIM (Counts) mit den zugehörigen Nitrat- und DOC-Referenzwerten von SK1 (ungedüngter Plot) im Zeitverlauf (02.10. – 04.12.). Die Punkte stellen die einzelnen Messungen dar ( $n = 43$ , jeweils)

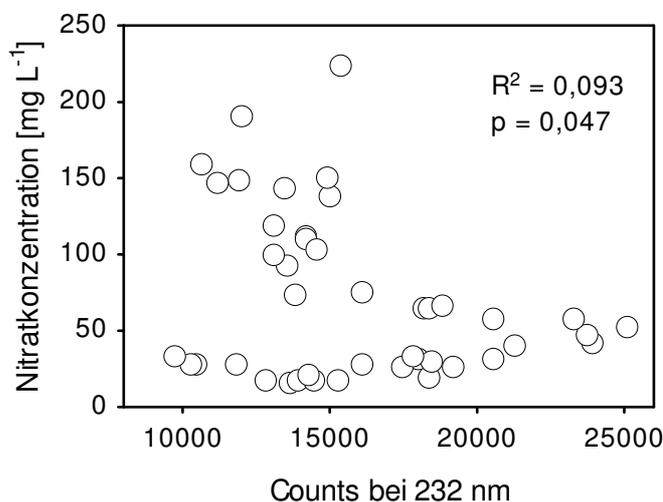


Abbildung 34: Plot der Nitratkonzentration gegen die gemessenen Counts bei 232 nm von SK1 ( $n = 43$ )

Abbildung 34 zeigt den Scatterplot der Nitratkonzentration gegen die gemessenen Counts bei 232 nm ( $n = 43$ ). Eine Anpassung einer ELR ist signifikant ( $p = 0,047$ ), erklärt jedoch nur 9 % der Varianz der Daten ( $R^2 = 0,093$ ).

Abbildung 35 zeigt den Scatterplot der DOC-Konzentration gegen die gemessenen Counts bei 256 nm ( $n = 41$ ). Eine Anpassung einer ELR ist nicht signifikant ( $p = 0,223$ ).

Es werden 4 % der Varianz der Daten durch die Regression erklärt ( $R^2 = 0,037$ ).

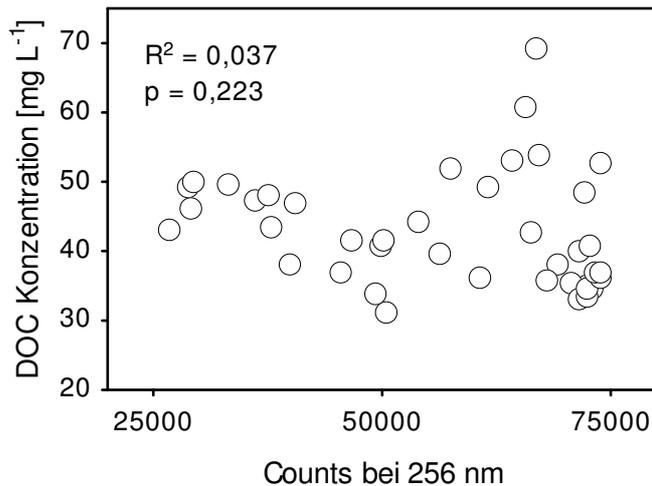


Abbildung 35: Plot der DOC-Konzentration gegen die gemessenen Counts bei 256 nm von SK1 ( $n = 41$ )

Die MLR ( $n = 43$ ) mit den Wellenlängen, die in Tabelle 11 aufgelistet sind als Prädiktorvariablen zur Prognose der Nitratkonzentration ergibt ein multiples  $R^2$  von 0,948 (Abbildung 36). Die Regression ist höchst signifikant ( $p < 0,001$ ).

Mit der in dieser Regression ermittelten Konstanten sowie den Koeffizienten für die einzelnen Wellenlängen ließ sich die

Nitratkonzentration mit einem mittleren relativen Fehler von 19,3 % schätzen.

Dieselbe Regression unter Ausschluss von 15 Werten zur Validierung der Kalibrierung ergibt einen mittleren relativen Fehler der Kalibrierung von 17,5 %. Der mittlere relative Fehler der Validierung beträgt 31 %.

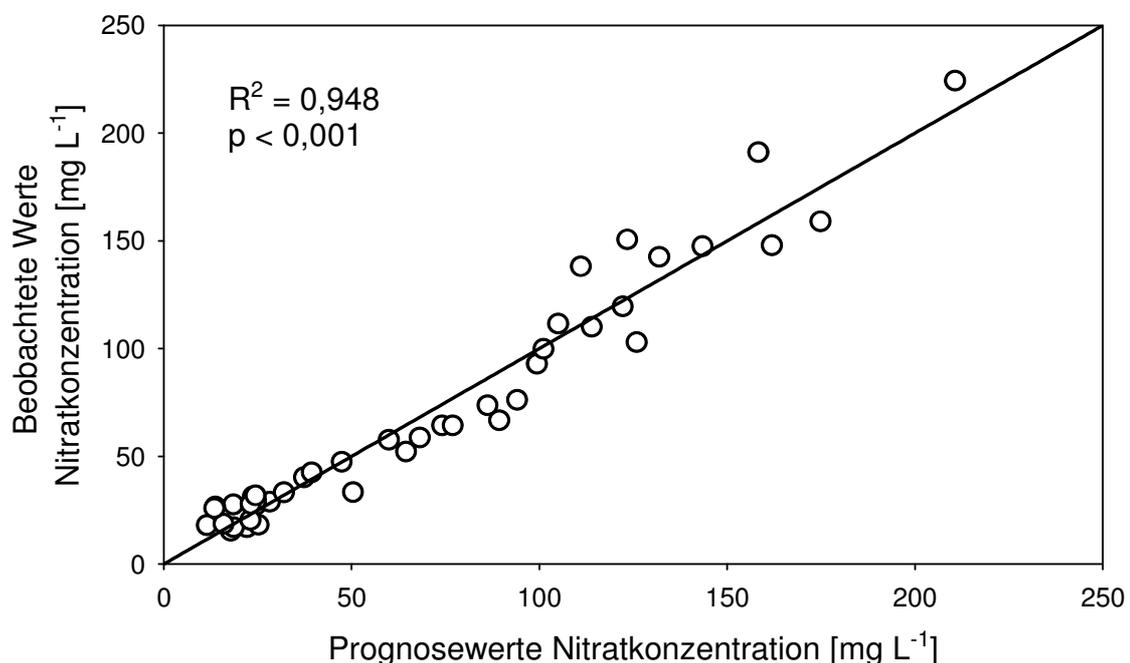


Abbildung 36: Multiple Lineare Regression: Plot der Prognosewerte gegen beobachtete Werte der Nitratkonzentration mit den Daten von SK1 des Gewächshausversuchs I ( $n = 43$ )

Der Messwert vom 20.10. wird hier jedoch mit einem relativen Fehler von 177,5 % geschätzt. Damit liegt der geschätzte Wert von 9,4 mg L<sup>-1</sup> 16,6 mg L<sup>-1</sup> unter dem gemessenen Wert von 26,0 mg L<sup>-1</sup>. Wird dieser Wert bei der Berechnung des

Fehlers ausgeschlossen, so beträgt der mittlere Schätzfehler der Validierung noch 20,5 %.

Die PMR zweiten Grades an den Daten von SK1 ergibt ein multiples  $R^2$  von 0,963. Die Regression ist höchst signifikant ( $p < 0,001$ ). Abbildung 37 zeigt den entsprechenden Datenplot beobachtete gegen prognostizierte Werte der Nitratkonzentration. Die Wellenlängen, die als Prädiktorvariablen verwendet wurden, sind in Tabelle 11 aufgelistet.

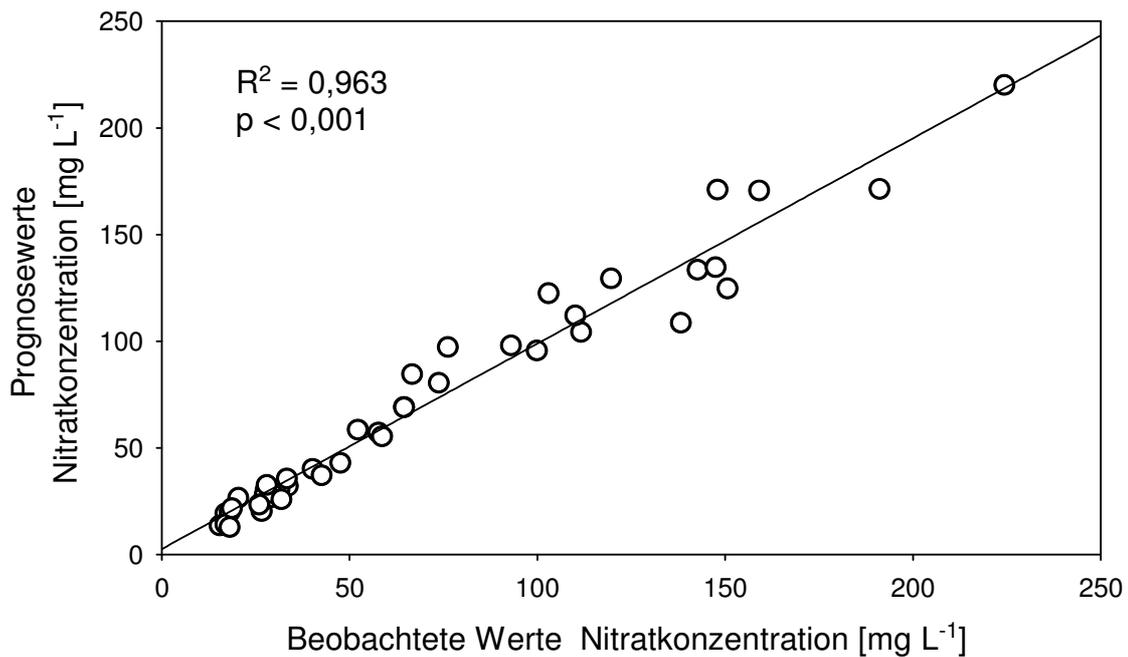


Abbildung 37: Polynomiale Multiple Regression: Plot der Prognosewerte gegen beobachtete Werte der Nitratkonzentration mit den Daten von SK1 des Gewächshausversuchs I ( $n = 43$ )

Mit der in dieser Regression ermittelten Konstanten sowie den Koeffizienten für die einzelnen Wellenlängen ließ sich die Nitratkonzentration mit einem mittleren Fehler von 11,4 % schätzen. Abbildung 38 zeigt die beobachteten Werte und die Prognosewerte dieser Schätzung noch einmal im Zeitverlauf des gesamten Messzeitraums.

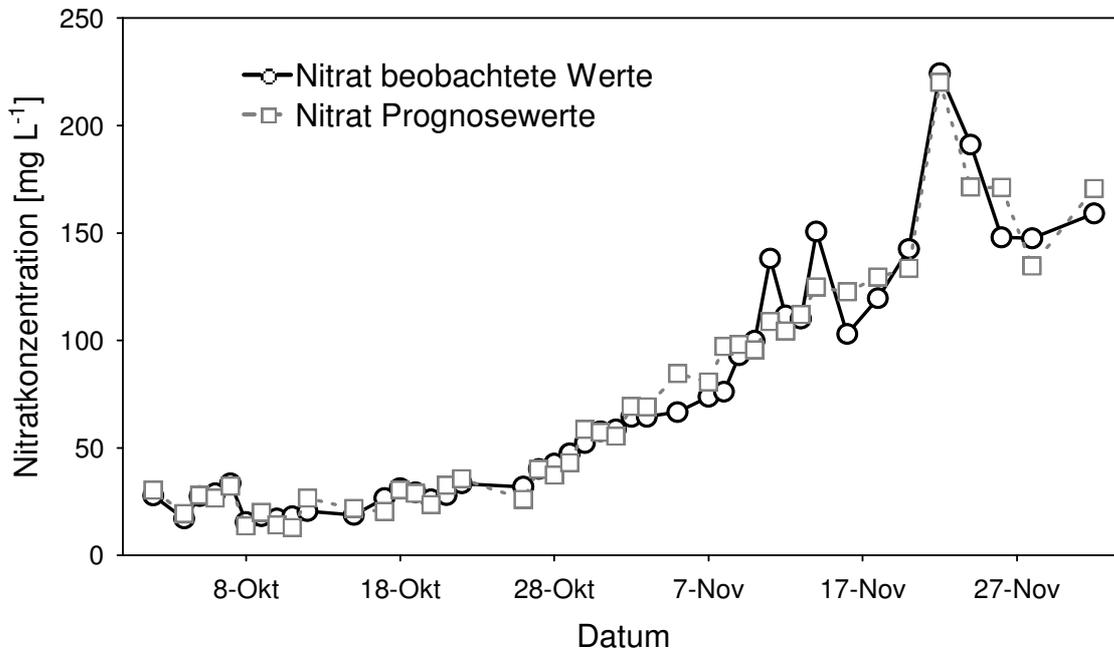


Abbildung 38: Polynomiale Multiple Regression: beobachtete Werte und Prognosewerte für SK1 im Zeitverlauf des Messzeitraums ( $n = 43$ )

Die Kalibrierung anhand dieser Regression unter Ausschluss derselben 15 Werte wie bei der MLR, ergibt einen mittleren relativen Schätzfehler von 14,8 %. Die Validierung dieser Kalibrierung anhand dieser 15 ausgeschlossenen Werte zeigt einen mittleren relativen Schätzfehler von 25,6 %. Der Messwert vom 08.10. wird hier mit einem relativen Fehler von 147 % geschätzt. Damit liegt der geschätzte Wert von  $6,2 \text{ mg L}^{-1}$   $9,2 \text{ mg L}^{-1}$  unter dem tatsächlichen Messwert von  $15,5 \text{ mg L}^{-1}$ . Wird dieser Wert bei dem Mittelwert des relativen Schätzfehlers ausgeschlossen, beträgt der mittlere relative Schätzfehler der restlichen 14 Prognosewerte 16,9 %.

Die beobachteten Werte und die Prognosewerte der Validierung der MLR sowie der PMR mit zugehörigem relativem Schätzfehler sind in Tabelle 12 dargestellt.

Alle Daten der MLR und PMR an SK1 (Wellenlängen, Koeffizienten, Counts, Referenzwerte, Schätzfehler) können im Anhang 1.6 und 1.7 eingesehen werden.

Tabelle 12: Beobachtete Werte und Prognosewerte der Validierung für die Kalibrierung an den Daten von SK1 aus dem Gewächshausversuch I anhand einer Polynomialen Multiplen Regression und einer Multiplen Linearen Regression

Datum	Beobachteter Wert Nitratkonzentration [mg L <sup>-1</sup> ]	Prognosewert Nitratkonzentration [mg L <sup>-1</sup> ]		Relativer Schätzfehler [%]	
		PMR	MLR	PMR	MLR
08.10.	15,46	6,26	23,20	147	33,4
11.10.	18,07	15,82	11,31	14,2	59,8
18.10.	31,32	28,19	24,69	11,1	26,8
20.10.	25,96	13,67	9,35	89,9	177,5
21.10.	27,99	23,28	19,49	20,3	43,6
22.10.	33,36	32,35	35,53	3,1	6,1
28.10.	42,62	45,38	41,34	6,1	3,1
31.10.	57,68	58,6	54,61	1,6	5,6
05.11.	66,67	100,48	90,10	33,7	26
07.11.	73,76	81,09	96,88	9	23,9
12.11.	111,64	106,39	111,51	4,9	0,1
16.11.	102,99	134,48	130,64	23,4	21,2
22.11.	224,38	228,16	189,35	1,7	18,5
28.11.	147,52	146,06	157,05	1	6,1
02.12.	159,04	191,93	182,07	17,1	12,7

## SK2

Ergebnisse einer Saugkerze des gedüngten Plots im Gewächshaus (SK2) sind in den folgenden Abbildungen dargestellt. Abbildung 39 zeigt die Messungen an SK2 des gedüngten Plots im Gewächshaus vom 18.10. – 02.12. Dargestellt sind die gemessenen Counts der ZIM bei 232 nm sowie die Nitrat- und DOC-Referenzwerte aus den Laborreferenzmessungen im Zeitverlauf (n = 32, jeweils).

Die Intensität des Messsignals bewegt sich zwischen 7.800 und 18.600 Counts. Die Nitratkonzentrationen auf diesem Plot zeigen Werte von 150 – 460 mg L<sup>-1</sup>, die DOC-Konzentrationen von 7 – 47 mg L<sup>-1</sup>. Während das spektralphotometrische Messsignal im zeitverlauf tendenziell ansteigt, zeigt sich bei der Nitrat- und DOC-Konzentration kein Trend (Daten im Anhang 5).

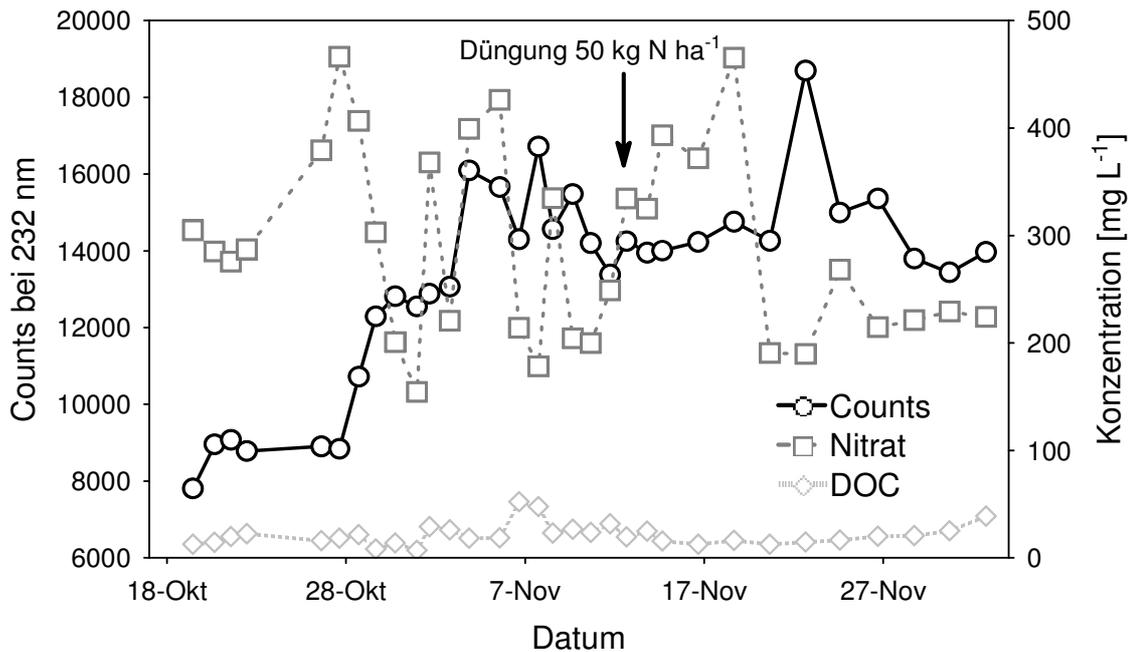


Abbildung 39: ZIM (Counts) mit den zugehörigen Nitrat- und DOC-Referenzwerten von SK2 (gedüngter Plot) im Zeitverlauf (18.10. – 02.12.) Integrationszeit: 700 ms,  $n = 32$ , jeweils

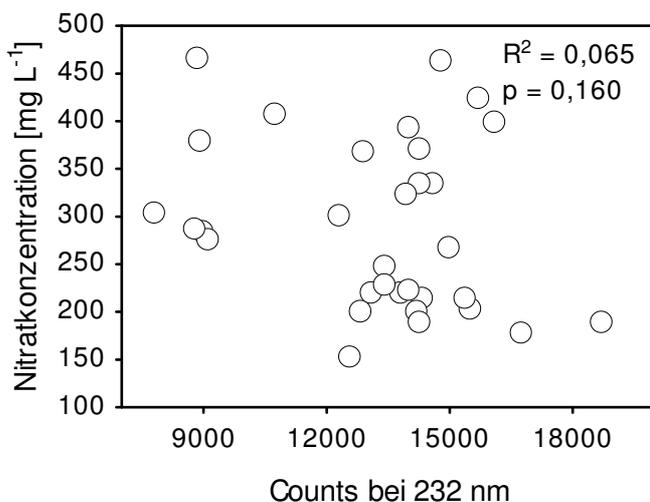


Abbildung 40: Plot der Nitratkonzentration gegen die gemessenen Counts bei 232 nm von SK2. Integrationszeit 700 ms

Abbildung 40 zeigt den Scatterplot der Nitratkonzentration gegen die Counts bei 232 nm der Daten von SK2. Eine Anpassung einer ELR dieser Daten ist nicht signifikant ( $p = 0,160$ ). Die Regression erklärt 6 % der Varianz der Daten ( $R^2 = 0,065$ ).

Abbildung 41 zeigt den Scatterplot der DOC-Konzentration gegen die Counts bei 256 nm der Daten von SK2. Eine Anpassung einer ELR dieser Daten ist ebenfalls nicht signifikant ( $p = 0,084$ ) und erklärt 10 % der Varianz der Daten ( $R^2 = 0,096$ ).

Diese spektralphotometrische Messung wurde mit einer Integrationszeit von 200 ms durchgeführt.

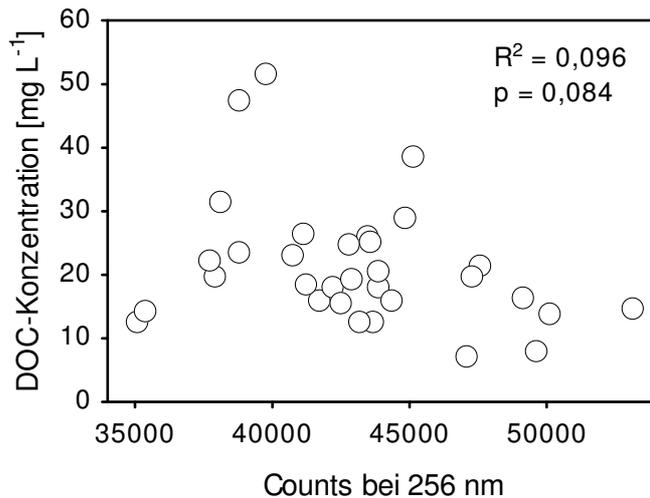


Abbildung 41: Plot der DOC-Konzentration gegen die gemessenen Counts bei 256 nm von SK2. Integrationszeit 200 ms

Eine MLR (hier nicht dargestellt) ( $n = 32$ ) mit den Wellenlängen 232 und 256 nm als Prädiktorvariablen ergibt für Nitrat ein ähnliches Ergebnis (multiples  $R^2 = 0,046$ ) wie die ELR in Abbildung 40. Im Gegensatz zu Nitrat ( $p = 0,501$ ) ist die MLR für DOC signifikant ( $p = 0,022$ ), und weist ein multiples  $R^2$  von 0,232 auf.

### SK1SB und SK2SB

Die Ergebnisse der am 31.10. außerhalb des Gewächshauses in einem Senf-Beet installierten Saugkerzen (SK1SB, SK2SB) zeigen ein ähnliches Muster wie die oben dargestellten Ergebnisse der Messungen im Gewächshaus. Abbildung 42 und Abbildung 43 zeigen die an SK1SB und SK2SB durchgeführten spektralphotometrischen Messungen mit dem Spektrometer „JAZ“ bei 232 nm (Integrationszeit 200 ms) sowie die zugehörigen Nitrat- und DOC-Referenzwerte im Zeitverlauf vom 05.11. – 06.12. ( $n = 21$ , jeweils). Die Intensität des Spektrometersignals bewegt sich bei SK1SB zwischen 41.000 und 73.000 Counts. Die Nitratkonzentrationen zeigen Werte von 7 – 26 mg L<sup>-1</sup> und die DOC-Konzentrationen von 14 – 116 mg L<sup>-1</sup>. Bei SK2SB bewegt sich die Intensität des Spektrometersignals zwischen 1700 und 23.600 Counts. Die Nitratkonzentrationen zeigen Werte von 8 – 870 mg L<sup>-1</sup> und die DOC-Konzentrationen von 8 – 27 mg L<sup>-1</sup> (Daten im Anhang 6).

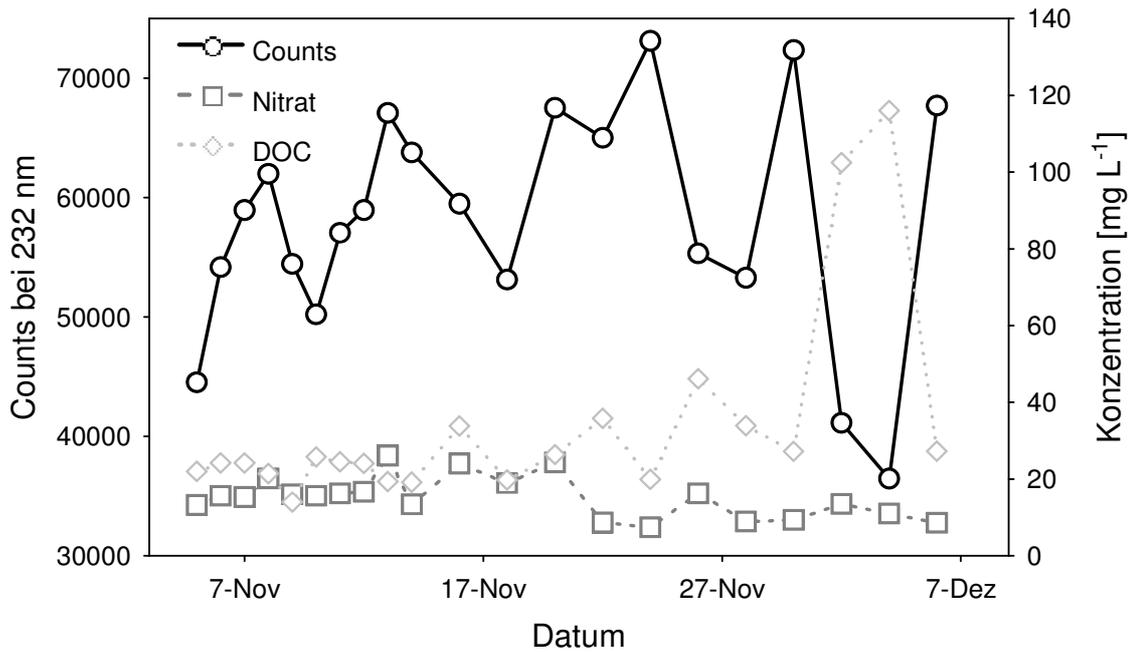


Abbildung 42: Counts bei 232 nm der ZIM mit den zugehörigen Nitrat- und DOC-Referenzwerten von SK1SB (ungedüngter Plot außerhalb des Gewächshauses, n = 21, jeweils) im Zeitverlauf (05.11. – 06.12.). Integrationszeit: 200 ms

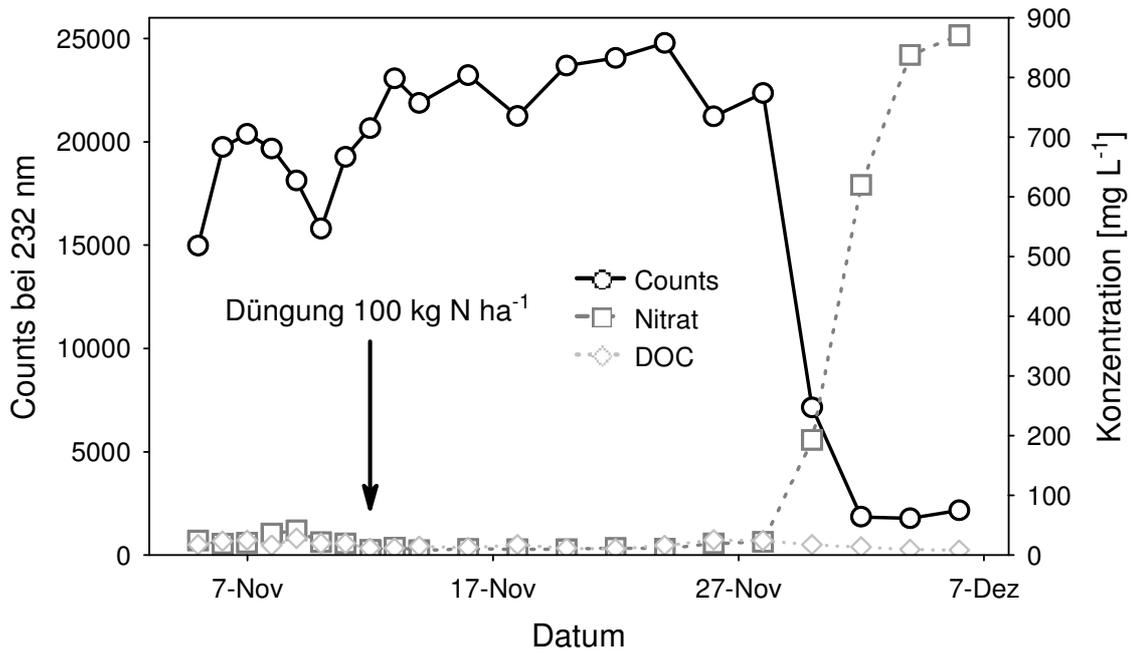


Abbildung 43: Counts bei 232 nm der ZIM mit den zugehörigen Nitrat- und DOC-Referenzwerten von SK2SB (gedüngter Plot außerhalb des Gewächshauses, n = 21, jeweils) im Zeitverlauf (05.11. – 06.12.). Integrationszeit: 200 ms

Die Ergebnisse ( $R^2$  und p-Wert) der ELR, die jeweils für SK1SB und SK2SB anhand der Wellenlängen 232 und 256 nm als Prädiktorvariablen und jeweils der Nitrat- und DOC-Konzentrationen als abhängige Variablen durchgeführt wurden, sind in Tabelle 13 aufgeführt. Eine MLR und PMR wurde mit diesen Daten nicht durchgeführt.

Tabelle 13:  $R^2$  und p-Werte der Einfachen Linearen Regressionen von SK1SB und SK2SB

	$R^2$	p
<b>SK1SB</b>		
Nitrat: 232 nm	0,002	0,85
DOC: 256 nm	0,000	0,94
<b>SK2SB</b>		
Nitrat: 232 nm	0,811	2,644E-08
DOC: 256 nm	0,228	0,02

### Temperatur im Gewächshaus

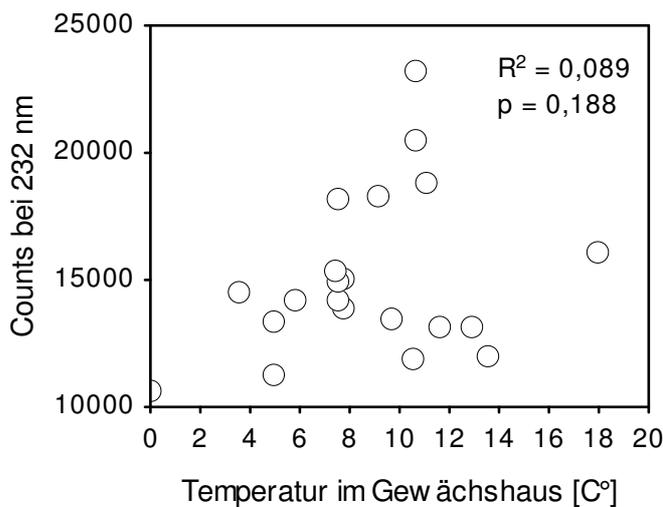


Abbildung 44: Plot der Temperaturdaten gegen die Counts bei 232 nm von SK1 ( $n = 23$ )

Die Temperatur im Gewächshaus, die ab 29.10. bis zum Ende des Versuchs bei jeder Messung dokumentiert wurde, zeigte Schwankungen von 0 – 18 C° (Daten im Anhang 7). Um eine eventuelle Temperatursensitivität der spektralphotometrischen Messungen zu identifizieren, wurden die Temperaturdaten gegen die Counts von SK1 und SK2 bei 232 und 256 nm geplottet.

Abbildung 44 zeigt den Plot Temperatur gegen Counts bei 232 nm von SK1 und Abbildung 45 zeigt den Plot Temperatur gegen Counts bei 256 nm von SK1.

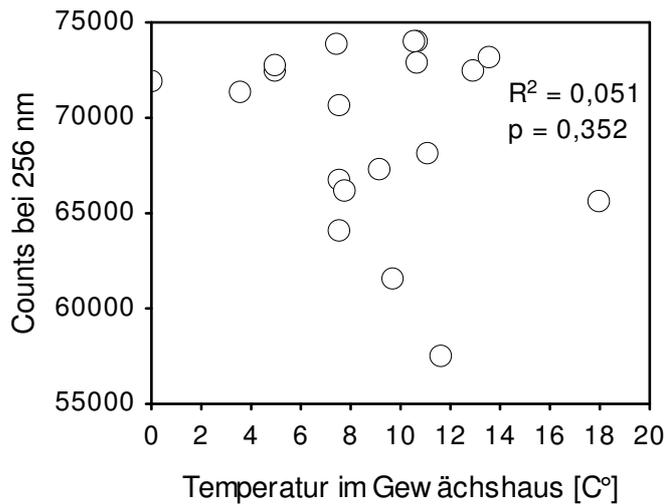


Abbildung 45: Plot der Temperaturdaten gegen die Counts bei 256 nm von SK1 ( $n = 23$ )

Eine jeweilige Anpassung einer ELR ist in beiden Fällen nicht signifikant ( $p = 0,188$  bzw.  $0,352$ ). Die Regression Temperatur gegen Counts bei 232 nm erklärt 8 % der Varianz der Daten ( $R^2 = 0,089$ ) und die Regression Temperatur gegen Counts bei 256 nm 5 % der Varianz der Daten ( $R^2 = 0,051$ ).

Ähnliche Ergebnisse ergeben die Plots der Temperatur im Gewächshaus gegen die Counts

bei 232 bzw. 256 nm für SK2 ( $R^2 = 0,027$  bzw.  $0,000$ ,  $p = 0,452$  bzw.  $0,987$ ).

### 3.5.4 Diskussion

#### Zeitlich hoch aufgelöste Nitratmessung

Die Ergebnisse der DFM von SK1 (Abbildung 29) zeigen, dass mit der Messkomponente des NITROM, wie sie zu diesem Zeitpunkt im Einsatz war, zeitlich hoch aufgelöste spektralphotometrische Messungen in frischer, aktueller Bodenlösung *in-situ* durchgeführt werden können.

Im Versuchszeitraum von acht Wochen konnten mit dieser Messtechnik mehrere Zeitreihen mit spektralphotometrischen Messdaten erstellt werden. Die Zeitabstände zwischen den einzelnen Messungen ließen sich dabei beliebig variieren.

Wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben, dauert es jedoch je nach Hohlraumvolumen des Systems eine gewisse Zeit, bis sich die Bodenlösung in der Messzelle vollständig aktualisiert hat. Mit den spektralphotometrischen Messungen vom 31.10. in zeitlichen Abständen von 2 oder 10 Minuten zwischen 14:00 und 17:00 Uhr (Abbildung 30) können daher keine Aussagen über sich eventuell schnell ändernde Nitratkonzentrationen gemacht werden. Sie dienten vielmehr dem Nachweis, dass diese Messungen in so kurzen Zeitabständen mit dem NITROM möglich sind. Die einzelnen Messpunkte zwischen 14:00 und 17:00 Uhr zeigen dennoch einen leichten Aufwärtstrend, welcher nicht nur auf Messungenauigkeiten zurückzuführen ist. Eine steigende Anzahl an Counts ist ein Zeichen für eine sinkende Nitratkonzentration. Wird die Temperaturkurve für diesen Tag in die Diskussion miteinbezogen und über

die Messkurve gelegt (Abbildung 46), ist ein deutlich gegenläufiger Effekt zu erkennen.

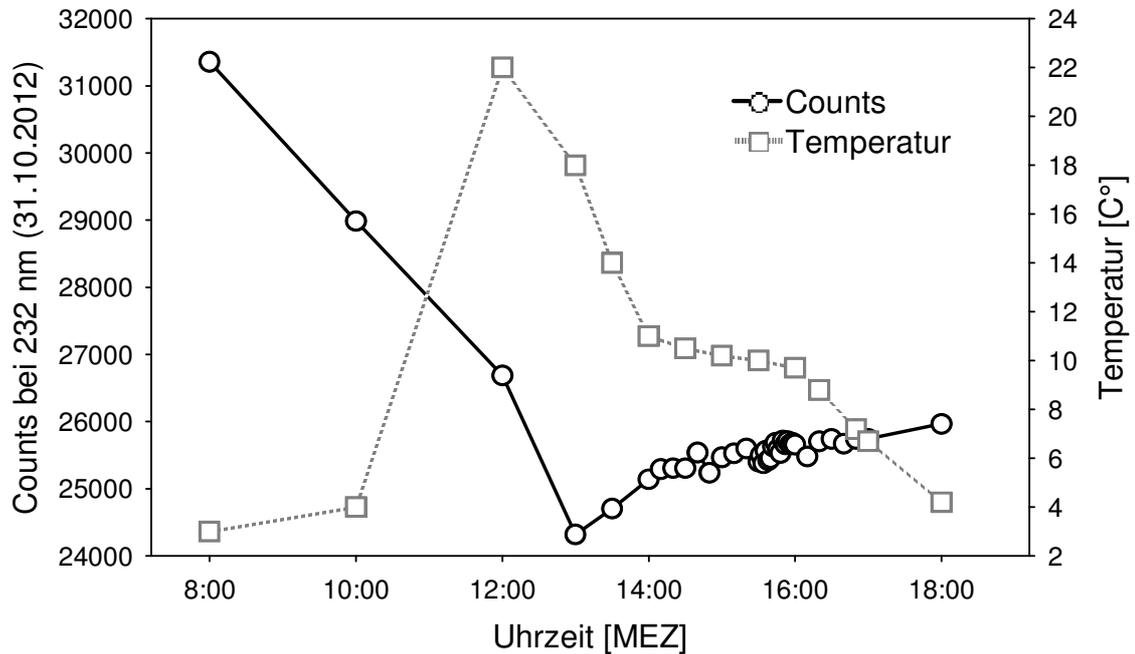


Abbildung 46: Messkurve (Counts) und Temperaturkurve der Messungen vom 31.10.

Mit steigender Temperatur im Gewächshaus sinken die Counts der spektralphotometrischen Messung, was ein Indiz für eine ansteigende Nitratkonzentration im Boden ist. Einen Zusammenhang zwischen der Nitratkonzentration im Boden und der Temperatur finden auch Grundmann et al. (1995). Sie beobachten ein Temperaturoptimum für die Nitrifikation bei 20 – 25 C°. Blume et al. (2010) geben die optimale Temperatur für die Nitrifikation zwischen 25 und 35 C° an. Auch Macduff & White (1985) stellen steigende Nitratkonzentrationen im Boden bei steigenden Temperaturen fest.

Die Korrelation zwischen den beiden Kurven in Abbildung 46 ist jedoch sehr schwach ( $R^2 = 0,259$ ). Nach Blume et al. (2010) kann die Erwärmung des Bodens in 10 – 15 cm Tiefe jedoch um bis zu zwei Stunden versetzt erfolgen.

Wird die im Gewächshaus gemessene Temperatur um zwei Stunden nach hinten versetzt und gegen die zu dieser Uhrzeit gemessenen Counts geplottet, liegt das Signifikanzniveau der Regression bei 0,2 % ( $R^2 = 0,824$ ). Im Vergleich dazu zeigt die Regression der nicht um zwei Stunden verschobenen Temperatur mit den zur entsprechenden Uhrzeit gemessenen Counts ein Signifikanzniveau von 27 % ( $R^2 = 0,197$ ).

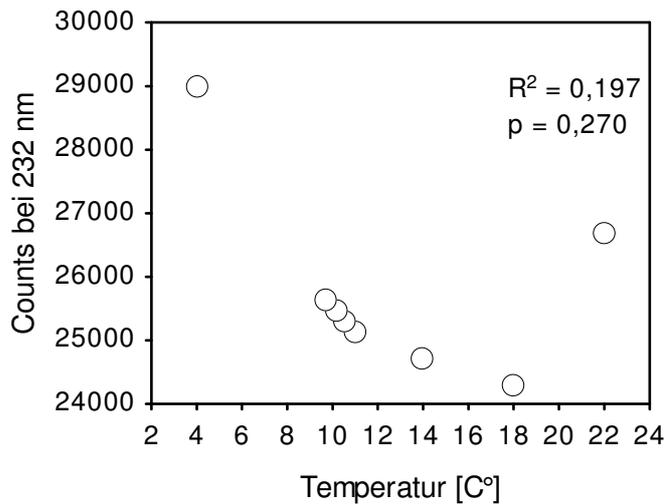


Abbildung 47: Plot der Counts bei 232 nm gegen die zur selben Uhrzeit gemessene Temperatur

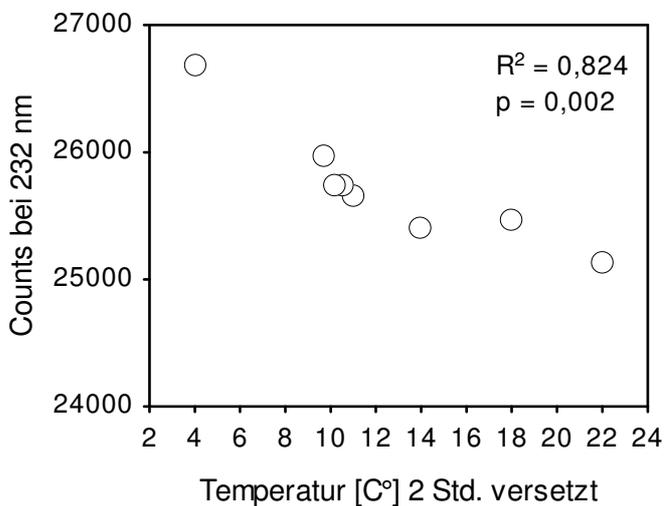


Abbildung 48: Plot der Counts bei 232 nm gegen die um zwei Stunden nach hinten versetzte Temperatur

Abbildung 47 zeigt den zuletzt genannten Plot der Counts bei 232 nm gegen die zur selben Uhrzeit gemessene Temperatur. Abbildung 48 zeigt den Plot der Counts bei 232 nm gegen die um zwei Stunden nach hinten versetzte Temperatur.

Ein derartiger Zusammenhang zwischen Temperatur im Gewächshaus und Nitratkonzentration konnte jedoch für die Messungen an den einzelnen Tagen über den gesamten Versuchszeitraum nicht gefunden werden.

### Vergleich DFM-ZIM

Der Vergleich DFM-ZIM (Abbildung 32), der an den spektralphotometrischen Daten von SK1 durchgeführt wurde, zeigt, dass zumindest innerhalb von 24 Stunden kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden

Messarten besteht. Das heißt, die Bodenlösungszusammensetzung hat sich innerhalb von 24 Stunden nicht wesentlich geändert. Unter diesen Umständen ist ein manueller Betrieb des Messsystems möglich, bei dem pro Tag mit einem Spektrometer beliebig viele Messstellen (Saugkerzen) beprobt werden können. Hier müssen jedoch auch die äußeren Bedingungen beachtet werden, die Einfluss auf im Feld gesammelte und gelagerte Bodenlösung nehmen können. Maßgeblich sind dies die Temperatur und die Sonneneinstrahlung. Des Weiteren kann die Art der verwendeten Saugkerze eine Rolle spielen. Die in diesem Versuch verwendeten Saugkerzen sind mit einem  $0,45 \mu\text{m}$  Filter versehen, so dass die gesammelte Bodenlösung weitgehend steril ist. Kommen mit der Bodenlösung jedoch auch

Bakterien in die Sammelflasche, kann hier bereits ein Nitratabbau stattfinden. Wie oben diskutiert, steigt dieser dann mit zunehmender Temperatur an. Um den Temperatureffekt möglichst gering zu halten, kann die Sammelflasche im Boden eingegraben werden. Um sie vor Sonneneinstrahlung zu schützen, kann sie außerdem mit Alufolie umwickelt werden.

### **Detektion unterschiedlicher Nitratkonzentrationen**

Weitere Ergebnisse dieses Versuchs zeigen, dass die Detektion unterschiedlicher Nitratkonzentrationen mit diesem Messsystem im Feld möglich ist. Bei sinkender Intensität des spektralphotometrischen Signals (Counts) wird in den entsprechenden Proben meist ein Anstieg der Nitratkonzentrationen beobachtet. Besonders gut zu erkennen ist dieser Effekt gegen Ende der Messperiode an SK2SB (Abbildung 43). Durch die Düngung auf diesem Plot ist zwei Wochen später ein starker Anstieg der Nitratkonzentration, von 20 auf 870 mg L<sup>-1</sup>, verbunden mit einem starken Abfall der Intensität des spektralphotometrischen Messsignals von 22.000 auf 1.700 Counts zu beobachten. Auch in der zweiten Hälfte des Messzeitraums von SK1 ist ein Anstieg der Nitratkonzentration, von 50 auf 160 mg L<sup>-1</sup>, verbunden mit einem Abfall der Intensität des spektralphotometrischen Messsignals von 25.000 auf 10.000 Counts zu beobachten (Abbildung 33). Die DOC-Konzentrationen bleiben in beiden Fällen auf einem niedrigen Niveau. Wie in Abbildung 42 zu sehen ist, können steigende DOC-Konzentration ebenfalls einen Abfall des Messsignals bewirken. Da Teile des DOC bei den Wellenlängen für die UV-Nitratmessung stark absorbieren, können in so einem Fall Veränderungen der Nitratkonzentration durch das DOC-Signal teilweise überlagert werden (siehe Kapitel 3.3).

Wie in Kapitel 3.4 dargestellt, lässt sich diese Überlagerung bzw. Interferenz von DOC jedoch nicht rechnerisch über eine einzelne Referenzwellenlänge eliminieren, wie erste Annahmen aus Laborvorversuchen zu dieser Arbeit von Mayer (2012) vermuten lassen und auch andere Autoren vorschlagen (z.B. Armstrong, 1963; Gross et al., 1999; Edwards et al., 2001; Minero et al., 2007).

Die im Labor ermittelte lineare Beziehung zwischen Nitratkonzentration und Intensität des Spektrometersignals konnte für die Felddaten nicht gefunden werden. Auch für DOC ergab sich bei den Felddaten keine Linearität.

Durch die Signifikanz einzelner ELRs der Felddaten lässt sich ein Zusammenhang der spektralphotometrischen Messungen mit der Nitrat- oder DOC-Konzentration

nicht ganz ausschließen. Allerdings erklären diese Regressionen mit 0,04 – 10 % nur einen sehr geringen Teil der Varianz der Daten.

Die Annahme der DOC-Interferenzeliminierung anhand einer einzelnen Referenzwellenlänge setzt voraus, dass das Verhältnis der UV-absorbierenden DOC-Strukturkomponenten (DOC-Qualität) an einem Standort über längere Zeit nahezu konstant bleibt, wie in Kapitel 3.3 bereits ausführlich diskutiert. Anhand der Daten, die über einen Zeitraum von zwei Monaten in diesem Versuch direkt im Boden erhoben wurden, kann jedoch angenommen werden, dass sich die DOC-Qualität an einem Standort schon innerhalb dieses Zeitraums erheblich ändern kann. Die Absorption von DOC bei nur einer Referenzwellenlänge ist somit kein zuverlässiger Faktor zur Eliminierung dieser Interferenz bei der Quantifizierung von Nitrat.

Wie anhand der Daten von SK1 gezeigt werden konnte, ließ sich die Nitratkonzentration jedoch mit einer MLR und einer PMR gut schätzen. Die Anpassung der PMR zweiten Grades schätzt die Nitratkonzentrationen mit einem relativen Fehler von 11,4 % noch etwas genauer als die Anpassung der MLR mit einem relativen Fehler von 19,3 % (Abbildung 36 und Abbildung 37).

### **Betrachtung der Schätzfehler**

Die Betrachtung des absoluten Schätzfehlers der PMR zeigt eine mittlere Abweichung der geschätzten von den gemessenen Werten von 7,3 mg L<sup>-1</sup>. Die höchsten Abweichungen von 17 – 30 mg L<sup>-1</sup> liegen bei Konzentrationen über 80 mg L<sup>-1</sup>. Niedrigere Werte werden mit einem Fehler von 0 – 5 mg L<sup>-1</sup> geschätzt. Da bei niedrigen Konzentrationen schon geringe Abweichungen in der Schätzung zu sehr hohen relativen Fehlern führen, sollte für die Praxisvalidierung dieser Methode der absolute Schätzfehler ebenfalls betrachtet werden. Eine Abweichung der Schätzung von 20 mg L<sup>-1</sup>, z.B. von 190 auf 170 mg L<sup>-1</sup> führt zu einem relativen Schätzfehler von 11 %. Dem gegenüber führt eine Abweichung von 6 mg L<sup>-1</sup>, z.B. von 18 auf 12 mg L<sup>-1</sup> zu einem relativen Schätzfehler von 40 %. In der Praxis können jedoch die abweichenden 11 % schwerer wiegen als die 40 %. Je höher die gemessenen Werte sind, desto geringer wird der relative Schätzfehler bei immer größer werdender Differenz zwischen gemessenen und geschätzten Werten.

### 3.5.5 Schlussfolgerungen

Der Gewächshausversuch I hat gezeigt, dass der Aufbau der Messtechnik und der Messkette, von der Saugkerze bis zur spektralphotometrischen Messung in der Messzelle, für eine Anwendung im Feld sehr gut geeignet ist. Unter realen Anwendungsbedingungen ließen sich die einzelnen Messungen als ZIM oder als DFM sehr einfach durchführen. Die Erstellung von hoch aufgelösten Zeitreihen ist somit möglich.

Auch ein manueller Betrieb des Messsystems, bei dem Bodenlösung zuerst in Flaschen gesammelt wird und zu einem späteren Zeitpunkt mit dem Spektrometer gemessen wird, ist möglich. Allerdings muss bei solch einer Anwendung auf gewisse Faktoren (z.B. Art der Saugkerze, Temperatur) Rücksicht genommen werden.

Die Detektion unterschiedlicher Nitratkonzentrationen im Feld ist mit diesem Messsystem ebenfalls möglich. Auch lässt sich die Nitratkonzentration nach einer standortspezifischen Kalibrierung berechnen. Es können allerdings keine ELRs, wie sie in Laborversuchen erstellt werden konnten, zur Berechnung der Nitratkonzentration herangezogen werden. Unter der komplexen Interferenz von DOC werden mehrere Wellenlängen benötigt, um die Nitratkonzentration aus den spektralphotometrischen Daten zu berechnen. Von den drei Regressionstypen, die hier dafür verwendet wurden, eignete sich in diesem Versuch die PMR am besten.

## **3.6 Gefäßversuch zur Nitratdetektion und zum Einfluss von verschiedenen DOC-Qualitäten auf die UV-Nitratmessung**

### **3.6.1 Ziele**

Mit diesem Gefäßversuch sollte untersucht werden:

- die Nachweisbarkeit von Nitrat im UV-Bereich unter relevanten, realitätsnahen Randbedingungen (Heterogenität der Böden, DOC-Dynamik und Variation der Nitratgehalte anhand einer Düngesteigerung)
- die Auswirkung unterschiedlicher DOC-Qualitäten auf die UV-Nitratmessung
- die Eliminierung von DOC vor der spektralphotometrischen Messung durch verschiedene Adsorber
- ob eine Universalkalibrierung dieser Messmethode anhand einer PMR möglich ist

### **3.6.2 Material und Methoden**

Dieser Gefäßversuch wurde in zwei Phasen durchgeführt. In der ersten Phase, mit einem Messzeitraum von neun Wochen (28.02.2013 – 03.05.2013) wurden die Gefäße pflanzenlos gehalten und in einem abgedunkelten Raum bei 15°C aufgestellt.

In der zweiten Phase, mit einem Messzeitraum von sieben Wochen (22.07.2013 – 03.09.2013) wurde in die Gefäße Spinat gepflanzt und sie wurden im Freien unter einem Dach aufgestellt.

Die Versuche zur Eliminierung von DOC vor der Messung durch verschiedene Adsorber fanden ausschließlich in der zweiten Phase des Gefäßversuchs statt. Außerdem wurden hierfür nur drei der im Folgenden beschriebenen fünf Böden und Substrate verwendet.

#### **Erste Phase des Gefäßversuchs**

In der ersten Phase wurde der Gefäßversuch mit drei unterschiedlichen Böden und zwei unterschiedlichen gärtnerischen Substraten (torfhaltig und torffrei) in jeweils drei Wiederholungen durchgeführt (insgesamt 15 Gefäße). Die drei Wiederholungen sollten für eine boden- /substratbezogene Kalibrierung genug Referenzwerte liefern.

Damit eine möglichst hohe Bandbreite an DOC-Qualitäten erfasst werden konnte, wurden zwei Ackerböden, ein Grünlandboden und zwei handelsübliche Pflanzsubstrate für den Gartenbau unterschiedlicher Hersteller und Qualität

verwendet (Tabelle 14). Von den drei Böden wurde jeweils der Oberboden (5 – 25 cm) entnommen. Die Entnahme fand im Januar statt.

*Tabelle 14: Standort und Herkunft der Böden/Substrate, die für den Gefäßversuch verwendet wurden*

<b>Boden/Substrat</b>	<b>Herkunft</b>	<b>Standort</b>
Parabraunerde aus Lösslehm (Filderlehm, FL)	Versuchsstation für Gartenbau, Universität Hohenheim (Filderebene)	Acker, konventionell bewirtschaftet
Sandige Braunerde aus Buntsandstein (SB)	Nähe Bad Dürkheim (Pfälzer Wald)	Acker, biologisch-dynamisch bewirtschaftet
Humus-Braunerde (HB)	Versuchsstation Oberer Lindenhof, Universität Hohenheim, Schwäbische Alb	Grünland, ökologisch bewirtschaftet
Bio Universalerde (BU) (torffrei, organisch gedüngt)	Firma Ökohum	
Einheitserde Classic Typ 0 (EC) (torfhaltiges Substrat, ungedüngt)	Firma Einheitserde, Gebrüder Patzer	

Die Böden und Substrate wurden in Mitscherlichgefäßen mit einem Fassungsvermögen von 6,2 Liter eingefüllt (Durchmesser 20 cm, Höhe 21 cm), nachdem diese mit einer Kunststoffolie ausgekleidet wurden. Eventuelle Verunreinigungen der Bodenlösung durch Roststellen oder Lack sollten somit vermieden werden. Durch einen doppelten Boden kann bei diesen Gefäßen sichergestellt werden, dass keine stagnierenden und somit anaeroben Bedingungen im Gefäß auftreten. Vom Boden/Substrat nicht aufgenommenes Wasser kann in eine Auffangschale abfließen.

In die mit Boden und Substrat befüllten Gefäße wurde jeweils eine Saugkerze mit einem porösen Polyethylen-Stützkörper und einer Polyamid-Membran (Porenweite 0,45 µm, siehe Kapitel 3.5.2) eingebaut und ein Unterdruck von -400 – -500 mbar

angelegt. Die Gefäße wurden blockrandomisiert in einem dunklen Raum bei einer Temperatur von 15°C aufgestellt.

Nach zweiwöchiger Equilibrierung der Saugkerzen und Aufsättigung der Substrate auf Feldkapazität wurde mit der Probenahme und mit den Messungen begonnen. Um die Gewinnung von Bodenlösung sicher zu stellen, wurden nach jeder Probenahme 200 ml Wasser pro Gefäß nachgegossen. Nach etwa einer Stunde Wartezeit, in der sich das Wasser im Gefäß verteilen und überflüssiges abfließen konnte, wurde erneut Unterdruck angelegt.

Weitere zwei Wochen später wurde mit der Düngung begonnen. Insgesamt wurden auf vier Wochen verteilt umgerechnet 100 kg N ha<sup>-1</sup> aufgebracht: erste Woche 10 kg N ha<sup>-1</sup> (nach Messung Nr. 6), zweite Woche 20 kg N ha<sup>-1</sup> (nach Messung Nr. 9), dritte Woche 30 kg N ha<sup>-1</sup> (nach Messung Nr. 12), vierte Woche 40 kg N ha<sup>-1</sup> (nach Messung Nr. 15). Wie im letzten Versuch (Kapitel 3.5) wurde auch hier mit KAS gedüngt.

Die Probenahme erfolgte alle zwei bis drei Tage. Insgesamt wurden in der ersten Phase des Gefäßversuchs an 20 Terminen jeweils 15 Proben genommen.

Die gewonnenen Bodenlösungen wurden nach jeder Probenahme mit dem Spektrometer „JAZ“ gemessen. 165 der 300 mit dem Spektrometer gemessenen Proben wurden zusätzlich als Referenz für die Kalibrierung mit den Standardlabormethoden, die in Kapitel 3.5.2 beschrieben sind, auf ihre Nitrat- und DOC-Konzentrationen analysiert. Bei folgenden Probennummern wurden Referenzmessungen durchgeführt: 1, 2, 4, 5, 7, 9, 12, 14, 16, 18, 20.

Die Integrationszeit bei der spektralphotometrischen Messung der Bodenlösungen mit dem „JAZ“ wurde individuell an jeden Boden und jedes Substrat angepasst und wurde dann über den gesamten Messzeitraum jeweils konstant gehalten (Tabelle 15).

*Tabelle 15: Individuelle Integrationszeiten für die spektralphotometrischen Messungen der Böden und Substrate des Gefäßversuchs (erste Phase)*

<b>Boden/Substrat</b>	<b>Integrationszeit [ms]</b>
Parabraunerde (FL)	250
Sandige Braunerde (SB)	250
Humus-Braunerde (HB)	40
Bio-Universalerde (BU)	800
Einheitserde-Classic (EC)	300

## **Statistische Auswertung und Kalibrierung**

Die Auswertung der Daten für die Kalibrierung erfolgte anhand von PMRs zweiten Grades. Anhand der im Labor ermittelten Referenzwerte für Nitrat wurde für jeden Boden und jedes Substrat eine Kalibrierung erstellt. Dabei wurden die Referenzdaten aus allen drei Wiederholungen miteinbezogen ( $n = 33$ ). Bei jeder Kalibrierung wurden fünf dieser Referenzwerte ausgeschlossen. Diese dienten als Validierungspunkte der jeweiligen Kalibrierung. Alle fünf Kalibrierungen wurden mit denselben zehn Wellenlängen als Prädiktorvariablen durchgeführt: 232, 233, 235, 237, 243, 244, 248, 250, 253 und 254 nm. Diese Wellenlängen decken jeweils den Bereich für niedrige (230 – 240 nm) und hohe Nitratkonzentrationen (240 – 250 nm) sowie den Bereich der Referenzwellenlängen (250 – 260 nm) ab. Das Signifikanzniveau der PMRs wurde jeweils auf  $\alpha = 0,05$  festgelegt.

Die spektralphotometrischen Messwerte wurden alle anhand der zugehörigen Kalibrierung in Nitratkonzentrationen ( $\text{mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ ) umgerechnet. Zur Darstellung der gesamten Kalibrierreihe wurden jeweils die Daten der drei Wiederholungen zusammengeführt und aufsteigend sortiert.

Die relativen Schätzfehler der Kalibrierungen und Validierungen wurden mit der in Kapitel 3.5.2 eingeführten Formel berechnet.

Zusätzlich wurden die absoluten Schätzfehler berechnet.

### **Zweite Phase des Gefäßversuchs**

In der zweiten Phase des Gefäßversuchs wurden, wie oben bereits erwähnt, Untersuchungen zur Eliminierung von DOC vor der spektralphotometrischen Messung durch verschiedene Adsorber durchgeführt.

Dazu wurden drei der fünf Böden und Substrate ausgewählt: die Parabraunerde aus Lösslehm (FL), die sandige Braunerde aus Buntsandstein (SB) und das torffrei Substrat Bio-Universalerde der Firma Ökohum (BU), wieder jeweils in drei Wiederholungen. Um in Bezug auf die Nitrat- und DOC-Konzentration eine höhere Variabilität in die Mesosysteme zu bringen, wurde 4 Wochen vor dem zweiten Messzeitraum in den Gefäßen Spinat gesät, welcher nach Bedarf gegossen wurde.

Zu der bereits installierten Saugkerze wurde jeweils eine zweite Saugkerze in das Gefäß installiert. An diese zweite Saugkerze wurde an den Bodenlösung führenden Schlauch jeweils eine Vorsäule (VS) installiert. Die VS bestanden aus einem 20 cm langen PUR-Schlauch (Durchmesser innen/außen 8/12 mm), welcher mit neutralen Adsorbentien (Florisol) sowie sauren,  $\text{H}^+$ -belegten Kationenaustauschern befüllt wurde.

10 cm des Schlauchs wurden dabei mit Florisil und 10 cm mit Kationenaustauschern befüllt, getrennt durch eine PE-Fritte, wie sie für SPE-Säulen (engl.: Solid Phase Extraction, (Festphasenextraktion)) verwendet wird. Die VS wurden so angebracht, dass die Bodenlösung zuerst durch die Kationenaustauscher und anschließend durch das Florisil fließt.

Die Idee dabei war, dass die positiv geladenen und neutralen Bestandteile von DOC in dieser VS adsorbieren und so die Bodenlösung vor der spektralphotometrischen Messung zumindest teilweise bereinigt wird. Die Interferenz von DOC bei der UV-Nitratmessung sollte auf diese Weise abgeschwächt werden.

Die Probenahme in der zweiten Phase des Gefäßversuchs wurde eine Woche nach Anhängen der VS gestartet, um eventuell vorhandene Verunreinigungen der Adsorber zuerst auszuspülen. Sie erfolgte alle zwei bis vier Tage. Jede Probe wurde mit dem Spektrometer „JAZ“ gemessen sowie auch im Labor mit Referenzmethoden (siehe Kapitel 3.5.2) auf ihre DOC- und Nitratkonzentration analysiert. Die letzten beiden Messungen (Messung 11 und 12) wurden jeweils ohne VS durchgeführt um deren eventuellen Effekt auf die Nitrat- und DOC-Konzentrationen der Saugkerzenproben sichtbar zu machen.

Nach dem dritten Messtermin wurde eine Düngung vorgenommen, bei der 50 kg N ha<sup>-1</sup> (KAS) aufgetragen wurde.

Die Integrationszeit bei den spektralphotometrischen Messungen mit dem „JAZ“ wurde dieses Mal bei allen drei Varianten auf 200 ms eingestellt. Dadurch sind alle Ergebnisse miteinander vergleichbar und es konnte untersucht werden, ob eine einzige Kalibrierung für verschieden Standorte (Universalkalibrierung) möglich ist.

Vor und nach den ersten zehn (von 12) Messterminen der Saugkerzenproben mit dem Spektrometer „JAZ“ wurde eine Standardmessung an immer derselben Bodenlösung durchgeführt. Diese Messung der „Standardbodenlösung“ sollte eventuelle technisch bedingte Abweichungen der spektralphotometrischen Messungen identifizieren und die Stabilität des Messsignals im Versuchsverlauf dokumentieren.

### **Statistische Auswertung und Kalibrierung**

Die Auswertung der Daten für die Universalkalibrierung erfolgte ebenfalls anhand PMRs zweiten Grades. Es wurden dieselben 10 Wellenlängen wie in der ersten Phase des Gefäßversuchs verwendet (siehe oben). Die Universalkalibrierung und deren Validierung wurden einmal an dem kompletten Datensatz von FL, SB und BU

(n = 212) und einmal am Datensatz von nur FL und SB (n = 140) der zweiten Phase des Gefäßversuchs durchgeführt.

In der ersten Kalibrierung wurden 51 der 212 Werte (23 %) und in der zweiten Kalibrierung 30 der 140 Werte (21 %) ausgeschlossen und als Validierungspunkte herangezogen. Für die Kalibrierungen selbst wurden jeweils die übrigen Werte verwendet (n = 161 und n = 110).

Das Signifikanzniveau der PMRs wurde jeweils auf  $\alpha = 0,05$  festgelegt.

Die spektralphotometrischen Messwerte wurden alle anhand der zugehörigen Kalibrierung in Nitratkonzentrationen ( $\text{mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ ) umgerechnet. Für die Darstellung der Kalibrierungen wurden die Daten aufsteigend sortiert.

Die relativen Schätzfehler der Kalibrierungen und Validierungen wurden mit der in Kapitel 3.5.2 eingeführten Formel berechnet.

Zusätzlich wurden die absoluten Schätzfehler berechnet.

### **3.6.3 Ergebnisse**

#### **Erste Phase des Gefäßversuchs**

##### **Einfacher und komplizierter Fall der UV-Nitratmessung**

Die folgenden vier Abbildungen zeigen die Absorption der Proben der Humus-Braunerde und der Bio-Universalerde bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen im Zeitverlauf.

Dieser Boden und dieses Substrat sind jeweils exemplarisch für einen einfachen Fall (Humus-Braunerde) und einen komplizierten Fall (Bio-Universalerde) der UV-Nitratmessung mit dem Spektrometer.

Die Ergebnisse der übrigen zwei Böden und des zweiten Substrats sind in diesem Zusammenhang nicht dargestellt, bewegen sich jedoch zwischen dem einfachen und komplizierten Fall. Alle Daten (Absorption und Referenzwerte) der drei Böden und zwei Substrate können im Anhang 1.8 eingesehen werden.

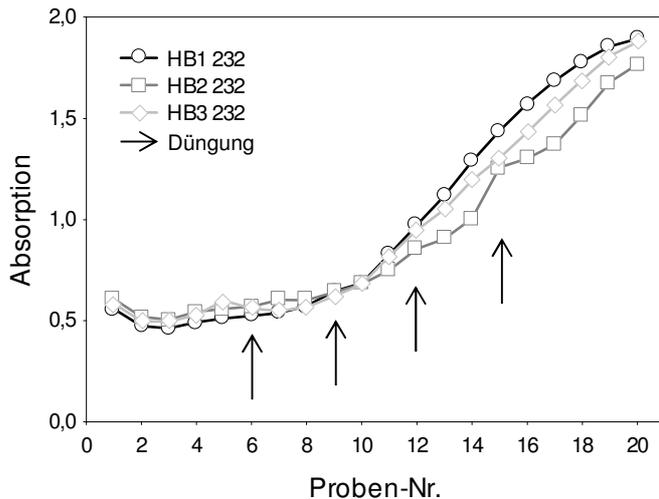


Abbildung 49: Absorption der Bodenlösungsproben der Humus-Braunerde im Zeitverlauf bei 232 nm, n = 20, jeweils. Pfeile markieren Düngung

Absorption mit steigender Düngung (20 kg N ha<sup>-1</sup> nach Messung 9, 30 kg N ha<sup>-1</sup> nach Messung 12, 40 kg N ha<sup>-1</sup> nach Messung 15) kontinuierlich weiter an und erreicht am Ende ein Niveau von 2.

Die drei Wiederholungen zeigen über den gesamten Zeitraum einen ähnlichen Verlauf.

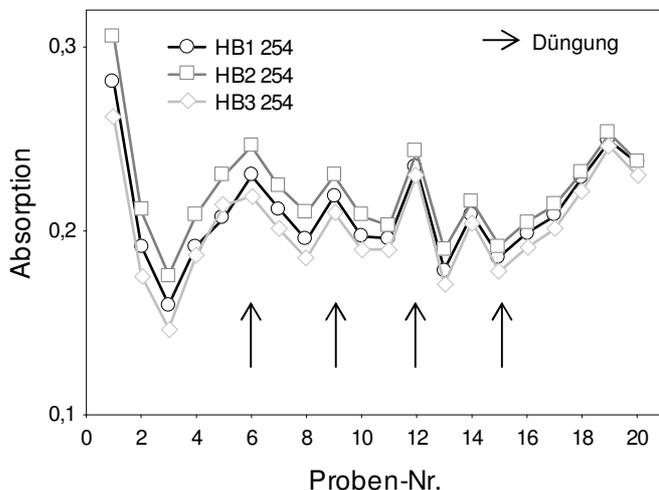


Abbildung 50: Absorption der Bodenlösungsproben der Humus-Braunerde im Zeitverlauf bei 254 nm, n = 20, jeweils. Pfeile markieren Düngung

Abwärtstrend.

Die mit einer Standardlabormethode ermittelten Nitratkonzentrationen der Referenzproben der Humus-Braunerde liegen zwischen 42 und 440 mg L<sup>-1</sup>, jeweils zum Beginn und zum Ende des Versuchs.

Abbildung 49 zeigt die Absorption der Humus-Braunerde im zeitlichen Verlauf der Probenahme bei 232 nm (n = 20, jeweils). Sie bewegt sich zwischen 0,37 und 2 und somit in einem Korridor von 1,63. Nach einer anfänglich niedrigen Absorption von 0,37 steigt diese nach der ersten Düngung (10 kg N ha<sup>-1</sup>, nach Messung 6) bei allen drei Wiederholungen leicht an. Im weiteren Verlauf steigt die

Abbildung 50 zeigt die Absorption der Humus-Braunerde im zeitlichen Verlauf der Probenahme bei 254 nm. Sie bewegt sich zwischen 0,19 und 0,31 und somit in einem Korridor von 0,12. Auch hier zeigen die drei Wiederholungen über den gesamten Zeitraum einen ähnlichen Verlauf.

Im Vergleich zur Wellenlänge 232 nm zeigen die drei Kurven jedoch keinen besonderen Auf- oder

Die DOC-Konzentrationen derselben Referenzproben bewegen sich trendlos zwischen 1 und 8 mg L<sup>-1</sup> (Tabelle 16).

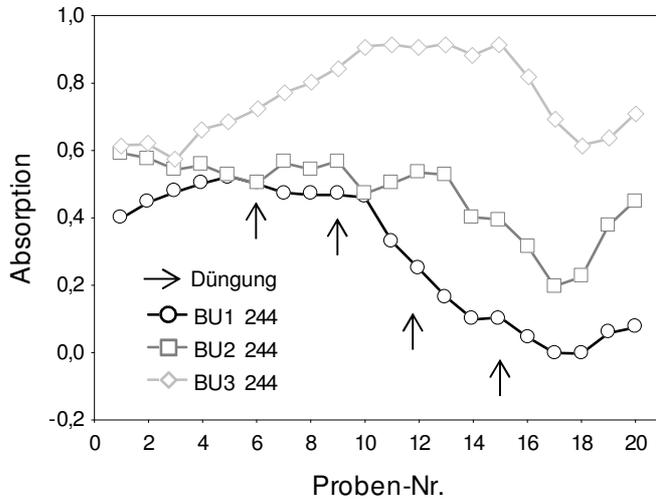


Abbildung 51: Absorption der Saugkerzenproben der Bio-Universallerde im Zeitverlauf bei 244 nm, n = 20, jeweils. Pfeile markieren Düngung

Ab der 4. Messung steigt die Absorption von BU3 kontinuierlich an, erreicht bei Messung Nr. 10 ein Absorptionsmaximum von 0,92 und fällt dann tendenziell wieder ab. BU1 bleibt bis zur 10. Messung bei Absorptionswerten zwischen 0,4 und 0,52, und fällt dann bis zu einem Minimum von 0 bei der 18. Messung stark ab. BU2 bewegt sich zwischen BU1 und BU3.

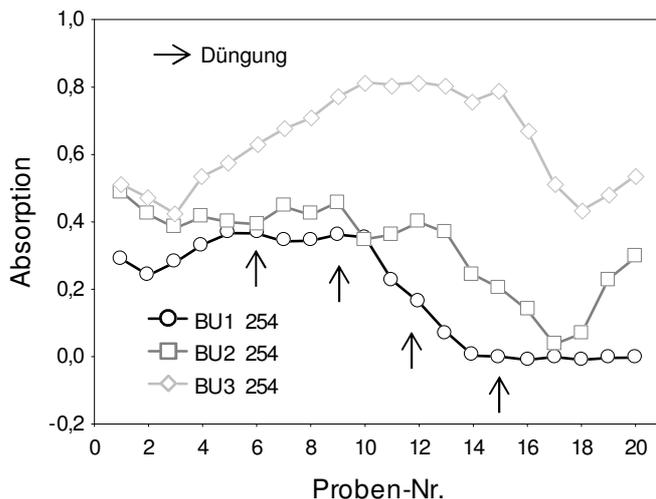


Abbildung 52: Absorption der Saugkerzenproben der Bio-Universallerde im Zeitverlauf bei 254 nm n = 20, jeweils. Pfeile markieren Düngung

Die Nitratkonzentrationen der Referenzproben liegen zwischen 230 und 1005 mg L<sup>-1</sup>, die DOC-Konzentrationen schwanken zwischen 20 und 73 mg L<sup>-1</sup>. Bei allen drei Wiederholungen sind die Nitratkonzentrationen zu Beginn des Versuchs am höchsten. Bei den DOC-Konzentrationen ist kein Trend sichtbar (Tabelle 16).

In Abbildung 51 ist die Absorption der Saugkerzenproben der Bio-Universallerde im zeitlichen Verlauf bei 244 nm dargestellt (n = 20, jeweils). Die Absorption reicht von 0 – 0,92. Im Gegensatz zur Humus-Braunerde zeigen die drei Wiederholungen der Bio-Universallerde jeweils einen eigenen Verlauf. Zu Beginn des Versuchs liegen alle drei Kurven noch bei ähnlichen

Absorptionswerten zwischen 0,4 und 0,6. Ab der 4. Messung steigt die Absorption von BU3 kontinuierlich an, erreicht bei Messung Nr. 10 ein Absorptionsmaximum von 0,92 und fällt dann tendenziell wieder ab. BU1 bleibt bis zur 10. Messung bei Absorptionswerten zwischen 0,4 und 0,52, und fällt dann bis zu einem Minimum von 0 bei der 18. Messung stark ab. BU2 bewegt sich zwischen BU1 und BU3.

Abbildung 52 zeigt die Absorption der Saugkerzenproben der Bio-Universallerde im zeitlichen Verlauf bei 254 nm. Die Kurven zeigen einen parallelen Verlauf zu den Kurven bei 244 nm, jedoch mit einer leicht geringeren Absorption bei allen drei Wiederholungen.

Die Nitratkonzentrationen der Referenzproben liegen zwischen 230 und 1005 mg L<sup>-1</sup>, die DOC-Konzentrationen schwanken

Tabelle 16: Nitrat- und DOC-Konzentrationen der Referenzmessungen von Humus-Braunerde und Bio-Universalerde

Messung	Nitratkonzentration [mg L <sup>-1</sup> ]			DOC-Konzentration [mg L <sup>-1</sup> ]		
	HB1	HB2	HB3	HB1	HB2	HB3
1	41,9	42,7	43,9	1,6	4,4	8,8
2	43,4	46,3	46,1	1,6	2,3	6,2
4	47,4	49,6	50,1	2,4	2,8	4,6
5	48,1	50,3	51,2	1,9	3,3	3,1
7	52,7	59,4	52,5	4,7	4,0	6,3
9	72,7	67,3	65,3	2,2	5,8	3,9
12	133,8	105,9	124,5	1,9	1,0	1,5
14	204,7	138,7	178,5	1,3	1,5	1,8
16	288,0	200,2	201,1	1,4	1,1	1,8
18	375,2	255,6	320,7	1,5	1,6	2,3
20	439,5	346,4	413,8	2,2	2,5	3,4
	BU1	BU2	BU3	BU1	BU2	BU3
1	704,4	646,8	645,9	46,4	48,9	54,4
2	1004,7	659,2	634,9	59,3	58,3	47,8
4	790,3	607,8	584,8	54,8	52,8	52,2
5	729,2	523,6	486,4	61,3	44,2	53,4
7	557,3	495,3	430,6	41,3	42,2	51,6
9	472,2	500,6	343,8	43,1	49,8	53,5
12	423,5	431,5	249,9	35,4	44,3	57,7
14	444,8	421,7	230,4	37,4	42,8	54,9
16	347,3	553,8	280,9	19,9	27,9	50,2
18	716,8	591,0	424,4	29,7	34,7	38,2
20	471,4	404,0	365,9	44,5	60,6	72,8

Die Mittelwerte der Nitratkonzentrationen für die drei Böden und die zwei Substrate sind: FL 312,5, SB 192,8, HB 141,1, BU 520,4, EC 110,8 mg L<sup>-1</sup>.

Die Mittelwerte der DOC-Konzentrationen für die drei Böden und die zwei Substrate sind: FL 27,3, SB 29,1, HB 3,0, BU 47,9, EC 51,3 mg L<sup>-1</sup>.

## PMR-Kalibrierung

In den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse der PMR-Kalibrierungen dargestellt.

Abbildung 53 und Abbildung 54 zeigen die Kalibrier- und Validierpunkte sowie die anhand der Kalibrierung prognostizierten Nitratkonzentrationen der drei Böden und der zwei Substrate. Für diese Darstellung wurden für jeden Boden und jedes Substrat alle Daten der entsprechenden drei Wiederholungen zusammengefasst und aufsteigend sortiert. Die durchgezogenen Linien beinhalten alle prognostizierten Werte des jeweiligen Bodens oder Substrats. Für eine bessere Darstellung wurde darauf verzichtet, diese Werte als Punkte zu kennzeichnen. Alle Daten der PMR-Kalibrierungen können im Anhang 1.9 eingesehen werden.

In Abbildung 53 sind die Daten der drei Böden FL, SB und HB dargestellt.

Der Kalibrierbereich reicht für FL von 119 – 654, für SB von 21 – 501 und für HB von 42 – 439 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup>.

Bei jedem der drei Böden stimmen die Kalibrierpunkte (n = 28, jeweils) mit den jeweils zugehörigen prognostizierten Werten sehr gut überein. Die mittleren relativen Schätzfehler der Kalibrierungen liegen für FL und HB bei 2,1 % und für SB bei 1,7 % (Tabelle 17).

Auch die Validierpunkte (n = 5, jeweils) zeigen eine gute Übereinstimmung mit den zugehörigen prognostizierten Werten und weichen nur vereinzelt etwas stärker ab. Die stärkste Abweichung zeigt Validierpunkt 33 des Bodens SB. Dieser wird mit einem relativen Fehler von 759 % geschätzt. Der prognostizierte Wert von 159,8 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup> liegt somit 141,2 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup> über dem beobachteten Wert von 18,6 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup>. Wird dieser Wert bei der Berechnung des relativen mittleren Schätzfehlers nicht berücksichtigt, sinkt dieser von 156,4 auf 5,7 %. Die mittleren relativen Schätzfehler der Validierungen von FL und HB liegen bei 10,5 und 4,9 % (Tabelle 17).

Die mittleren absoluten Schätzfehler der Kalibrierungen liegen bei 4,6 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup> für FL und bei 1,9 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup> für SB und HB. Die mittleren absoluten Schätzfehler der Validierungen liegen bei 28,2, 42 und 9,6 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup> jeweils für FL, SB und HB.

Die relativen und absoluten Schätzfehler der einzelnen Validierpunkte sind in Anhang 8 zusammengefasst.

Die PMRs haben ein multiples R<sup>2</sup> von 0,998, > 0,999 und > 0,999 jeweils für FL, SB und HB. Alle Regressionen sind höchst signifikant (p < 0,001).

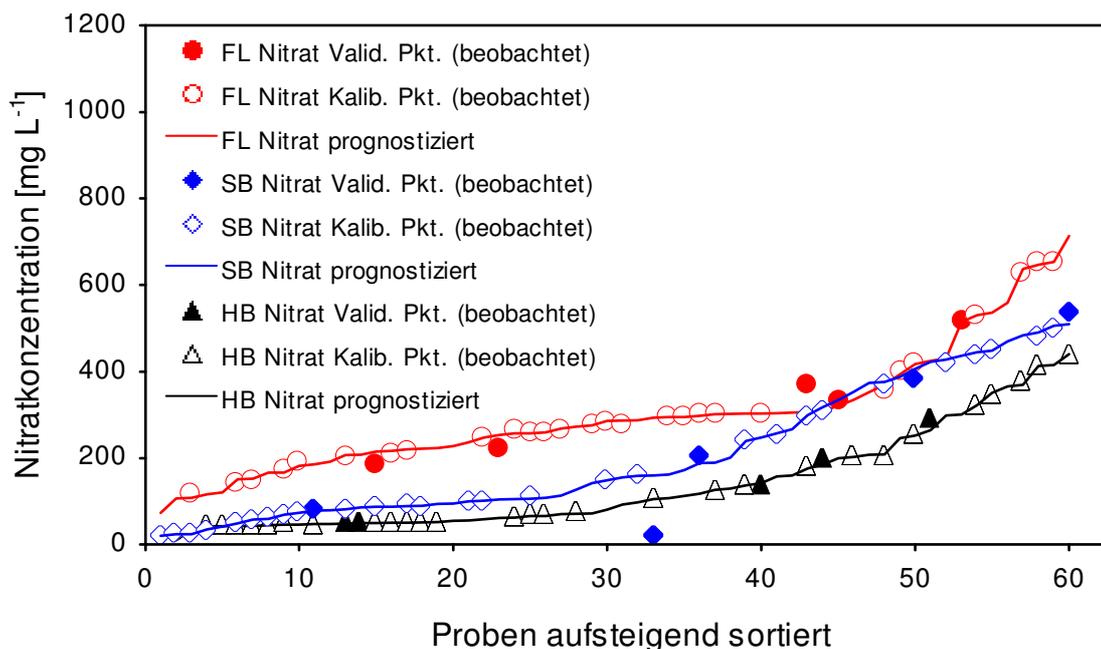


Abbildung 53: PMR-Kalibrierungen und deren Validierung sowie anhand der Kalibrierungen prognostizierte Nitratkonzentrationen der drei Böden FL, SB und HB. Werte aller drei Wiederholungen jeweils zusammengefasst und aufsteigend sortiert. Kalibrierung  $n = 28$ , Validierung  $n = 5$ , prognostizierte Werte  $n = 60$ , jeweils für FL, SB und HB

Abbildung 54 zeigt die Daten der zwei Substrate BU und EC. Der Kalibrierbereich für BU reicht von 230 – 1005, der für EC von 18 – 234 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup>.

Im Vergleich zu den drei Böden weisen die Kalibrier- und Validierungspunkte der beiden Substrate eine höhere Abweichung zu den zugehörigen prognostizierten Werten auf. Diese Abweichung ist bei dem Substrat EC größer als bei dem Substrat BU.

Die mittleren relativen Schätzfehler der Kalibrierung von BU und EC liegen bei 3,4 und 12,7 %, die der Validierung bei 18,2 und 66,8 % (Tabelle 17).

Die mittleren absoluten Schätzfehler der Kalibrierungen liegen bei 17 und 8,2 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup> für BU und EC, die der Validierung jeweils bei 78,5 und 54,9 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup> für BU und EC.

Die relativen und absoluten Schätzfehler der einzelnen Validierungspunkte sind in Anhang 8 zusammengefasst.

Die PMRs haben ein multiples R<sup>2</sup> von 0,985 und 0,971 jeweils für BU und EC.

Die Regression für BU ist höchst signifikant ( $p < 0,001$ ), die für EC ist hoch signifikant ( $p < 0,01$ ).

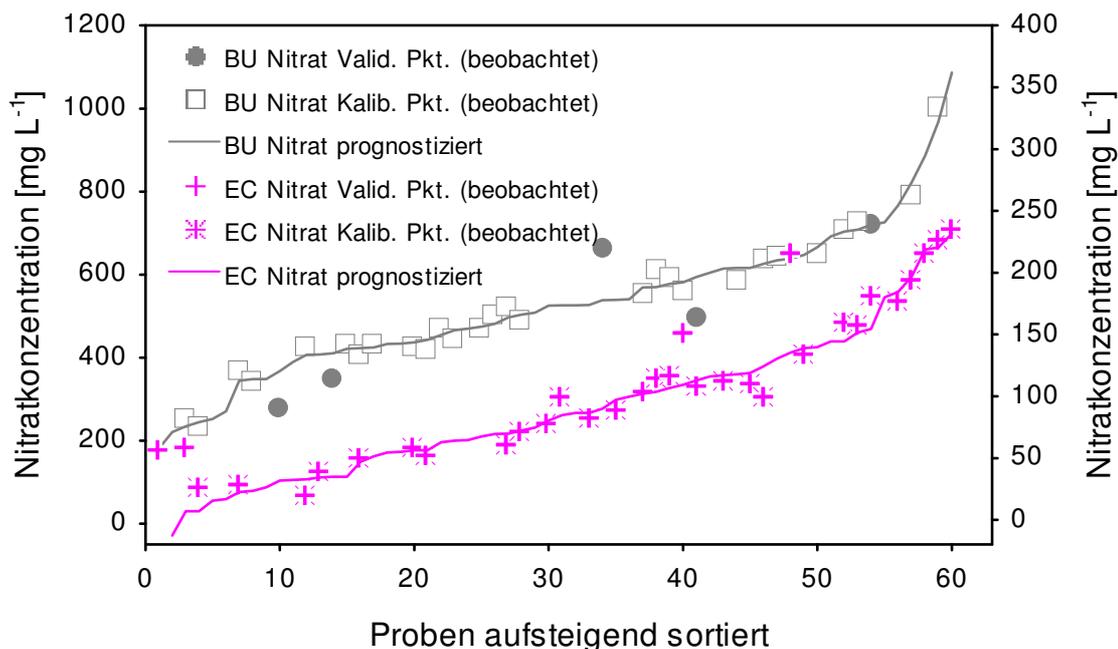


Abbildung 54: PMR-Kalibrierung und deren Validierung sowie anhand der Kalibrierung prognostizierte Nitratkonzentrationen der zwei Substrate BU und EC. Werte aller drei Wiederholungen jeweils zusammengefasst und aufsteigend sortiert. Kalibrierung  $n = 28$ , Validierung  $n = 5$ , prognostizierte Werte  $n = 60$ , jeweils. EC auf rechter y-Achse dargestellt

Tabelle 17: Relative mittlere Schätzfehler der Kalibrierungen und Validierungen der drei Böden und der zwei Substrate in %. Wert in Klammern ist inklusive „Ausreißer“

Boden/Substrat	Relative mittlere Schätzfehler [%]	
	Kalibrierung	Validierung
FL	2,1	10,5
SB	1,7	5,7 (156,4)
HB	2,1	4,9
BU	3,4	18,2
EC	12,7	66,8

In Abbildung 55 sind alle Daten der fünf Kalibrierungen ( $n = 140$ ) und Validierungen ( $n = 25$ ) zusammengefasst und jeweils gegen die zugehörigen prognostizierten Werte ( $n = 165$ ) aufgetragen. Die Trendlinie wurde in beiden Fällen durch Null gezwungen. Alle Daten liegen nahe der Trendlinie, wobei die Validierpunkte mit einem  $R^2$  von 0,919 eine etwas größere Streuung aufweisen als die Kalibrierpunkte mit einem  $R^2$  von 0,996. Die Trendlinien unterscheiden sich kaum voneinander:  $y = 0,9976 \cdot x$  bzw.  $y = 0,9975 \cdot x$  für die Trendlinie der Validierpunkte bzw. der Kalibrierpunkte.

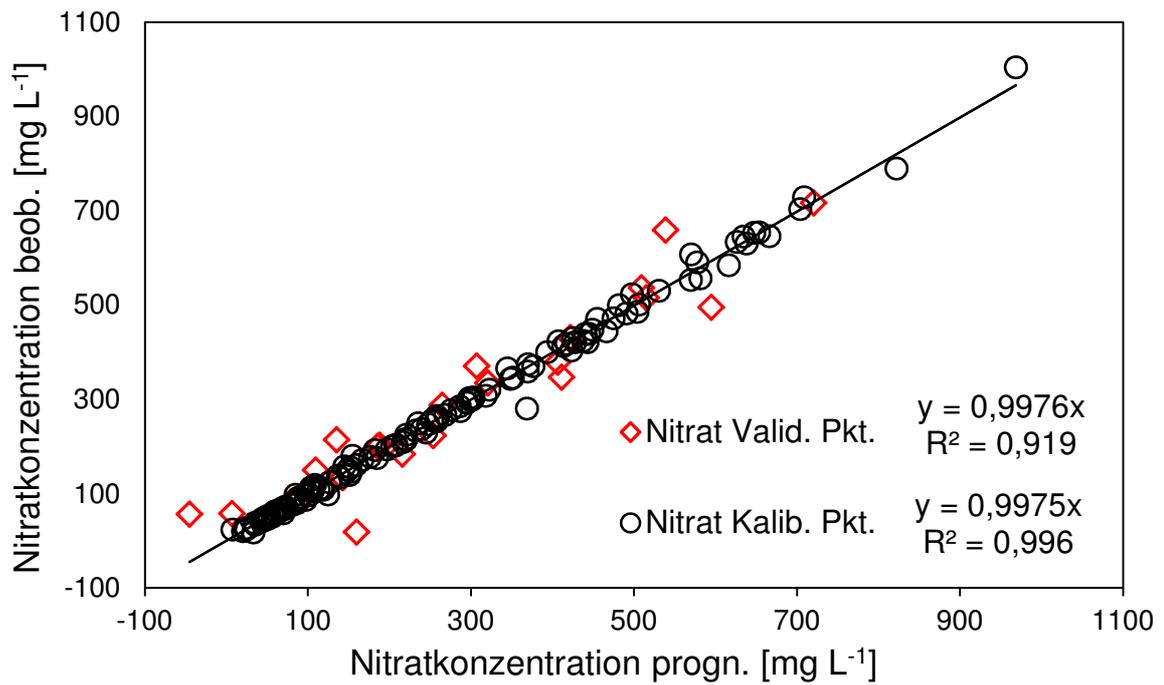


Abbildung 55: Zusammenfassung der Kalibrier- und Validierungspunkte aller fünf Kalibrierungen, aufgetragen gegen die zugehörigen prognostizierten Werte. Trendlinie durch Null gezwungen. Kalibrierpunkte  $n = 140$ , Validierungspunkte  $n = 25$ , prognostizierte Werte  $n = 165$

## Zweite Phase des Gefäßversuchs

### Vorsäulenversuche

Die folgenden drei Abbildungen zeigen die DOC-Konzentrationen der zwei Böden FL und SB sowie des gärtnerischen Substrats BU aus der zweiten Phase des Gefäßversuchs jeweils mit und ohne Vorsäule (VS) (alle Daten auch im Anhang 1.10).

In Abbildung 56 sind die Daten der drei Wiederholungen von FL jeweils mit und ohne VS dargestellt ( $n = 12$ , jeweils). Nach anfänglich hohen DOC-Konzentrationen bei allen drei Wiederholungen von bis zu 142,9 (mit VS) und 64  $\text{mg L}^{-1}$  (ohne VS) fallen diese im Verlauf des Versuchs kontinuierlich ab und erreichen am Ende des Versuchs Werte von 38 (mit VS) und 27,4  $\text{mg L}^{-1}$  (ohne VS).

Der Mittelwert über alle drei Wiederholungen der Saugkerzenproben mit VS ist mit 89,2  $\text{mg L}^{-1}$  mehr als doppelt so hoch wie der Mittelwert über alle drei Wiederholungen der Saugkerzenproben ohne VS von 40,7  $\text{mg L}^{-1}$ .

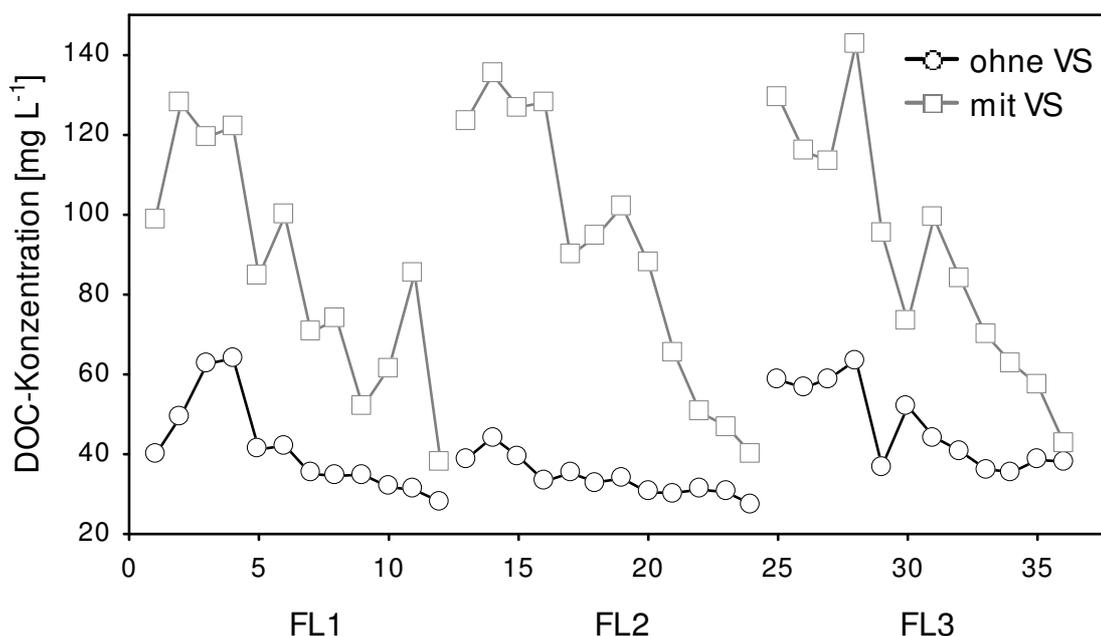


Abbildung 56: DOC-Konzentrationen der Saugkerzenproben der drei Wiederholungen des Bodens FL jeweils mit und ohne Vorsäulen ( $n = 12$ , jeweils), jeweils dargestellt im zeitlichen Verlauf der Messungen. Nummer 13 und Nummer 25 auf der x-Achse sind jeweils der Anfang der nächsten Wiederholung

Abbildung 57 zeigt die DOC-Konzentrationen der drei Wiederholungen der Saugkerzenproben des Bodens SB, jeweils mit und ohne VS (SB2 und SB3 n = 12, jeweils, SB1 n = 10, jeweils). Die Werte bewegen sich zwischen 18,7 und 99,1 mg L<sup>-1</sup> (mit VS) und 35,9 und 81,4 mg L<sup>-1</sup> (ohne VS). Der Mittelwert über alle drei Wiederholungen der Saugkerzenproben liegt bei 43,1 mg L<sup>-1</sup> (mit VS) und 49,4 mg L<sup>-1</sup> (ohne VS). Ein deutlicher Auf- oder Abwärtstrend der DOC-Konzentrationen ist bei allen drei Wiederholungen für die Proben von Saugkerzen mit und ohne VS nicht zu beobachten.

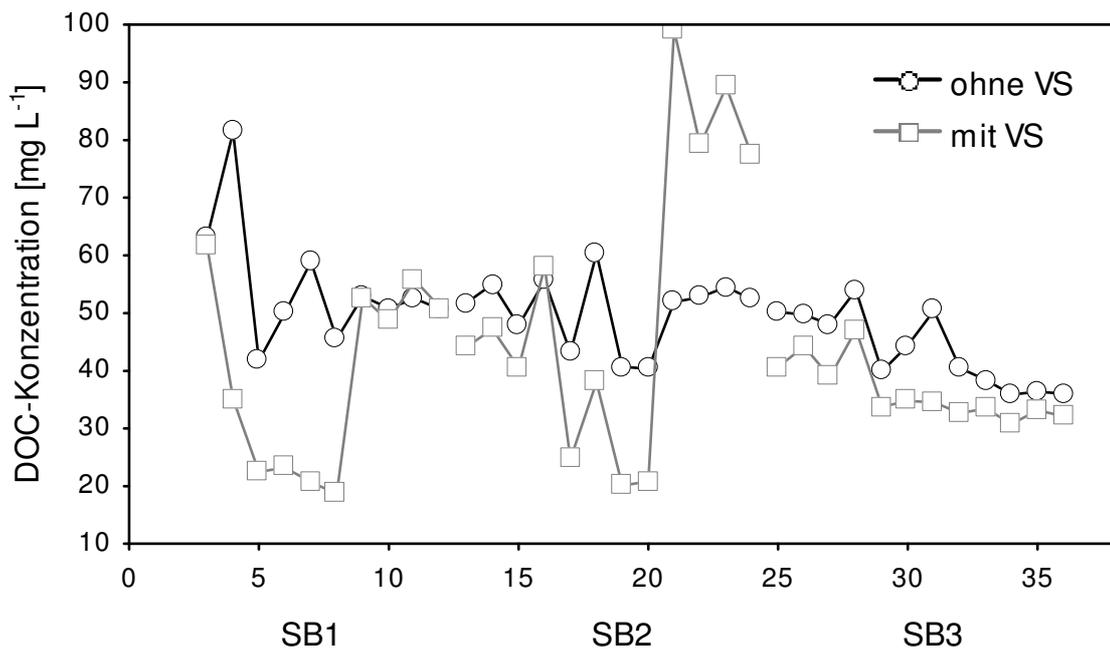


Abbildung 57: DOC-Konzentrationen der Saugkerzenproben der drei Wiederholungen des Bodens SB jeweils mit und ohne Vorsäulen (SB2 und SB3 n = 12, SB1 n = 10), jeweils dargestellt im zeitlichen Verlauf der Messungen. Nummer 13 und Nummer 25 auf der x-Achse sind jeweils der Anfang der nächsten Wiederholung

Abbildung 58 zeigt die DOC-Konzentrationen der drei Wiederholungen der Saugkerzenproben des Substrats BU, jeweils mit und ohne VS ( $n = 12$ ).

Die Werte liegen zwischen 47,1 und 134,7  $\text{mg L}^{-1}$  (mit VS) und zwischen 54,4 und 174,8  $\text{mg L}^{-1}$  (ohne VS). Der Mittelwert über alle drei Wiederholungen der Saugkerzenproben liegt bei 89,1 (mit VS) und 107,4  $\text{mg L}^{-1}$  (ohne VS).

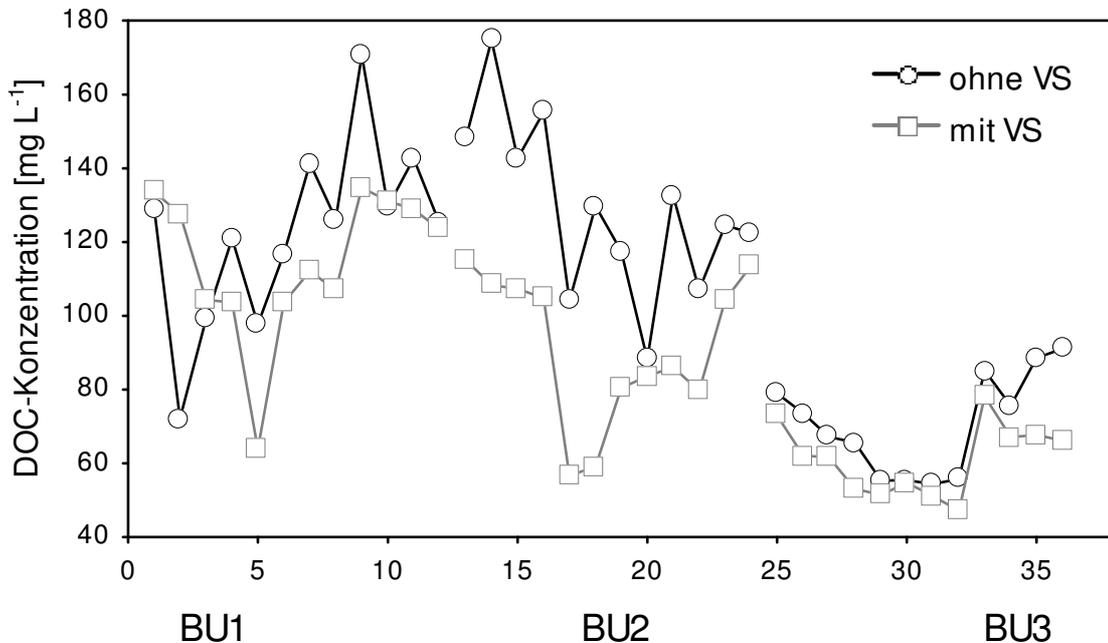


Abbildung 58: DOC-Konzentrationen der Saugkerzenproben der drei Wiederholungen des Substrats BU jeweils mit und ohne Vorsäulen ( $n = 12$ , jeweils), jeweils dargestellt im zeitlichen Verlauf der Messungen. Nummer 13 und Nummer 25 auf der x-Achse sind jeweils die Anfang der nächsten Wiederholung

Während die DOC-Konzentrationen von BU1 mit und ohne VS im zeitlichen Verlauf eine steigende Tendenz aufweisen, weisen die DOC-Konzentrationen von BU2 ohne VS eine fallende Tendenz auf. Die DOC-Konzentrationen von BU2 mit VS fallen nach der vierten Probenahme von über 100 auf 56  $\text{mg L}^{-1}$  und steigen dann bis zum Ende des Versuchs wieder auf das Anfangsniveau.

Die Proben von BU3 mit und ohne VS zeigen generell die niedrigsten DOC-Konzentrationen, welche sich trendlos verhalten.

Im Gegensatz zu den DOC-Konzentrationen der Proben der mit VS versehenen Saugkerzen des Bodens FL sind die DOC-Konzentrationen der Proben der mit VS versehenen Saugkerzen des Bodens SB und des Substrats BU tendenziell niedriger als die Proben der Saugkerzen ohne VS.

Die DOC-Konzentrationen der Proben 11 und 12 zeigen gegenüber dem bisherigen DOC-Konzentrationsverlauf für die einzelnen Gefäße kein auffällig neues Verhalten durch das jeweilige Entfernen der VS.

### PMR-Universalkalibrierung

In Abbildung 59 ist das Ergebnis der Universalkalibrierung anhand des kompletten Datensatz dargestellt. Die Abbildung zeigt die Nitratvalidierpunkte ( $n = 51$ ), die Nitratkalibrierpunkte ( $n = 161$ ) und die anhand der PMR-Kalibrierung prognostizierten Nitratwerte ( $n = 212$ ). Die Nitratwerte sind aufsteigend sortiert und reichen von  $0,9 - 847 \text{ mg L}^{-1}$ .

Der mittlere relative Schätzfehler der Kalibrierung bzw. der Validierung liegt bei  $148,9$  bzw.  $234,2 \%$ . Die Nitratkonzentration wird im Bereich  $< 80 \text{ mg L}^{-1}$  mit sehr hohen relativen Fehlern mit bis zu  $2720 \%$  geschätzt. Ab  $80 \text{ mg L}^{-1}$  bleiben die Schätzfehler unter  $40 \%$ .

Die mittleren absoluten Schätzfehler liegen bei  $15,2$  bzw.  $23,6 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$  für die Kalibrierung bzw. die Validierung. Die PMR weist ein multiples  $R^2$  von  $0,974$  auf und ist höchst signifikant ( $p < 0,001$ ) (alle Daten auch im Anhang 1.11).

Die Mittelwerte, Standardabweichungen sowie die Maximal- und Minimalwerte der relativen und absoluten Schätzfehler sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

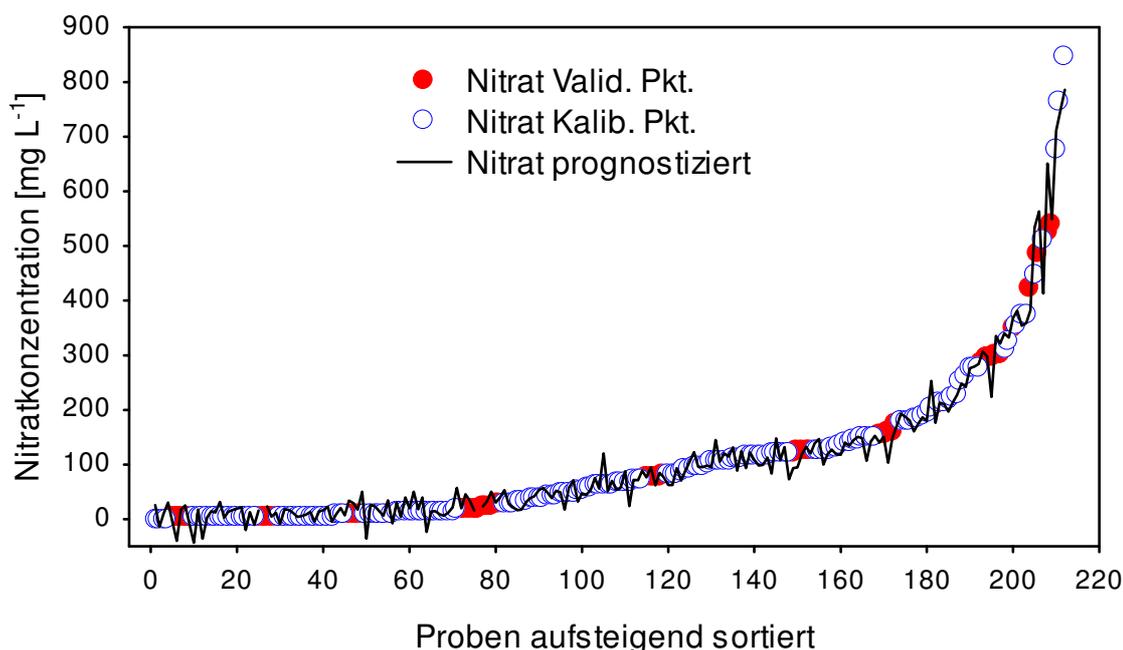


Abbildung 59: Universalkalibrierung anhand des kompletten Datensatzes aus der zweiten Phase des Gefäßversuchs. Nitratvalidierpunkte  $n = 51$ , Nitratkalibrierpunkte  $n = 161$ , prognostizierte Nitratwerte  $n = 212$ .

*Tabelle 18: Daten der relativen und absoluten Schätzfehler der PMR-Universalkalibrierung anhand des kompletten Datensatzes (FL, SB und BU)*

	<b>Mittel</b>	<b>Stabw.</b>	<b>Max.</b>	<b>Min.</b>
Relative Schätzfehler [%]				
<b>Kalibrierung</b>	148,9	380,9	2652,4	0,1
<b>Validierung</b>	234,2	539,1	2720,2	1,0
Absolute Schätzfehler [mg L <sup>-1</sup> ]				
<b>Kalibrierung</b>	15,2	15,1	97,1	0,0
<b>Validierung</b>	23,6	26,1	126,6	0,7

Wird das gärtnerische Substrat BU von der Universalkalibrierung ausgeschlossen und diese nur mit den Daten der Böden FL und SB durchgeführt, entstehen die in Tabelle 19 aufgelisteten Daten für die relativen und absoluten Schätzfehler. Die mittleren relativen Schätzfehler sowie deren Standardabweichung sind für die Kalibrierung und Validierung deutlich niedriger.

Die mittleren absoluten Schätzfehler der Kalibrierung und Validierung verändern sich kaum. Die Standardabweichung der Validierung der absoluten Schätzfehler steigt um fast das Doppelte an (alle Daten auch im Anhang 1.11).

*Tabelle 19: Daten der relativen und absoluten Schätzfehler der PMR-Universalkalibrierung: kompletter Datensatz von FL und SB (ohne BU)*

	<b>Mittel</b>	<b>Stabw.</b>	<b>Max.</b>	<b>Min.</b>
Relative Schätzfehler [%]				
<b>Kalibrierung</b>	35,7	78,5	509,1	0
<b>Validierung</b>	64,7	85,6	313,5	0,3
Absolute Schätzfehler [mg L <sup>-1</sup> ]				
<b>Kalibrierung</b>	11,8	13,2	96,8	0,0
<b>Validierung</b>	25,0	50,8	266,0	0,5

### **Messung der „Standardbodenlösung“: Stabilität des Messsignals im Versuchsverlauf**

Abbildung 60 zeigt die Absorptionswerte der „Standardbodenlösung“ bei 232 nm, die vor und nach jeder spektralphotometrischen Messung mit dem Spektrometer „JAZ“ aufgenommen wurden. Die Werte bewegen sich in einem Korridor von 0,13 jeweils vor und nach der Messung, wobei der Wert von Messung zwei mit einer Absorption von 1,38 um 0,12 von dem Mittelwert der übrigen neun Werte (1,49) abweicht.

Wird der Wert von Messung zwei nicht berücksichtigt, bewegen sich die übrigen neun Werte in einem Korridor von 0,03 jeweils vor und nach der Messung (Daten im Anhang 1.12).

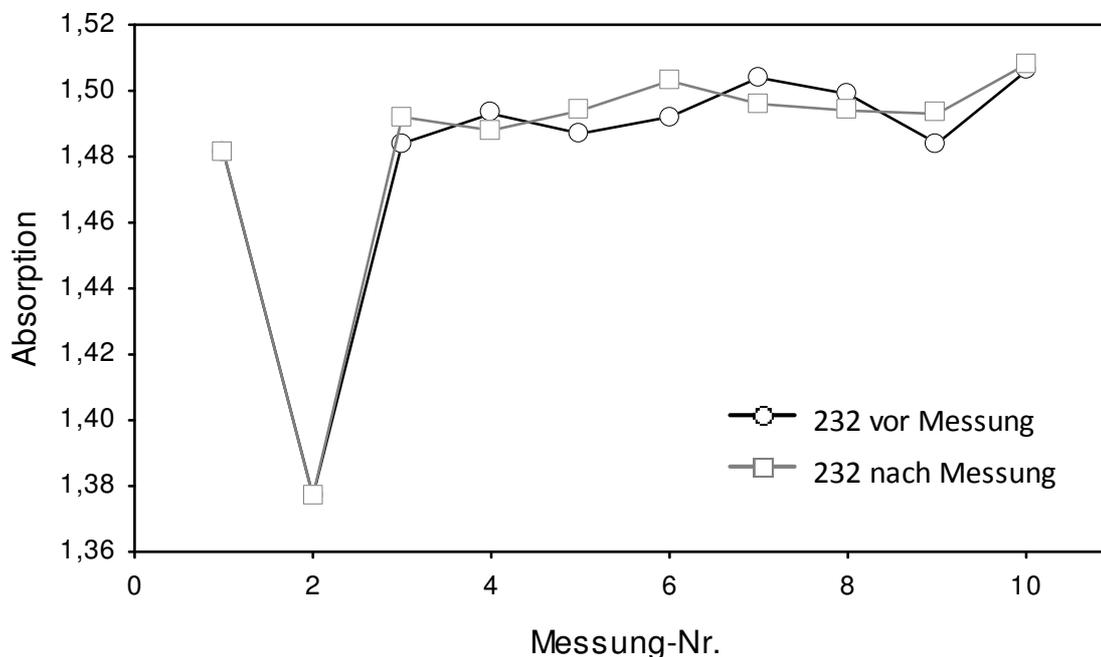


Abbildung 60: Absorptionswerte der „Standardbodenlösung“ bei 232 nm, die vor und nach jeder spektralphotometrischen Messung mit dem „JAZ“ mit erfasst wurden

### 3.6.4 Diskussion

#### Erste Phase des Gefäßversuchs

In der ersten Phase dieses Versuchs sollte die Nachweisbarkeit von Nitrat im UV-Bereich unter relevanten, realitätsnahen Randbedingungen (Heterogenität der Böden, DOC-Dynamik und Variation der Nitratgehalte anhand einer Düngesteigerung) untersucht werden sowie die Auswirkung unterschiedlicher DOC-Qualitäten auf die UV-Nitratmessung.

#### Einfacher und komplizierter Fall der UV-Nitratmessung

Der Nachweis von Nitrat über die Düngesteigerung konnte vor allem an den Ergebnissen der Humus-Braunerde verfolgt werden (Abbildung 49). Die Humus-Braunerde wurde als einfacher Fall der UV-Nitratmessung eingestuft, da die DOC-Konzentrationen in der Bodenlösung sehr niedrig waren ( $1 - 8 \text{ mg L}^{-1}$ ).

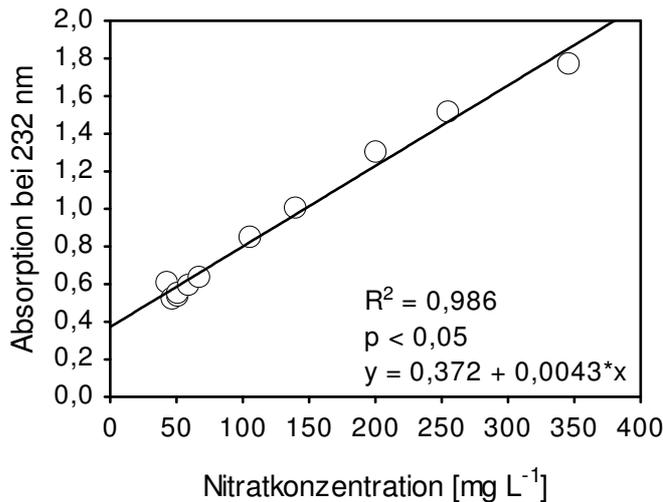


Abbildung 61: Einfache Lineare Regression der Absorption bei 232 nm gegen die Nitratkonzentration von HB2

Absorption und deren Schwankung niedrig. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit den referenzgemessenen DOC-Konzentrationen (Tabelle 16).

Im Gegensatz dazu steht die Bio-Universalerde als schwieriger Fall der UV-Nitratmessung. Deren DOC-Konzentrationen sind deutlich höher und schwanken deutlich stärker (20 – 73 mg L<sup>-1</sup>) und deren drei Wiederholungen unterscheiden sich stark voneinander (Abbildung 51). Eine ELR der Nitratkonzentration gegen die Absorption weist für BU1, BU2 bzw. BU3 eine schwach negative Steigung auf ( $y = 1,0138 - 0,0006 \cdot x$ ), was im Widerspruch zu dem Ergebnis in Reinlösung steht

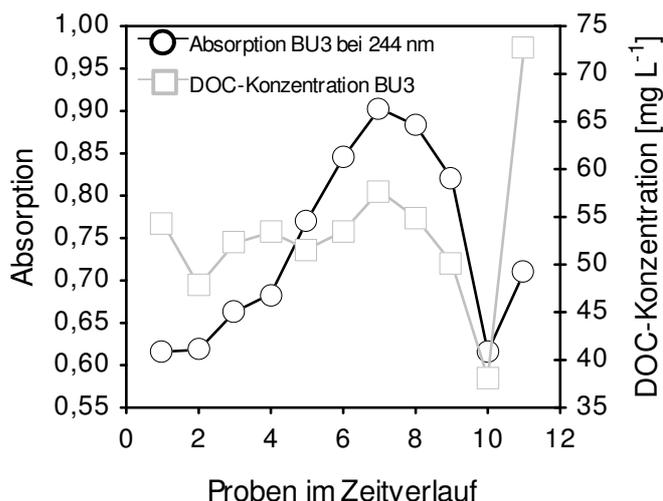


Abbildung 62: Absorption und DOC-Konzentration der Saugkerzenproben von BU3 im Zeitverlauf. DOC-Konzentration auf rechter y-Achse dargestellt

Die UV-Nitratmessung wurde daher nicht oder nur kaum durch DOC gestört. Die ansteigende Nitratkonzentration in der Bodenlösung durch die Düngesteigerung ist daher spektralphotometrisch bei 232 nm sehr gut erkennbar und sogar linear darstellbar (Abbildung 61).

Bei Wellenlängen > 250 nm (z.B. 254 nm, Abbildung 50), bei denen Nitrat nicht mehr absorbiert, ist die

(vgl. Kapitel 3.5).

Die Ursache hierfür ist die Überlagerung durch DOC, wie aus Abbildung 62 und Abbildung 63 hervorgeht. Abbildung 62 zeigt den Einfluss der DOC-Konzentration auf eine für die Nitratmessung relevante Wellenlänge (244 nm).

Abbildung 63 zeigt die Absorption derselben Wellenlänge und die Nitratkonzentration im Zeitverlauf der Probenahme. Bei sinkender Nitratkonzentration steigt durch

Anstieg der DOC-Konzentration die Absorption an und bei steigender

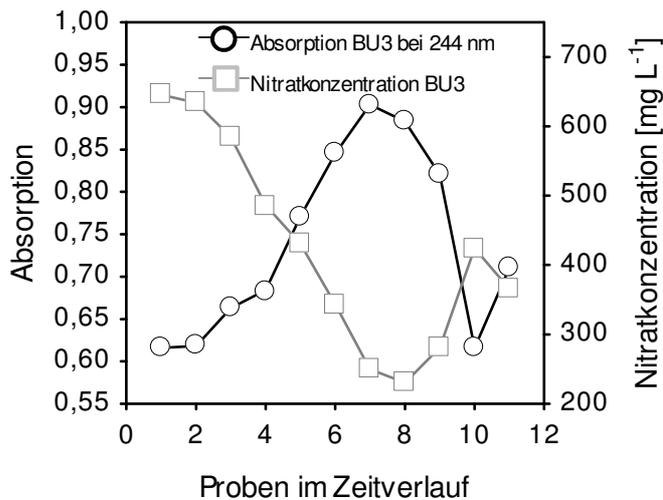


Abbildung 63: Absorption und Nitratkonzentration der Saugkerzenproben von BU3 im Zeitverlauf. Nitratkonzentration auf rechter y-Achse dargestellt

Wellenlängen > 250 nm (z.B. 254 nm, Abbildung 52), deren Verlauf ähnlich dem Verlauf der Wellenlängen < 250 nm ist.

### N-Dynamik

Die Wiederfindung der einzelnen Düngegaben über die spektralphotometrische Messung wurde in diesem Versuch nicht untersucht, da das aus den Gefäßen austretende Wasser nicht analysiert wurde und somit keine N-Bilanz aufgestellt werden kann. Untersuchungen zur Wiederfindung von Düngegaben mit dem Messsystem werden in einem anderen Versuch durchgeführt (Kapitel 3.7).

Durch die starke Bewässerung der Gefäße (200 ml pro Gefäß alle 2 – 3 Tage) ist wahrscheinlich, dass ein Teil des Nitrats der Düngung aus den Gefäßen ausgewaschen wurde. So ist aus Tabelle 16 und Abbildung 63 für die Bio-Universalerde ersichtlich, dass die Nitratkonzentration von BU3 in den ersten 2/3 des Versuchs von 646 auf 230 mg L<sup>-1</sup> sinkt und erst nach der letzten Düngung von 40 kg N ha<sup>-1</sup> nach der 15. Messung wieder ansteigt. Ein ähnliches Verhalten der Nitratkonzentration konnte bei dem Boden FL und dem Substrat EC beobachtet werden (Daten im Anhang 1.8).

### DOC-Dynamik

Simultan zu den sinkenden Nitratkonzentrationen sinken bei fast allen Böden und Substraten auch die DOC-Konzentrationen. Diese können ebenfalls durch Auswaschung erklärt werden. Der NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Anteil des KAS-Düngers hat diesen Effekt eventuell bestärkt.

Nitratkonzentration sinkt die Absorption. Dies erklärt oben genannte negative Steigung der Regressionsgeraden von BU3.

Im Vergleich sind also Gartenbausubstrate mit ihrem hohen Kompost- oder Torfanteil und dem geringen mineralischen Anteil eine deutlich schwierigere Matrix für die UV-Nitratmessung.

Eine starke DOC-Interferenz bei der UV-Nitratmessung der Bio-Universalerde bestätigen auch die

Andersson et al. (2000) beobachten in Bodensäulen mit Rohhumus eine steigende Löslichkeit und folglich steigende Auswaschungsraten von DOC in Verbindung mit einer Ammoniumakkumulation. Sie führen dies auf den durch Ammonifikation verursachten pH-Anstieg zurück sowie auf die Tatsache, dass Ammonium mit Fulvosäuren leicht lösliche Ammoniumsalze bilden kann.

Ein pH-Anstieg bedeutet eine positive Stimulation der Mikroorganismen (Andersson & Nilsson, 2001), wodurch die Ammonifikation begünstigt werden kann. Bei der Applikation von KAS ist jedoch mit einer Abnahme des pH-Werts zu rechnen (Watson et al., 1994), da durch die Nitrifikation des enthaltenen Ammoniums (13,5 %) eine Bodenversauerung stattfindet (Blume et al., 2010). Es wird jedoch auch von einer Hemmung der Nitrifikation durch hohe Ammoniumkonzentrationen berichtet (Chung & Zasoski, 1993; Watson et al., 1994), wodurch ein pH-Anstieg wieder möglich wäre. Dies könnte auch zum Teil die trotz Düngung sinkenden Nitratkonzentrationen im Gefäßversuch erklären, wenn davon ausgegangen wird, dass der Nitratanteil des Düngers durch die Bewässerung schnell ausgewaschen wird und der Ammoniumanteil nicht oder nur langsam nitrifiziert wird. Zusätzlich hatte die Nitrifikation bei 15°C nicht ihr Temperaturoptimum, welches erst bei Werten über 20°C erreicht wird (Grundmann et al., 1995).

Die Abnahme der DOC-Konzentrationen in der ersten Phase des Gefäßversuchs kann eine Kombination aus oben genannten Faktoren sein: pH-Anstieg und folglich positiver Stimulation der Mikroorganismen, Bildung leicht löslicher Salze mit Ammonium und Auswaschung durch starke Bewässerung.

Da pH-Wert-Messungen in Zusammenhang mit den spektralphotometrischen Messungen in diesem Versuch nicht vorgesehen waren und oben beschriebener Effekt erst gegen Ende des Versuchs mit den Daten der Referenzmessungen offensichtlich wurde, können hier nur Vermutungen angestellt werden, was den pH-Effekt betrifft.

### **Auswirkungen unterschiedlicher DOC-Qualitäten auf die UV-Nitratmessung**

Weitere Erkenntnisse zu Auswirkungen unterschiedlicher DOC-Qualitäten auf die UV-Nitratmessung konnten anhand der verschiedenen Böden und Substrate gewonnen werden. Das DOC in der Lösung der einzelnen Böden und Substrate wurde nicht fraktioniert und nicht auf einzelne chemische Bestandteile untersucht. Anhand der UV-Absorption der Lösungen und Vergleiche mit der Literatur können dennoch Aussagen über die unterschiedliche Qualität des DOC gemacht werden.

Die deutlich stärkere Absorption der Lösungen der Bio-Universallerde (Integrationszeit 800 msec) und der Einheitserde Classic (Integrationszeit 300 msec) (torffreies und torfhaltiges Substrat) lassen eine höhere Konzentration an Alkenen und aromatischen Bestandteilen vermuten, da diese die Haupt-UV-Aktivität in DOC verursachen (Traina et al., 1990; Chin et al., 1994; Marschner & Bredow, 2002; Marschner & Kalbitz, 2003).

Die stark unterschiedlichen Integrationszeiten der spektralphotometrischen Messung (40 – 800 msec, Tabelle 15), die zu Beginn des Versuchs für jeden Boden und jedes Substrat individuell eingestellt wurden, sind ein weiterer Hinweis auf unterschiedliche DOC-Qualitäten. Die Nitrat- und DOC-Konzentrationen in den Lösungen der Böden und Substrate variierten zu Beginn des Versuchs stark, erklären jedoch nicht die Spannweite der Integrationszeiten, die für die einzelnen Messungen benötigt wurden. Vielmehr sind unterschiedliche Gehalte an UV-aktiven Substanzen und unterschiedliche Verhältnisse dieser Substanzen in den einzelnen Lösungen für eine unterschiedlich starke Absorption verantwortlich. Wie schon in Kapitel 3.3.1 gezeigt werden konnte, absorbieren Alkene bei Wellenlängen um 230 nm um ein Vielfaches stärker als im Bereich der Referenzwellenlängen > 250 nm, wo Aromaten ihre stärkste Absorption zeigen. Das Verhältnis der Wellenlängen 250/230 nm kann somit als Indikator für den relativen Gehalt an Aromaten und Alkenen einer Bodenlösung herangezogen werden. Bei annähernd gleichen Nitratkonzentrationen lassen sich so verschiedene Bodenlösungen in Bezug auf ihren relativen Alken- und Aromatengehalt vergleichen.

Ein solcher Vergleich zwischen den Bodenlösungen der Böden und Substrate des Gefäßversuchs führt zu dem Ergebnis, dass das torfhaltige Substrat (EC) im Vergleich zu der sandigen Braunerde (SB) im Verhältnis mehr Alkene aufweist, während das torffreie, kompostbasierte Substrat (BU) im Vergleich zu der Parabraunerde (FL) im Verhältnis mehr Aromaten enthält. Die Ergebnisse dieser Vergleiche sind in Tabelle 20 dargestellt.

*Tabelle 20: Verhältnisse zwischen den Wellenlängen 254 und 232 als Indikator des relativen Aromaten- zu Alken-Verhältnis verschiedener Bodenlösungen aus der ersten Phase des Gefäßversuchs*

Messung	Boden/ Substrat	Nitrat [mg L <sup>-1</sup> ]	DOC	Absorption		Verhältnis Aromaten (254)/Alkene (232)
				232,37 nm	254,68 nm	
13	EC2	18,2	54,1	0,959	0,481	<b>0,50</b>
4	SB3	18,6	56,2	1,363	1,234	<b>0,91</b>
9	EC2	24,4	58,8	0,947	0,421	<b>0,44</b>
1	SB3	24,8	45,0	1,118	0,672	<b>0,60</b>
17	EC2	56,5	34,8	1,097	0,446	<b>0,41</b>
9	SB3	57,4	51,8	1,373	0,887	<b>0,65</b>
17	EC3	70,4	61,6	1,023	0,217	<b>0,21</b>
2	SB2	71,5	29,1	0,881	0,273	<b>0,31</b>
15	BU3	249,9	57,7	1,009	0,815	<b>0,81</b>
5	FL1	247,6	24,1	1,239	0,26	<b>0,21</b>
2	BU3	634,4	47,8	1,006	0,471	<b>0,47</b>
21	FL3	630,8	27,5	1,371	0,138	<b>0,10</b>

Der im Verhältnis zu den Aromaten höhere Alkenanteil von EC im Vergleich zu SB könnte mit der anaeroben Genese des in dem Substrat verwendeten Torfs zusammenhängen, unter der diese Verbindungen nicht oder nur teilweise mineralisiert werden können. Im Gegensatz dazu können unter den aeroben Bedingungen der Kompostbildung Alkene abgebaut werden, so dass bei dem Substrat BU im Vergleich zu FL eine relative Anreicherung von Aromaten stattgefunden haben könnte. Eine relative Anreicherung von Aromaten (und auch Alkenen) vor allem in organischen Bodenhorizonten ist die Folge ihrer schweren biologischen Abbaubarkeit durch Mikroorganismen und wurde von vielen Untersuchungen bestätigt (z.B. Kögel-Knabner et al., 1992; Kalbitz et al., 2003).

Zudem können hydrophobe Bestandteile von DOC, welche von aromatischen Verbindungen dominiert werden (Dai et al., 1996), in mineralischen Böden zu großem Teil sorbiert sein (Jardine et al., 1989; Qualls & Haines, 1992; Dai et al., 1996; Kaiser et al., 2002; Marschner & Kalbitz, 2003; Jaffrain et al., 2007), was für FL zutreffen könnte und das kleinere Aromaten- zu Alken-Verhältnis im Vergleich zu BU mit erklären würde. Allerdings sind die Nitratkonzentrationen bei BU und FL sehr hoch und können Alkeneffekte bei 232 nm überlagern. Aus diesem Grund kann nicht

vollständig geklärt werden, wie groß der Einfluss der Alkene bei BU und FL tatsächlich ist.

### **Betrachtung der Schätzfehler**

Das Ergebnis der DOC-Strukturunterschiede spiegelt sich auch in der PMR-Kalibrierung und dessen Validierung wider. Die relativen und absoluten Schätzfehler der Kalibrierung sowie auch der Validierung der zwei Substrate sind deutlich höher als die der Böden (siehe Tabelle 17). Dabei sind die relativen Schätzfehler von EC am höchsten, was auf oben diskutiertes höheres Alken- zu Aromaten-Verhältnis hin deutet.

Insgesamt sind die relativen Schätzfehler der Kalibrierungen und Validierungen der drei Böden mit im Mittel unter 10,5 % für eine *in-situ* Methode sehr akzeptabel. Die absoluten Schätzfehler der Kalibrierungen und Validierungen der drei Böden bewegen sich unter  $42 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ , was bei einem angenommenen Wassergehalt von 25 % und einer Tiefe von 30 cm einem Fehler  $7,1 \text{ kg Nitrat-N ha}^{-1}$  entspricht und somit für die Düngungs-Praxis eine geringe Relevanz hat. Die Messmethode ist damit für einen Feldeinsatz sehr gut geeignet.

Für gärtnerische, insbesondere torfbasierte Substrate, ist die Messmethode nur bedingt geeignet, da sich relative Schätzfehler noch zwischen 3 und 66 % bewegen. Die absoluten Schätzfehler bleiben jedoch unter  $80 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ , was für die Praxis mit oben angenommenen Werten ein Düngungsfehler von  $14 \text{ kg Nitrat-N ha}^{-1}$  bedeuten würde und angesichts der Nitratauswaschungsmengen im intensiven Gemüsebau nicht relevant erscheint.

### **Zweite Phase des Gefäßversuchs**

In der zweiten Phase des Gefäßversuchs sollte die Eliminierung von DOC vor der spektralphotometrischen Messung durch verschiedene Adsorber untersucht werden. Des Weiteren, ob eine Universalkalibrierung dieser Messmethode anhand einer PMR möglich ist.

### **Vorsäulenversuch**

Mit den Vorsäulenversuchen sollte untersucht werden, ob anhand von sauren,  $\text{H}^+$ -belegten Kationenaustauschern und anhand von neutralen Adsorbentien (Florisil) ein Teil des DOC vor der UV-Nitratmessung eliminiert werden kann. Bei dem Boden SB und dem gärtnerischen Substrat BU könnte eine solche Vorreinigung der Lösung tatsächlich zu geringeren DOC-Konzentrationen der zu messenden Lösung geführt

haben. Die Ergebnisse sind jedoch nicht eindeutig und starken Schwankungen unterworfen. Zudem zeigen die Ergebnisse des Bodens FL das Gegenteil. Der Mittelwert der DOC-Konzentrationen von Saugkerzenproben mit VS ist dort mehr als doppelt so hoch wie der ohne VS. Da alle drei Wiederholungen von FL ein ähnliches Verhalten zeigen, können Artefakte einzelner VS ausgeschlossen werden. Die DOC-Konzentrationen von Saugkerzenproben mit und ohne VS gleichen sich gegen Ende des Versuchs jedoch immer mehr an. Ein anfängliches „Bluten“ der Kationenaustauscher, bei dem Austauscher eigenes DOC ausgespült wird, kann somit nicht ausgeschlossen werden. Allerdings wurden die VS eine Woche vor der ersten Probenahme angehängt, um eventuelle Verunreinigungen aus den Adsorbern auszuspülen. Warum dieser Effekt nur bei dem Boden FL auftritt, konnte nicht vollständig geklärt werden, da keine weiteren Untersuchungen mit den Saugkerzenlösungen angestellt wurden und in der Literatur keine vergleichbaren Experimente gefunden werden konnten.

Anhand der Daten ist optisch gut zu erkennen, dass die VS in diesem Versuch zu keiner deutlichen Verbesserung der UV-Nitratmessung beigetragen haben. Auf weitere statistische Tests wurde daher verzichtet.

### **PMR-Universalkalibrierung**

Die PMR-Universalkalibrierung, die anhand des kompletten Datensatzes aus der zweiten Phase des Gefäßversuchs durchgeführt wurde, zeigt u.a., dass die relativen Schätzfehler der Nitratkonzentrationen  $< 80 \text{ mg L}^{-1}$  sehr hoch sind, was jedoch durch die zum Teil sehr niedrigen Nitratwerte zu erklären ist. Dieser Zusammenhang wurde bereits in Kapitel 3.5.4 diskutiert, mit dem Hinweis, die absoluten Schätzfehler ebenfalls zu berücksichtigen. Diese liegen für Nitratkonzentrationen  $< 80 \text{ mg L}^{-1}$  unter  $97 \text{ mg L}^{-1}$ , was bei einem angenommenen Wassergehalt von 25 % und einer Tiefe von 30 cm maximal  $16,4 \text{ kg Nitrat-N ha}^{-1}$  sind. Dieser Wert liegt im Bereich der absoluten Schätzfehler für gärtnerische Substrate alleine, wie oben gezeigt wurde.

Der mittlere absolute Schätzfehler der Kalibrierung bzw. Validierung über alle Daten liegt bei  $15,2$  bzw.  $23,6 \text{ mg L}^{-1}$ , was mit denselben Annahmen umgerechnet  $2,6$  bzw.  $4 \text{ kg Nitrat-N ha}^{-1}$  sind. Bei einem Mindestvorrat in den ersten 30 cm Boden von  $30 - 60 \text{ kg N ha}^{-1}$  für viele Gemüsekulturen (Feller & Fink, 2007) ist dieser Fehler für die Praxis akzeptabel.

In diese Universalkalibrierung geht die gesamte Variabilität chemischer Hintergrundmatrix der Saugkerzenlösungen von zwei Böden (FL und SB) und einem

gärtnerischen Substrat (BU) ein. Trotz dieser hohen Variabilität können mit dieser Kalibrierung Nitratkonzentrationen in praxisrelevanten Bereichen geschätzt werden. Eine Universalkalibrierung ohne das gärtnerische Substrat BU, welches die Gesamtvariabilität der chemischen Hintergrundmatrix stark ansteigen lässt, liefert bessere mittlere relative Schätzfehler (Tabelle 19).

Die absoluten mittleren Schätzfehler der Kalibrierung, die durch den Ausschluss von BU bei der Universalkalibrierung entstehen, verbessern sich nur leicht, während bei der Validierung eine Verschlechterung eintritt. Dies kann eventuell auf die durch den Ausschluss der BU-Daten geringere Datenmenge für die Kalibrierung zurückgeführt werden. Andersherum betrachtet können die, trotz hoher chemischer Variabilität der Bodenlösungen, geringen Schätzfehler dieser Universalkalibrierung mit der hohen Anzahl an Kalibrierpunkten ( $n = 161$ ) zusammenhängen.

Für die Praxis bedeutet dies, dass es demnach nahezu irrelevant ist, ob eine Kalibrierung aus Daten besteht, die nur aus Böden stammen oder ob die Daten aus einer Mischung von Böden und gärtnerischem Substrat stammen, wenn eine hohe Anzahl an Daten für eine Kalibrierung zur Verfügung steht.

#### **Messung der „Standardbodenlösung“: Stabilität des Messsignals im Versuchsverlauf**

Die Ergebnisse der spektralphotometrischen Messungen der „Standardbodenlösung“, die in der zweiten Phase des Gefäßversuchs jeweils vor und nach jeder Messung der Saugkerzenlösungen durchgeführt wurden, zeigen wiederholt die hohe Reproduzierbarkeit dieser Messungen und Stabilität des Messsignals.

#### **3.6.5 Schlussfolgerungen**

In der ersten Phase des Gefäßversuchs konnte wiederholt gezeigt werden, dass der Nachweis von Nitrat unter realitätsnahen Randbedingungen mit diesem Messsystem möglich ist. Außerdem konnten weitere Erkenntnisse zu Auswirkungen unterschiedlicher DOC-Qualitäten auf die UV-Nitratmessung gewonnen werden.

Gärtnerische Substrate, die keinen Mineralboden enthalten, können in Verbindung mit der Messmethode benutzt werden. Durch die höhere Variabilität der chemischen Zusammensetzung des DOC und höheren DOC-Konzentrationen der Lösung können die Ergebnisse jedoch höhere Schätzfehler bei der Kalibrierung und somit bei der Berechnung der Nitratkonzentration aufweisen, als dies bei mineralischen Böden der Fall ist.

Somit eignet sich diese Messmethode für mineralische Böden besser als für gärtnerische Substrate, die keinen Mineralboden enthalten.

Bei einer Universalkalibrierung ist es jedoch irrelevant, ob diese mit Daten aus verschiedenen Böden und gärtnerischen Substraten oder nur mit Daten aus verschiedenen Böden erstellt wird, vorausgesetzt der Datensatz ist groß genug.

Für eine genauere Schätzung der Nitratkonzentration an einem Standort sollte jedoch, wie schon in Mayer (2012) empfohlen, eine standortsbezogene Kalibrierung durchgeführt werden.

Vorsäulen mit verschiedenen Adsorbentien zur Eliminierung von DOC vor der spektralphotometrischen Messung haben sich in diesem Versuch nicht bewährt. Es konnte keine deutliche Abnahme der DOC-Konzentration durch diese Vorsäulen beobachtet werden.

### **3.7 *In-situ* Anwendung des kompletten NITROM-Prototyps inklusive automatischer Fertigation mit begleitenden Untersuchungen – Gewächshausversuch II**

#### **3.7.1 Ziele**

Mit diesem *in-situ* Versuch wurden folgende Ziele verfolgt:

- Test der Technik des kompletten NITROM-Prototyps im Dauerbetrieb (Datenfernübertragung, Steuerung der Mess- und Düngetechnik, Zusammenspiel der beiden Komponenten) unter realitätsnahen Anwendungsbedingungen
- Datenerhebung mit dem NITROM-Prototyp und Berechnung der aktuellen Nitratkonzentration in der Bodenlösung anhand einer Kalibrierung
- Wiederfindung der Düngemenge in den NITROM-Messwerten

#### **Ziele der begleitenden Untersuchungen**

- Untersuchung der räumlichen Variabilität bezüglich der Nitratkonzentration in den Befeuchtungszwiebeln der Tröpfchenbewässerung mittels Saugkerzen
- Überprüfung der Nitrat-N-Gehalte in den gedüngten Beeten mittels Bohrstockbeprobungen zu verschiedenen Zeitpunkten
- Vergleich der Saugkerzenergebnisse mit Nitrat-N-Werten aus den Bohrstockbeprobungen

#### **3.7.2 Material und Methoden**

Der Versuch wurde in einem Foliengewächshaus (8 x 25 m) auf der Versuchsstation für Gartenbau der Universität Hohenheim im Zeitraum vom 26.11.2013 – 11.04.2014 durchgeführt. Das Gewächshaus ist in 15 quer angelegte Beete unterteilt (jeweils 1,2 x 6 m). Von den 15 Beeten wurden 4 nebeneinander liegende Beete als Versuchsfläche ausgewiesen (Beet 2 – 5). Zwei Beete waren für die Düngung mit dem NITROM vorgesehen und zwei Beete sollten nach der  $N_{\min}$ -Methode gedüngt werden, wurden aber letztendlich aufgrund sehr hoher Nitrat-Startwerte gar nicht gedüngt und dienten so als ungedüngte, optische Referenz. Der Boden in diesem Gewächshaus ist ein aufgeschütteter Mutterboden aus Lösslehm und nach Informationen der Gartenbauleitung nährstoff- und humusarm. Die Vorkultur war Paprika, deren Wurzeln bei der Ernte im Boden verblieben. Das Gewächshaus wurde über den ganzen Winter auf 12°C geheizt.

Die vier Versuchsbeete wurden mit je zwei druckkompensierten Schläuchen für Tröpfchenbewässerung ausgestattet (Tropfabstand 30 cm,  $2,1 \text{ L h}^{-1} \text{ Tropfer}^{-1}$ ). Am 27.11. wurden alle 15 Beete mit jeweils vier Reihen drei Wochen alter Spinatpflanzen bepflanzt. Auf den vier Versuchsbeeten wurden die Pflanzen mit einem Abstand von 15 cm gesetzt, so dass ein Tropfer jeweils vier Pflanzen versorgte (Abbildung 64).

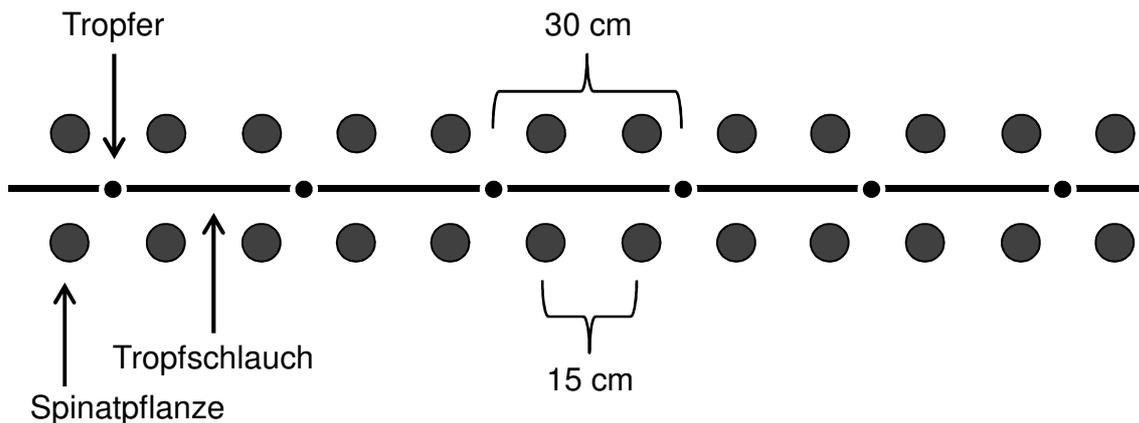


Abbildung 64: Anordnung der Spinatpflanzen um den Tropfschlauch

In der ersten Woche wurde zweimal überkopf bewässert, so dass der Boden eine gleichmäßige Feuchte bekam und die Spinatpflanzen gut anwachsen konnten. Am 04.12. wurde mit der Tröpfchenbewässerung begonnen und 1 mm am Tag bewässert (Bewässerungszeit: 7 Minuten pro Tag).

Anfang März wurde der NITROM-Prototyp, wie er in Kapitel 3.1 beschrieben ist, im Gewächshaus installiert. Die Messkomponente wurde mittig in einem für die Düngung vorgesehenen Beet aufgestellt und an eine vier Wochen zuvor installierte Saugkerze angeschlossen. Die Saugkerze wurde direkt unter einer Tropfstelle des Bewässerungsschlauches in 15 – 20 cm Tiefe und einem Winkel von  $45^\circ$  installiert. Die Position der Saugkerze ist Abbildung 69 zu entnehmen. Über die Steuerungssoftware wurde ein Unterdruck von -350 – -450 mbar eingestellt, welcher von dem Drucksensor der Messkomponente überwacht und geregelt und von der Minivakuumpumpe realisiert wurde. Die Düngekomponente wurde am Beetrand aufgebaut und in das Bewässerungssystem integriert (Abbildung 65).

Am 06.03. gegen 12:00 Uhr wurden die Messungen gestartet. Über die Steuerungssoftware wurde der „Automessmodus“ aktiviert und ein Messintervall von einer halben Stunde eingestellt. Zuvor wurde die Fließgeschwindigkeit der

Bodenlösung durch die Messzelle anhand der während 12 Stunden aufgefangenen Menge ermittelt. So konnte festgestellt werden, in welchem Zeitabstand sich die Bodenlösung in der Messzelle vollständig ausgetauscht hatte. Die Messzelle hatte ein Hohlraumvolumen von ca. 2 ml (siehe Kapitel 3.1.1). Auch wenn die vollständige Aktualisierung der Bodenlösung in der Messzelle länger als eine halbe Stunde dauerte, sollte dieses kurze Messintervall dazu dienen, an der höheren Datenmenge möglichst viel über das Messverhalten des Systems zu lernen.

Die Messdaten wurden per GPRS zur weiteren Auswertung auf den zentralen Server, auf dem die Steuerungssoftware lief, übermittelt.

Insgesamt wurde vier Wochen lang jede halbe Stunde ein Messwert erhoben, wobei es aus verschiedenen Gründen immer wieder zu Messunterbrechungen und somit zu Datenlücken kam.

Gedüngt wurde nach dem Bedarf der Kultur. (06.03. 20 kg N ha<sup>-1</sup>, 19.03. 40 kg N ha<sup>-1</sup>, 01.04. 50 kg N ha<sup>-1</sup>, 07.04. 40 kg N ha<sup>-1</sup>). Die letzte Düngegabe orientierte sich nicht mehr am Bedarf der Kultur, sondern wurde zum Testen der Technik gegeben. Getestet werden sollte der Nachweis einer Düngegabe, die im kurzen Abstand auf eine vorhergehende Düngung folgt.

Der verwendete Dünger YaraLiva™ Calcinit™ ist ein wasserlöslicher Dünger der Firma Yara, der sehr gut für Fertigationssysteme geeignet ist, da er sich rückstandslos in Wasser löst. Er hat einen N-Anteil von 15,5 % (14,4 % Nitratstickstoff, 1,1 % Ammoniumstickstoff) und 26,3 % Calciumoxid. Die Löslichkeit beträgt bei 20°C 1200 g L<sup>-1</sup> ([www.yara.de](http://www.yara.de)). Für die Düngung der Spinatkultur wurde eine 5 % ige DüngeLösung angesetzt. Diese Konzentration wurde gewählt, um eine auf den Bewässerungszyklus abgestimmte Menge des Düngers auszubringen.

Der komplette Versuchsaufbau mit Mess- und Düngekomponente sowie Bestandteile der begleitenden Untersuchungen (Vakuumbehälter, Sammelflaschen) sind in Abbildung 65 dargestellt (der Spinat im Rest des Gewächshauses war zum Zeitpunkt der Aufnahme dieses Bildes schon geerntet).



Abbildung 65: Versuchsaufbau im Gewächshaus mit Messkomponente (1), Düngekomponente (2), Düngehälter (3), Vakuumbehälter für Saugkerzen (4), Sammelflaschen für Saugkerzen (5).

Die Dünge- bzw. Messkomponente im Detail sind in Abbildung 66 bzw. Abbildung 67 dargestellt.

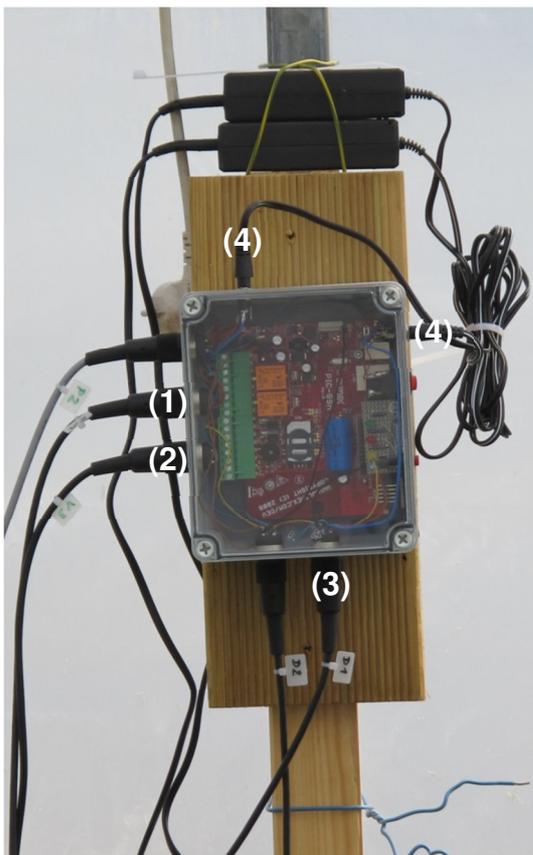


Abbildung 66: Mikrocontroller der Düngekomponente im Detail: Anschlüsse für Ventile (1), Durchflusssensoren (2), Düngepumpe (3) und 12 Volt Netzstecker (4)

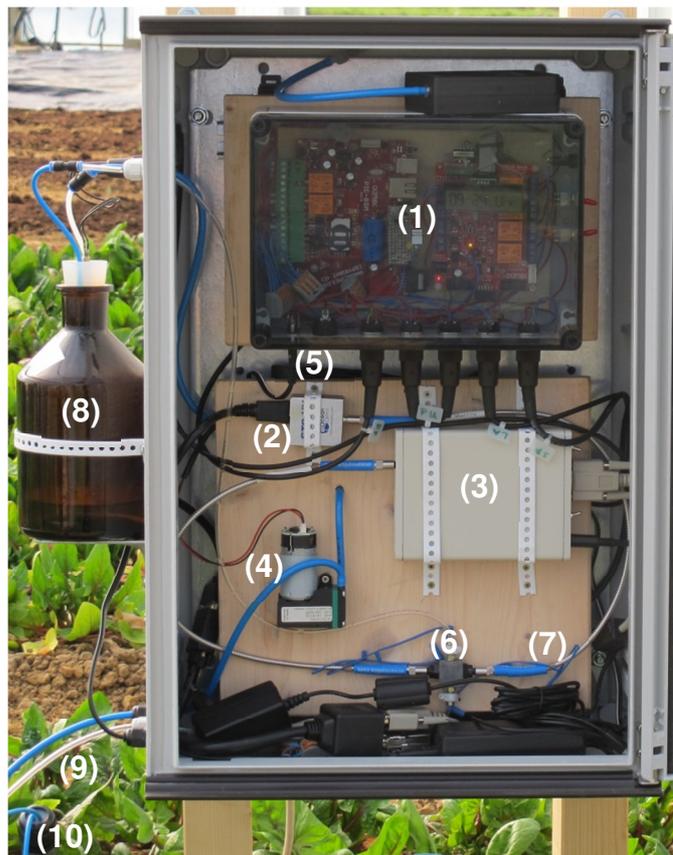


Abbildung 67: Messkomponente im Detail: Mikrocontroller (1), Spektrometer (2), Xenonlichtquelle (3), Minivakuumpumpe (4), Drucksensor (5, hinter Holzbrett), Messzelle (6), Lichtleitfasern (7), Sammelflasche mit Füllstandsmelder (8), Schlauch zur Saugkerze (9), Saugkerze (10)

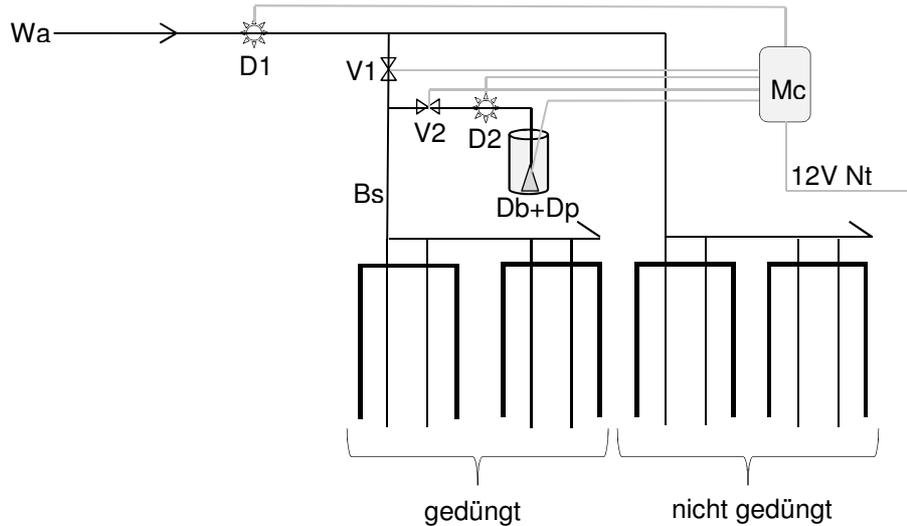


Abbildung 68: Düngekomponente mit Düngeführung in die Bewässerung und Steuerung mittels verschiedener Ventile und Durchflusssensoren. Wa: Wasseranschluss, D1 und D2: Durchflusssensoren, V1 und V2: Magnetventile, Bs: Bewässerungsschlauch, Db+Dp: Düngebehälter und Düngepumpe, Mc: Mikrocontroller, 12V Nt: 12 Volt Netzteil

Die Düngekomponente mit Düngeführung in die Bewässerung und Steuerung mittels verschiedener Ventile und Durchflusssensoren ist schematisch in Abbildung 68 dargestellt. Der Durchflusssensor D1 in der Bewässerungsleitung detektiert den Wasserfluss und meldet dem Mikrocontroller (Mc) den Bewässerungszyklus. Liegt ein Düngebefehl vor, wird nach einer Minute Ventil V1 geschlossen und gleichzeitig die Düngepumpe (Dp) im Düngebehälter (Db) gestartet. Danach wird Ventil V2 geöffnet, so dass der Dünger in die zwei zu düngenden Beete fließt. Die zwei nicht gedüngten Beete werden weiterhin bewässert. Der Durchflusssensor D2 detektiert die applizierte Düngemenge und gibt ein Signal, sobald der Düngeauftrag „abgearbeitet“ ist. Ist dies der Fall, geht die Düngepumpe aus, V2 schließt und V1 öffnet wieder.

Die Menge des Düngers wurde so berechnet, dass nach einem Düngeauftrag die Bewässerung noch mindestens eine Minute den restlichen Dünger aus dem Bewässerungsschlauch spülen konnte.

### Begleitende Untersuchungen

Die Untersuchung der räumlichen Variabilität bezüglich der Nitratkonzentration in den Befeuchtungszwiebeln der Tröpfchenbewässerung wurde mit zehn Saugkerzen durchgeführt. Eine Beschreibung der verwendeten Saugkerzen findet sich in Kapitel 3.5.2. Die Saugkerzen wurden am 10.12. in einer Tiefe von 15 – 20 cm und in einem

Winkel von 45° direkt unter den Tropfstellen des Bewässerungsschlauches in den zwei gedüngten Beeten installiert. Dabei wurde jedes der zwei Beete mit fünf Saugkerzen ausgestattet. Der Abstand zwischen den Saugkerzen betrug zwei bis vier Meter. Die Anordnung der Saugkerzen auf den zwei Beeten ist in Abbildung 69 dargestellt.

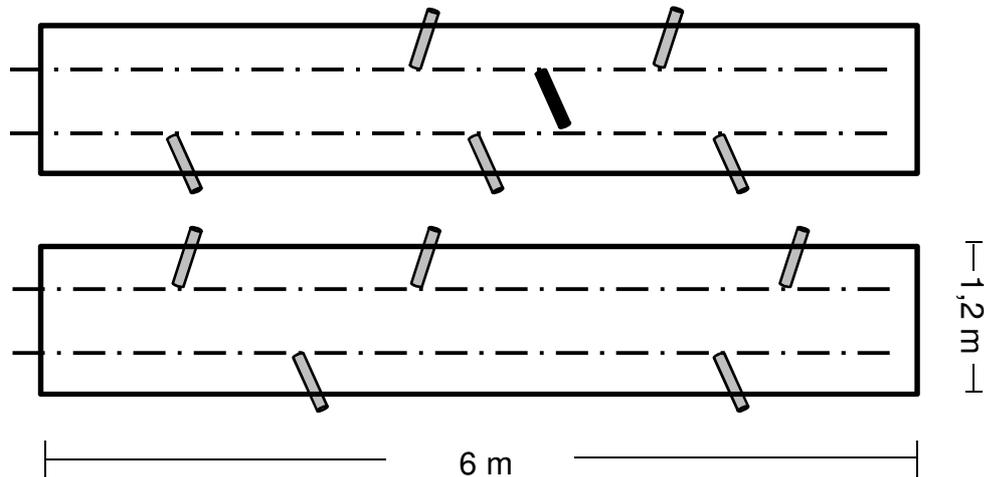


Abbildung 69: Anordnung der Saugkerzen auf den zwei für die Düngung vorgesehenen Versuchsbeeten. Die Saugkerze für das NITROM ist schwarz dargestellt, die Punkte in den gestrichelten Linien (Bewässerungsschlauch) stellen die Tropfstellen dar

Jede Saugkerze wurde an eine Saugflasche angeschlossen. Diese wurden alle miteinander verbunden und an einen zentralen Vakuumbehälter angeschlossen, so dass alle Saugkerzen mit gleichem Unterdruck versorgt waren (siehe Abbildung 65). Der Vakuumbehälter wurde ein bis zweimal pro Woche auf -600 mbar evakuiert. Um einen kontinuierlichen Wasserfluß vom Boden zur Saugkerze hin aufrecht zu erhalten, wurde darauf geachtet, dass der Unterdruck nicht unter -300 mbar fällt. Nach fünfwöchiger Equilibrierungszeit der Saugkerzen wurde mit der Probenahme begonnen. Zwei Tage vor jeder Probenahme wurden alle Sammelflaschen geleert. Insgesamt wurden alle zehn Saugkerzen jeweils viermal beprobt. Die Probenahmen erfolgten an folgenden Terminen: (1): 14.01., (2): 20.02., (3): 12.03. und (4): 27.03.. An den Terminen eins, zwei und vier wurden auch Bohrstockbeprobungen durchgeführt (siehe Tabelle 21), so dass die Ergebnisse verglichen werden können. Die Bodenlösungsproben wurden nach der Probenahme eingefroren und im Labor mit einer Standardmethode (siehe Kapitel 3.5.2) auf ihre Nitratkonzentration analysiert. Die Proben der ersten Probenahme wurden zusätzlich auf ihre DOC-Konzentration analysiert.

Für die Überprüfung der Nitrat-N-Gehalte auf den gedüngten Beeten mittels Bohrstockbeprobungen wurden an fünf Terminen Bodenproben der ersten 30 cm des Oberbodens genommen. Die Proben wurden von verschiedenen Bereichen der gedüngten Beete genommen: aus der Befeuchtungszwiebel der Tropfer des Bewässerungsschlauches (in der Tropfstelle), in der Spinatreihe und in der Mitte des Beets, wo kein Bewässerungsschlauch lag und es somit am trockensten war. Es wurden immer jeweils drei bis fünf Einstiche zu einer Mischprobe vereint und dreifach wiederholt. Die ersten Proben vom 26.11. wurden vor der Bewässerung und Bepflanzung der Beete vorgenommen und stammen daher nicht von einem bestimmten Bereich des Beets. Des Weiteren wurden nicht bei jedem Probenahmetermin alle Bereiche im Beet beprobt. Tabelle 21 gibt einen Überblick über die beprobten Beetbereiche an den einzelnen Probenahmeterminen.

*Tabelle 21: Termine der Bohrstockbeprobungen und beprobte Beetbereiche*

<b>Probenahmetermin</b>	<b>Beprobte Beetbereiche</b>
(1) 26.11.	Ganzes Beet
(2) 14.01.	In Tropfstelle und Mitte vom Beet
(3) 20.02.	In Tropfstelle, in Spinatreihe und Mitte vom Beet
(4) 27.03.	In Tropfstelle, in Spinatreihe und Mitte vom Beet
(5) 11.04.	In Tropfstelle

Die Bodenproben wurden nach der Entnahme tiefgefroren und von der Firma QuickLab (Böblingen) auf ihren Nitrat- und Wassergehalt analysiert.

Für den Vergleich der Nitrat-N-Werte aus den Bohrstockbeprobungen mit den Messwerten der Saugkerzen wurden die Ergebnisse der Bodenproben aus den Tropfstellen herangezogen, da die Saugkerzen ebenfalls direkt unter einer Tropfstelle installiert waren (s.o.). Für diesen Vergleich wurden für die Probenahmeterminen 27.03. und 11.04. auch die für den jeweiligen Tag gemittelten Ergebnisse des NITROM herangezogen, da die Saugkerze des NITROM ebenfalls unter einer Tropfstelle installiert war.

Abbildung 70 zeigt noch einmal die einzelnen Schritte und Maßnahmen des Versuchs zum Test der Technik des NITROM sowie der Begleituntersuchungen im Zeitverlauf.

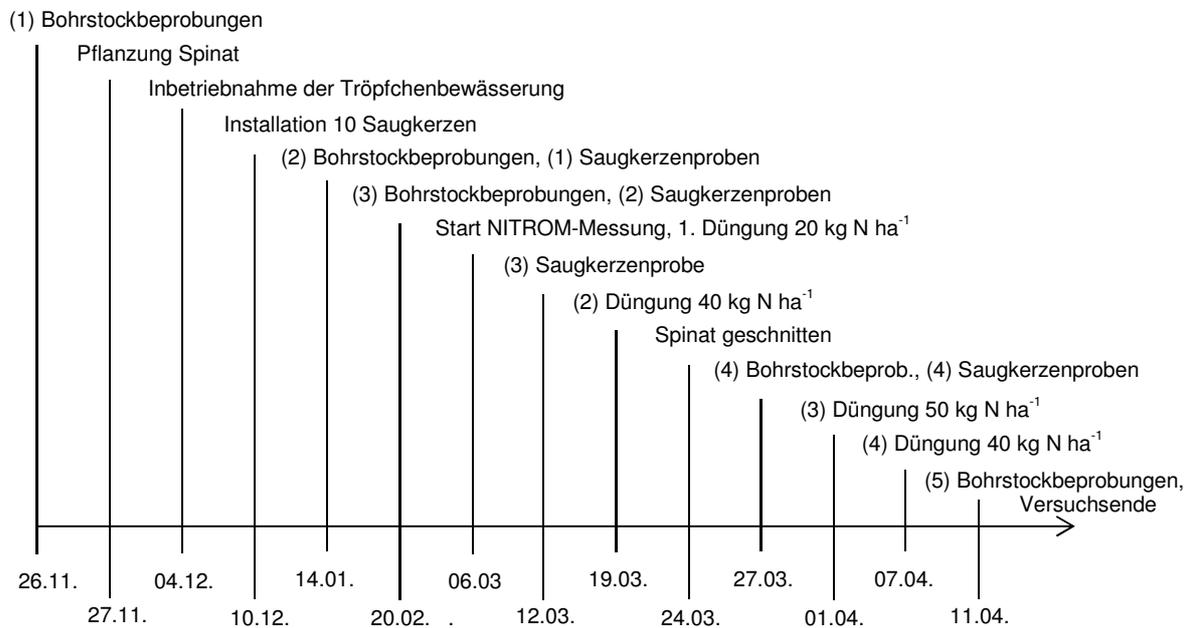


Abbildung 70: Einzelne Schritte und Maßnahmen des Versuchs zum Test der Technik des NITROM sowie der Begleituntersuchungen im Zeitverlauf

### Statistische Auswertung und Kalibrierung

Auch in diesem Versuch wurde die Messung standortspezifisch kalibriert.

Im Gegensatz zu den vorherigen Versuchen (Kapitel 3.5 und 3.6), bei denen die Kalibrierung im Nachhinein anhand der tatsächlich während der Messperiode im Boden gemessenen Werte durchgeführt wurde, wurde sie in diesem Versuch vor der Feldmessung durchgeführt. Dazu wurde von den Beeten im Gewächshaus ein 20 Liter-Eimer voll Boden entnommen, eingeschlämmt und über zwei Wochen lang mit Saugkerzen Bodenlösung daraus gesammelt. Um für die Kalibrierung eine möglichst nitratarme Bodenlösung zu erhalten, wurde diese in mehreren Durchläufen mit der dafür vorgesehenen Nanofiltrationsanlage diafiltriert (siehe Kapitel 3.4.3). Insgesamt wurden neun Liter Bodenlösung zum Filtrieren in die Anlage gegeben. Nachdem drei Liter Permeat abgeflossen waren, wurden wieder drei Liter destilliertes Wasser hinzugegeben. Dieser Schritt wurde sechsmal wiederholt, so dass die Bodenlösung am Ende insgesamt mit 18 Liter destilliertem Wasser verdünnt wurde. Im letzten Durchlauf wurde kein destilliertes Wasser mehr hinzugegeben, so dass die Bodenlösung von neun auf sechs Liter aufkonzentriert wurde und insgesamt 21 Liter

Permeat entstanden, welches verworfen wurde. Das Konzentrat, welches nun an Nitrat abgereichert war, konnte für die standortspezifische Kalibrierung verwendet werden. Um den Nitrat-Abreicherungsprozess zu dokumentieren, wurden nach 9, 12, 15, 18 und 21 Litern Permeatausfluss Proben vom Konzentrat genommen und im Labor auf ihre Nitratkonzentration analysiert. Um die Entwicklung der DOC-Konzentration während der Filtration zu verfolgen, wurden die Proben ebenfalls auf ihre DOC-Konzentration analysiert.

Für die Kalibrierung wurde die filtrierte Bodenlösung neunmal verdünnt, um unterschiedliche DOC-Konzentrationen zu generieren. Dabei wurden jeweils 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 und 90 ml der Bodenlösung mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Inklusive der filtrierten Ursprungslösung standen so von der Kalibrierlösung zehn unterschiedliche DOC-Konzentrationsschritte zur Verfügung, die mit unterschiedlichen Nitratkonzentrationen ( $20 - 1000 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ ) versetzt wurden. Die unterschiedlichen Nitratkonzentrationen wurden mit  $\text{KNO}_3$  (Reinheitsgrad p.a.) angesetzt, welches für jede Konzentration entsprechend eingewogen und mit den jeweiligen DOC-Verdünnungen auf 100 ml aufgefüllt wurde. Insgesamt wurden 40 Kalibrierpunkte erstellt. Zur Überprüfung und höheren Präzision der Kalibrierung wurde in allen 40 Kalibrierlösungen mit einer Standardlabormethode die Nitratkonzentration bestimmt.

Es wurde darauf geachtet, dass unter den Kalibrierpunkten eine möglichst hohe Streuung entsteht, um eine große Bandbreite von Nitrat- und DOC-Konzentrationen in der Kalibrierung zu hinterlegen. Die filtrierte Ursprungslösung stellt dabei mehr Kalibrierpunkte als die neun DOC-Verdünnungsschritte (10 von 40), da diese Lösung der Bodenlösung in den Versuchsbeeten am ähnlichsten ist.

Abbildung 71 zeigt das Kalibrierdiagramm, in dem die unterschiedlichen Nitratkonzentrationen bei den jeweiligen DOC-Verdünnungsschritten dargestellt sind. DOC-Verdünnungsschritt 0 ist dabei die filtrierte Ursprungslösung, DOC-Verdünnungsschritt 1 enthält 90 ml der filtrierten Ursprungslösung und 10 ml destilliertes Wasser usw.

Während der Messung im Feld wurden zwei unterschiedliche Kalibrierungen angewandt, welche sich durch die Wahl der Wellenlängen (Prädiktorvariablen) unterschieden, wobei 6 Wellenlängen bei beiden Kalibrierungen identisch geblieben sind (Tabelle 22). In der ersten Woche der Feldmessung (06.03. – 12.03.) wurde

Kalibrierung 1, mit Daten von 13 Wellenlängen und die restliche Versuchszeit Kalibrierung 2, mit Daten von 15 Wellenlängen angewandt.

Mit 36 der 40 Kalibrierpunkte und den entsprechenden Daten der 13 bzw. 15 Wellenlängen wurde eine PMR zweiten Grades durchgeführt, deren Konstante und einzelne Parameter für die Berechnung der Nitratkonzentration während der Feldmessungen herangezogen wurden. 4 der 40 Kalibrierpunkte (10 %) wurden zur Validierung der Kalibrierung herangezogen. Sie sind in Abbildung 71 als Validierpunkte kenntlich gemacht. Die einzelnen Messwerte der Kalibrier- und Validierpunkte können im Anhang 1.13 eingesehen werden.

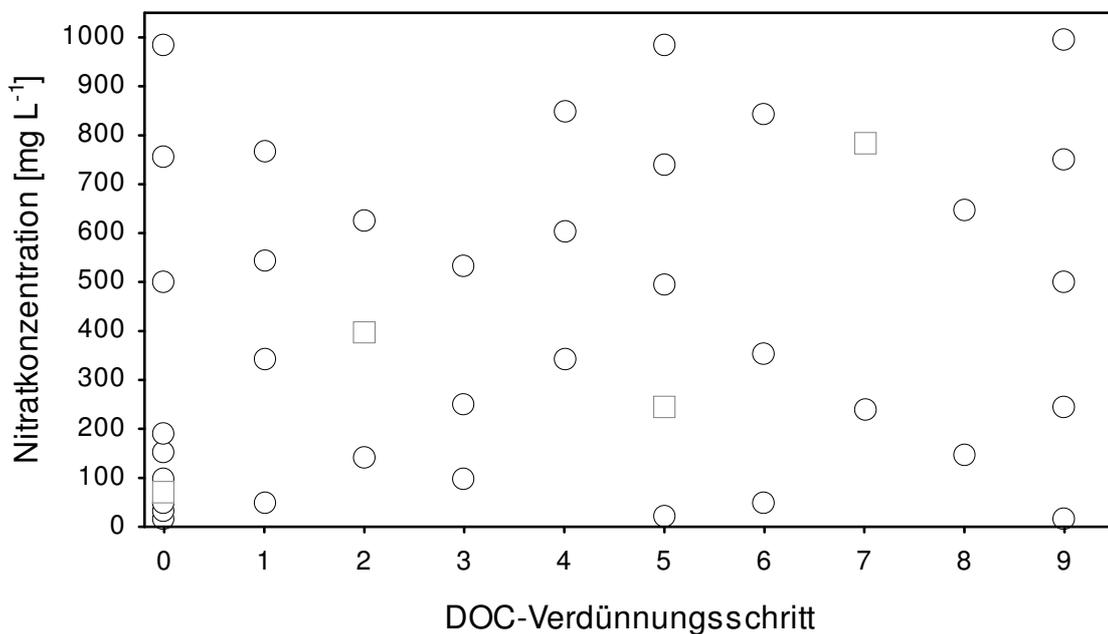


Abbildung 71: Kalibrierdiagramm mit Kalibrierpunkten (O) und Validierpunkten (□)

Die relativen Schätzfehler der Kalibrierungen und Validierungen wurden mit der in Kapitel 3.5.2 eingeführten Formel berechnet.

Die Wellenlängen für die Kalibrierungen wurden anhand des Emissionsspektrums der Bodenlösung ausgewählt. Dabei wurden Wellenlängen aus den zwei Bereichen der Nitratmessung (niedrige (230 – 240 nm) und hohe (240 – 250 nm) Nitratkonzentrationen) sowie aus dem Bereich der Referenzwellenlängen (250 – 260 nm) berücksichtigt. Die ausgewählten Wellenlängen wurden in der Steuerungssoftware als Kalibrierung hinterlegt, so dass die Messkomponente nur die Daten dieser 13 bzw. 15 Wellenlängen an den zentralen Server übermittelte.

Die Wellenlängen der zwei Kalibrierungen sind in Abbildung 72 als Punkte und Dreiecke auf dem Emissionsspektrum der Kalibrierbodenlösung dargestellt und in Tabelle 22 noch einmal aufgelistet.

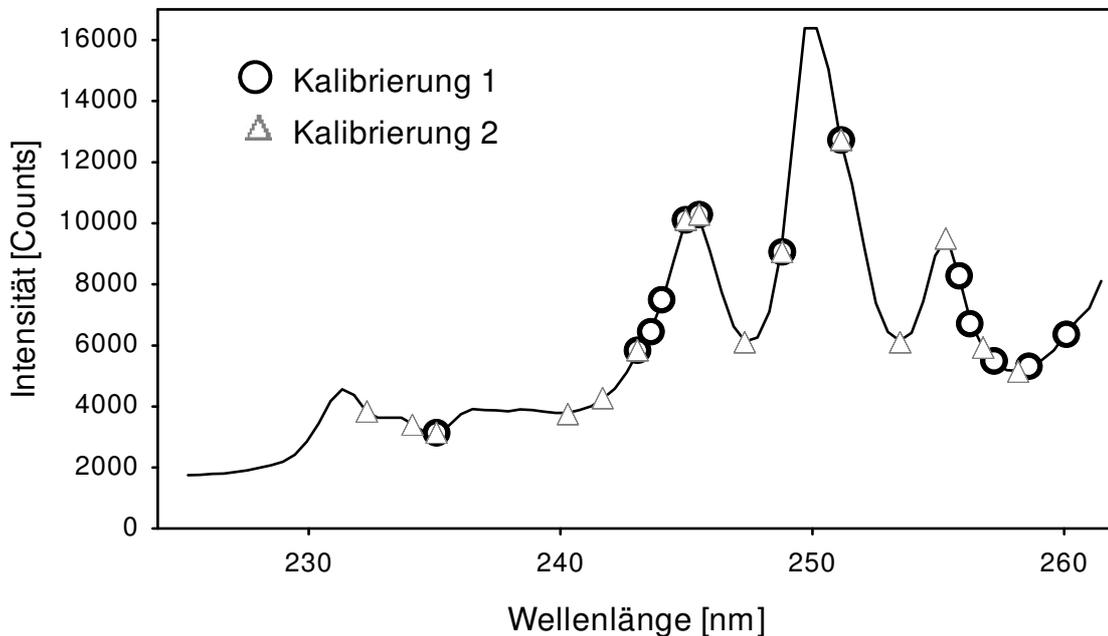


Abbildung 72: Wellenlängen für Kalibrierung 1 und 2 der Feldmessungen im Gewächshausversuch II

Die über die PMR aus den Messdaten des NITROM ermittelten Nitratkonzentrationen der Bodenlösung, berechnet als  $\text{mg NO}_3^- \text{-N L}^{-1}$ , wurden für die Beschreibung der Ergebnisse anhand des mittleren volumetrischen Bodenwassergehalts von 17 % und der Durchwurzelungstiefe von Spinat (30 cm) in die praxisrelevantere Einheit  $\text{kg NO}_3^- \text{-N ha}^{-1}$  umgerechnet. Der Bodenwassergehalt wurde zu diesem Zweck an den Messstellen der Saugkerzen (Tropfstellen des Schlauches) mehrmals mit einer FDR-Sonde (FDR, engl.: Frequency Domain Reflectometry) (ThetaSonde ML2x der Firma EcoTech) bestimmt.

Des Weiteren wurden die in  $\text{kg NO}_3^- \text{-N ha}^{-1}$  umgerechneten Messdaten unter Anwendung eines gleitenden Mittels geglättet. Dabei wurde für jeden Messpunkt ein Mittelwert aus dem Messpunkt selbst und den zwei links und rechts davon liegenden Messpunkten erstellt.

Die für die spektralphotometrischen Messungen eingestellte Integrationszeit betrug für alle Messungen 500 ms (Pulsperiode der Lampe: 50 ms, integrierte Pulszahl: 10 Pulse).

*Tabelle 22: Wellenlängen für Kalibrierung 1 und 2 der Feldmessung im Gewächshausversuch II*

<b>Wellenlängen</b>	
<b>Kalibrierung 1</b>	<b>Kalibrierung 2</b>
235,10	232,27
243,10	234,16
243,58	235,10
244,05	240,28
244,99	241,69
245,46	243,10
248,76	244,99
251,11	245,46
255,82	247,34
256,29	248,76
257,23	251,11
258,65	253,47
260,06	255,35
	256,76
	258,18

Weitere statistische Auswertungen wurden mit den Daten der Bohrstockbeprobungen und den Daten der zehn Saugkerzen durchgeführt.

Neben der Bildung von Mittelwerten und Standardabweichungen wurden von vier Terminen Daten der Saugkerzenbeprobungen mit Daten der Bohrstockbeprobungen verglichen und auf signifikante Unterschiede geprüft. Von zwei Terminen wurden zusätzlich die über den jeweiligen Tag gemittelten NITROM-Messwerte für den Vergleich herangezogen. Der Signifikanztest wurde mit Tukey's HSD (Honestly Significant Difference) Test für ungleiche Stichprobenanzahl durchgeführt.

Aus den Ergebnissen der 10 Saugkerzen wurde jeweils die Schätzgenauigkeit der Mittelwerte ermittelt, indem der Standardfehler durch den jeweiligen Mittelwert geteilt wurde.

Mittels des mittleren Bodenwassergehalts von 17 % und der Durchwurzelungstiefe von Spinat (30 cm) wurde bei den Saugkerzenproben, äquivalent zu den NITROM-Messwerten, die Nitratkonzentration ( $\text{mg NO}_3^- \text{L}^{-1}$ ) in den Nitrat-N-Gehalt ( $\text{kg NO}_3^- \text{-N ha}^{-1}$ ) umgerechnet.

### 3.7.3 Ergebnisse

#### Nanofiltration – Vorbereitung der Kalibrierbodenlösung

Die Ergebnisse (Nitrat- und DOC-Konzentrationen) der einzelnen Filtrationsschritte zur Entfernung des Nitrats aus der Kalibrierlösung über die Nanofiltration sind in Tabelle 23 dargestellt.

*Tabelle 23: Nitratentfernung aus der Kalibrierbodenlösung mittels Nanofiltration (DW = destilliertes Wasser)*

Probe	Nitrat- konzentration im Konzentrat [mg L <sup>-1</sup> ]	Nitrat- abnahme im Konzentrat [mg L <sup>-1</sup> ]	DOC- Konzentration im Konzentrat [mg L <sup>-1</sup> ]	Verworfen Permeat- menge [L]
Ursprungslösung	137,3		12,4	
1. nach 6 L DW	63,1	74,2	8,6	9
2. nach 9 L DW	48,1	15,1	7,6	12
3. nach 12 L DW	36,5	11,6	6,7	15
4. nach 15 L DW	26,2	10,3	6,3	18
5. nach 18 L DW = Kalibrierlösung	20,2	6,1	6,1	21

Die zur Entfernung des Nitrats mittels Nanofiltration vorgesehene Bodenlösung hatte vor der Filtration eine Nitratkonzentration von 137,3 mg L<sup>-1</sup>. Die erste Probe, die nach der Zugabe von sechs Litern destilliertem Wasser und nach dem Ausfluss von neun Litern Permeat genommen wurde, zeigte bereits eine Nitrat- abnahme von 54 % (von 137,3 auf 63,1 mg L<sup>-1</sup>). In den nächsten Filtrationsschritten nahm die Nitratkonzentration nach Verdünnung der Bodenlösung mit jeweils drei Litern destilliertem Wasser sukzessive ab, bis nach insgesamt 18 Litern zugegebenem destilliertem Wasser und 21 Litern Permeatausfluss noch 20,2 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup> in der Bodenlösung vorhanden war. Somit wurden 85,3 % des ursprünglich in der Bodenlösung vorhandenen Nitrats über die Nanofiltration eliminiert.

Die DOC-Konzentration der Bodenlösung nahm von 12,4 auf 6,1 mg L<sup>-1</sup> ab.

## Feldmessung mit dem NITROM

Die Daten, die während der sechswöchigen Messperiode mit dem NITROM erhoben wurden, sind in Abbildung 73 dargestellt (n = 998).

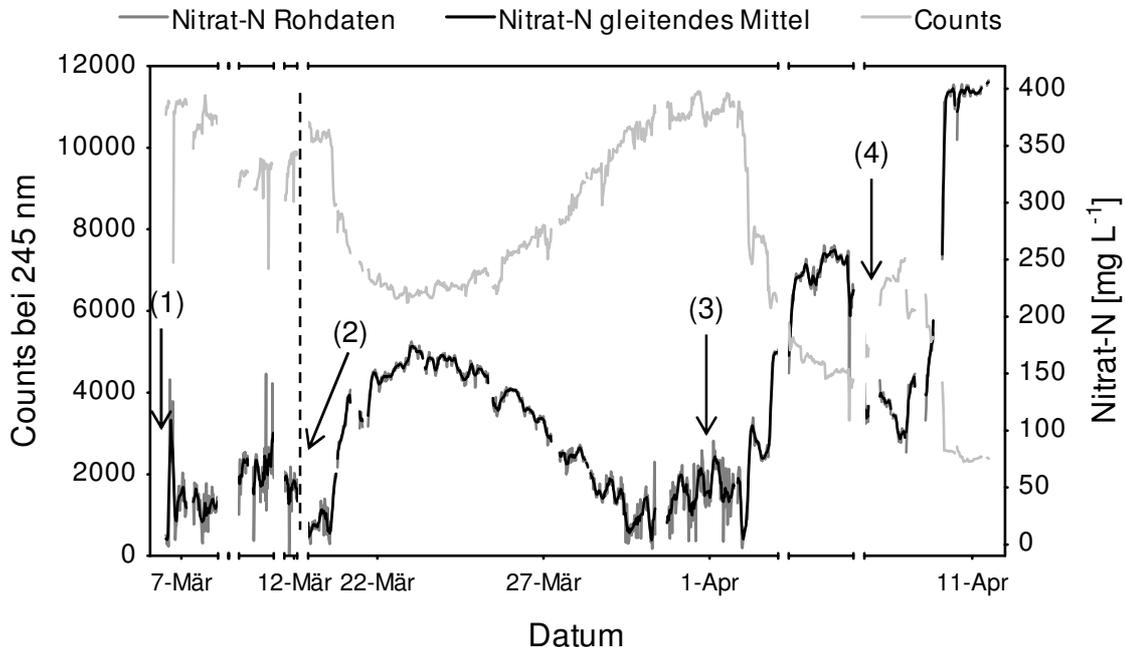


Abbildung 73: NITROM-Messwerte (Counts, linke y-Achse, n = 998) und gemessener Nitrat-N-Gehalt in  $\text{mg NO}_3^- \text{N L}^{-1}$  (Rohdaten und gleitendes Mittel, rechte y-Achse) von Kalibrierung 1 (n = 172) und Kalibrierung 2 (n = 826). Datenlücken > 9 Stunden sind durch eine x-Achsenunterbrechung gekennzeichnet. Die Pfeile markieren die Düngetermine

Die Abbildung enthält die Daten beider Kalibrierungen: Kalibrierung 1 vom 06. – 12.03. (n = 172) und Kalibrierung 2 vom 19.03. – 12.04. (n = 826).

Der mittlere relative Schätzfehler der Kalibrierung 1 liegt bei 1,6 %, der der zugehörigen Validierung bei 4,7 %. Die PMR hat ein multiples  $R^2 > 0,999$  und ist höchst signifikant ( $p < 0,001$ ).

Der mittlere relative Schätzfehler der Kalibrierung 2 liegt bei 0,9 %, der der zugehörigen Validierung bei 6,1 %. Die PMR hat ebenfalls ein multiples  $R^2 > 0,999$  und ist ebenfalls höchst signifikant ( $p < 0,001$ ). Die Daten von Kalibrierung 1 und 2 können im Anhang 1.13 eingesehen werden.

Der Wechsel von Kalibrierung 1 zu Kalibrierung 2 ist in der Abbildung durch eine senkrechte gestrichelte Linie gekennzeichnet. In der Abbildung sind die Counts der spektralphotometrischen Messung beispielhaft bei 245 nm, eine der 13 bzw. 15 Kalibrierwellenlängen, sowie die gemessenen Nitratkonzentrationen (Rohdaten und gleitendes Mittel) in  $\text{mg L}^{-1}$  dargestellt. Alle Daten der Feldmessung können im Anhang 1.14 (Kalibrierung 1) und 1.15 (Kalibrierung 2) eingesehen werden.

Aufgrund von Messunterbrechungen und Luftblasendurchgängen in der Messzelle kam es gelegentlich zu Datenlücken und falschen Messwerten (weiter unten dargestellt). In Abbildung 73 wurden falsche Messwerte eliminiert und Datenlücken, die größer als neun Stunden sind, mit einer Unterbrechung der x-Achse gekennzeichnet. Insgesamt kam es während der gesamten Messperiode zu 30 Datenlücken, von denen sechs größer als neun Stunden sind.

Die einzelnen Düngetermine sind in Abbildung 73 mit einem Pfeil gekennzeichnet ((1) 06.03. 20 kg N ha<sup>-1</sup>, (2) 19.03. 40 kg N ha<sup>-1</sup>, (3) 01.04. 50 kg N ha<sup>-1</sup>, (4) 07.04. 40 kg N ha<sup>-1</sup>).

Die experimentell ermittelte Flussmenge der Bodenlösung durch die Messzelle betrug innerhalb von 12 Stunden ca. 12 ml. Somit war die Bodenlösung in der Messzelle alle zwei Stunden vollständig ausgetauscht.

In Abbildung 74 sind die Nitratkonzentrationen von mg L<sup>-1</sup> in die praxisrelevantere Einheit kg ha<sup>-1</sup> umgerechnet. Der Rest ist analog zu Abbildung 73 dargestellt. Die folgende Beschreibung der Ergebnisse bezieht sich auf die Darstellung in Abbildung 74. Die Angaben des Nitrat-N-Gehalts sind Daten des gleitenden Mittels in kg ha<sup>-1</sup>, die aus den Daten des Nitrat-N-Gehalts berechnet wurden und von denen jeder Wert ein Mittelwert aus fünf Messungen ist (zwei Stunden).

Nach dem Start der Messung am 06.03. um 12:00 Uhr steigt der Nitrat-N-Gehalt bis 16:00 Uhr von 3 auf 56 und sinkt dann bis 20:00 Uhr auf 11 ab. Die folgenden 30 Stunden schwankt das Signal zwischen 10 und 25. Ab 08.03. gegen 21:00 Uhr steigt das Signal wieder an und bewegt sich für drei Tage zwischen 25 und 55. Am 11.03. sinkt das Signal im Verlauf des Tages wieder und erreicht am Ende der Messphase von Kalibrierung 1 wieder ein Niveau von 25.

Die Messphase von Kalibrierung 2 startet eine Woche später am 19.03. mit einem Wert von 5. Im weiteren Verlauf der Messperiode steigt der Nitrat-N-Gehalt kontinuierlich an, bis er am 22.03. ein Niveau von 75 erreicht. Bis zum 25.03. schwankt das Signal zwischen 75 und 89 und fällt dann bis zum 29.03. wieder auf Werte unter 10. Bis zum 01.04. bewegt sich das Signal mit stärkeren Schwankungen zwischen 10 und 39 und erreicht in der Nacht zum 02.04. einen Tiefstand von 2. Danach steigt der Nitrat-N-Gehalt wieder, bis er am Abend des 03.04. 100 übersteigt und am Morgen des 05.04. ein Niveau von 132 erreicht. Nach dem 05.04. sinkt der Nitrat-N-Gehalt bis zum Abend des 08.04. tendenziell wieder ab und steigt dann in

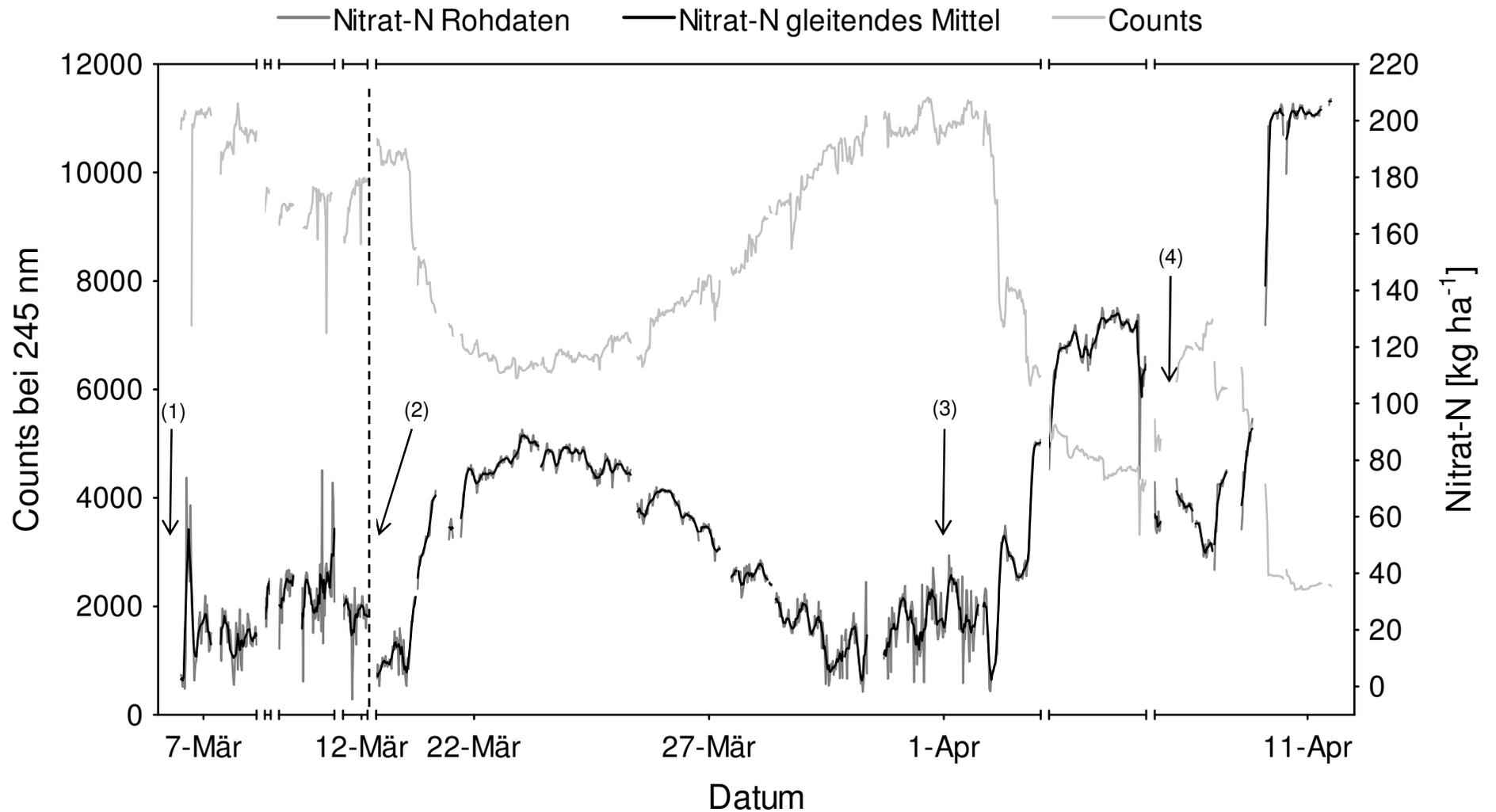


Abbildung 74: NITROM-Messwerte (Counts, linke y-Achse,  $n = 998$ ) und berechneter Nitrat-N-Gehalt in  $\text{kg NO}_3^- \text{-N ha}^{-1}$  (Rohdaten und gleitendes Mittel, rechte y-Achse) von Kalibrierung 1 ( $n = 172$ ) und Kalibrierung 2 ( $n = 826$ ). Datenlücken > 9 Stunden sind durch eine x-Achsenunterbrechung gekennzeichnet. Die Pfeile markieren die Düngetermine

den folgenden ca. 30 Stunden von 47 auf 200 an. Dieses Niveau bleibt bis zum Ende des Versuchs am 12.04. erhalten.

Die dargestellte Kurve der Counts bei 245 nm, einer der 13 bzw. 15 Wellenlängen der Kalibrierung, bewegt sich spiegelverkehrt zu der berechneten Nitrat-N-Kurve.

### Datenlücken

Datenlücken, die durch Luftblasen in der Messzelle entstehen, verursachen während der Messung einen zum Teil mehrere Stunden breiten positiven und/oder negativen Peak. Diese Peaks können anhand der Nitrat-N-Gehalte oder anhand des UV-Spektrums deutlich von den übrigen Messdaten unterschieden werden. Der Ausschnitt der Messdaten in Abbildung 75 (22. – 26.03.) zeigt die positiven und negativen Peaks, die durch Luftblasen in der Messzelle entstanden sind. Der erste positive Peak am 23.03. um 09:15 Uhr wird gefolgt von einem negativen Peak eine Messung später um 09:45 Uhr. Die berechneten Nitrat-N-Gehalte dieser Peaks sind 259 und -62 kg ha<sup>-1</sup> im Gegensatz zu den vorherigen und nachfolgenden Werten von 83 und 78 kg ha<sup>-1</sup>. Durch den nächsten Luftblasendurchgang in der Messzelle am 25.03. entsteht eine Datenlücke von dreieinhalb Stunden (08:00 – 11:00 Uhr). Auch hier lässt sich die Luftblase in der Messung anhand der Nitrat-N-Gehalte eindeutig identifizieren (77 → 146 → 402 → 357 → 131 → -73 → 3 → 65 kg ha<sup>-1</sup>).

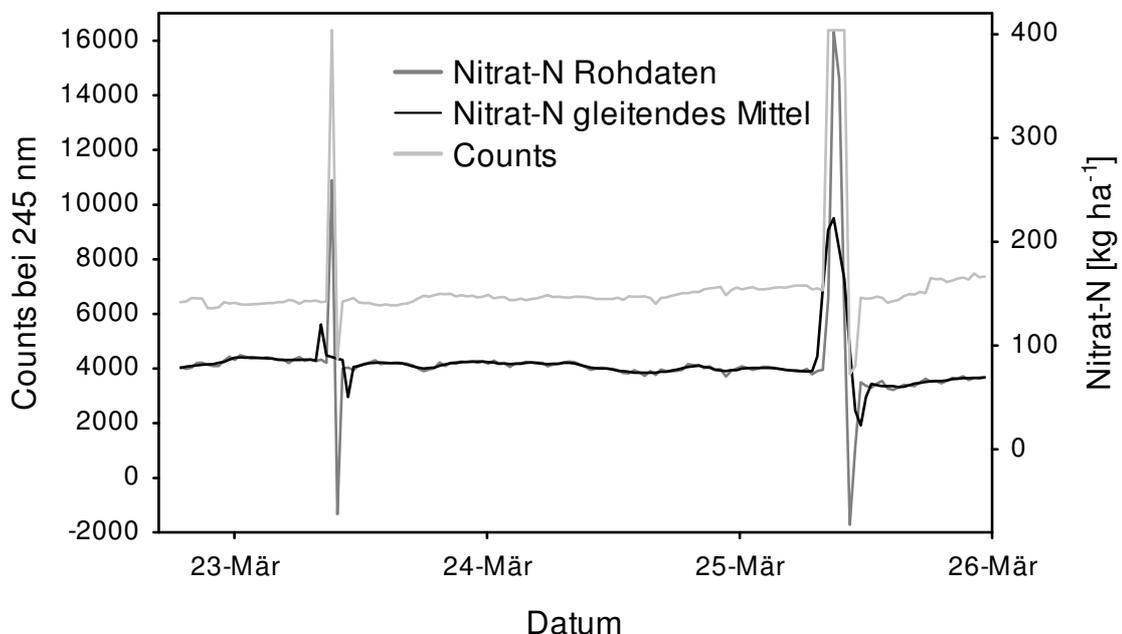


Abbildung 75: Ausschnitt der NITROM-Messwerte (Counts, linke y-Achse) und daraus berechneter Nitrat-N-Gehalte in kg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N ha<sup>-1</sup> (Rohdaten und gleitendes Mittel, rechte y-Achse) vom 22.03. – 26.03. mit positiven und negativen Peaks durch Luftblasendurchgänge in der Messzelle

## 24 Stunden-Ausschnitt

Abbildung 76 zeigt die Nitrat-N-Gehalte (Rohdaten und gleitendes Mittel) eines Messausschnitts von 24 Stunden (25.03. 11:30 Uhr – 26.03. 11:30 Uhr).

Von ca. 60 kg ha<sup>-1</sup> am Mittag steigt der Nitrat-N-Gehalt auf knapp 70 kg ha<sup>-1</sup> um Mitternacht und fällt dann bis zum nächsten Mittag wieder auf 60 kg ha<sup>-1</sup> ab.

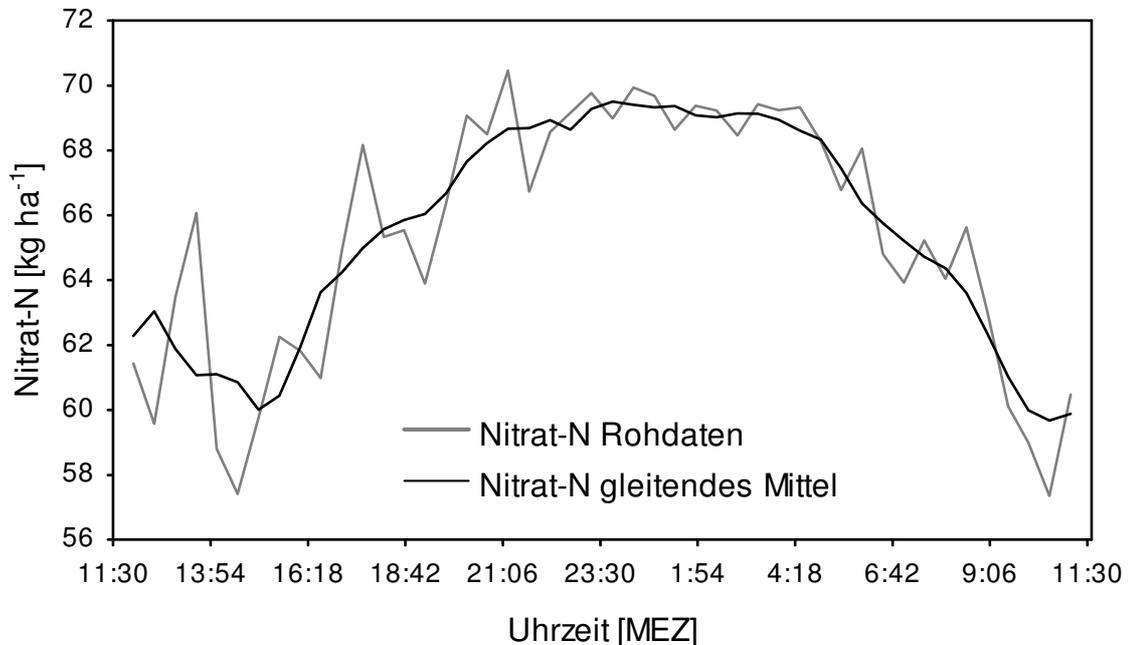


Abbildung 76: Messausschnitt von 24 Stunden (25.03. 11:30 Uhr – 26.03. 11:30 Uhr) mit aus NITROM-Messwerten berechneten Nitrat-N-Gehalten in kg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N ha<sup>-1</sup> (Rohdaten und gleitendes Mittel)

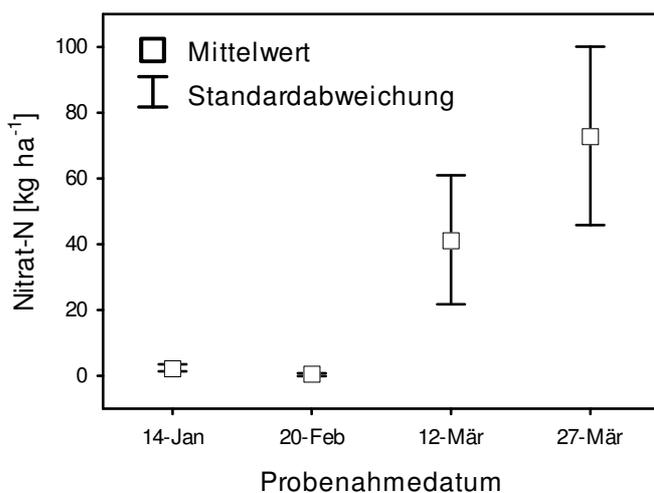


Abbildung 77: Mittelwert und Standardabweichung der 10 Saugkerzen in den zwei gedüngten Beeten zu den vier Probenahmeterminen (n = 40)

## Begleitende Untersuchungen

Die Ergebnisse zu der Untersuchung der räumlichen Variabilität bezüglich der Nitratkonzentration in den Befeuchtungszwiebeln der Tröpfchenbewässerung mittels Saugkerzen sind in Abbildung 77 dargestellt (n = 40, ein Mittelwert besteht aus zehn Messwiederholungen). Die mittleren Nitrat-N-Gehalte zu den ersten beiden Probenahmen am

14.01. bzw. 20.02. zeigen Werte von 2,5 bzw. 0,3 kg ha<sup>-1</sup> und weisen eine

Standardabweichung von 1,1 bzw. 0,5 auf, was einer Streuung von 44 und 167 % um den Mittelwert innerhalb der ersten Standardabweichung entspricht.

Die Mittelwerte werden damit jeweils mit einem Fehler von 14 und 53 % geschätzt. Am dritten bzw. vierten Probenahmetermin (12.03. bzw. 27.03.) steigen die mittleren Nitrat-N-Gehalte auf 41,4 bzw. 82,2 kg ha<sup>-1</sup> und die Standardabweichung auf 19,6 bzw. 37,3, was einer Streuung von 47 und 45 % um den Mittelwert innerhalb der ersten Standardabweichung entspricht. Diese Mittelwerte werden damit jeweils mit einem Fehler von 15 und 14 % geschätzt.

Die DOC-Konzentrationen der Proben der ersten Probenahme liegen zwischen 8,4 und 16,5 mg L<sup>-1</sup> mit einem Mittelwert von 12 mg L<sup>-1</sup> und einer Standardabweichung von 2,4. Die vollständigen Daten der Nitrat- und DOC-Analyse können im Anhang 9 eingesehen werden.

Die Ergebnisse der Bohrstockbeprobungen zur Überprüfung der Nitrat-N-Gehalte in den gedüngten Beeten sind in Abbildung 78 dargestellt (n = 30, ein Mittelwert besteht aus drei Messwiederholungen).

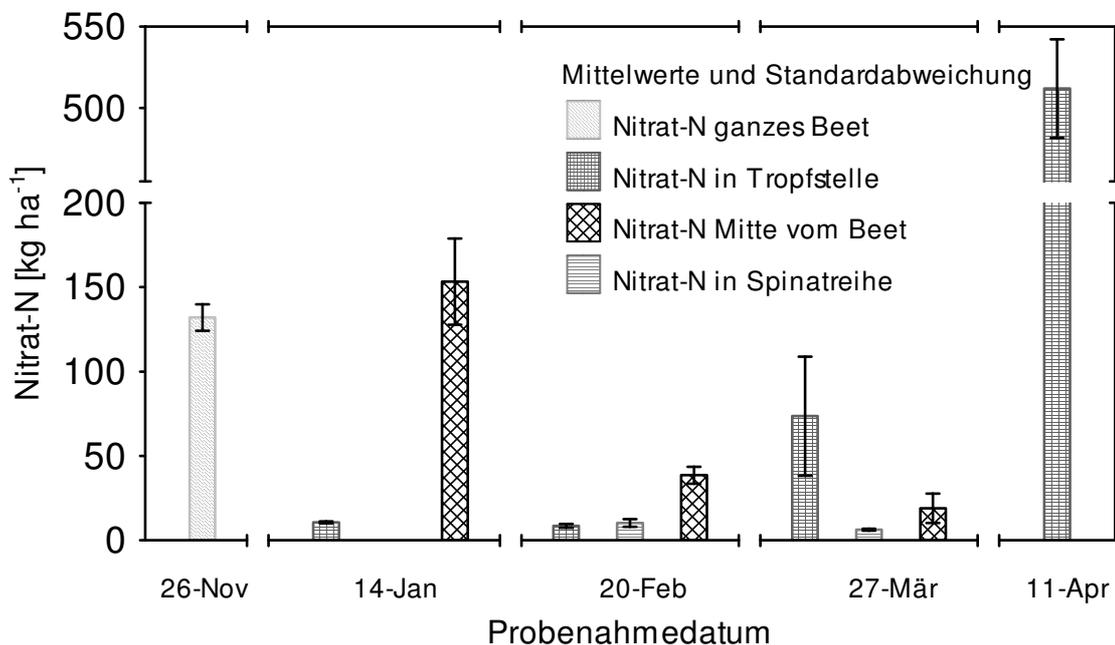


Abbildung 78: Mittelwert und Standardabweichung der Nitrat-N-Ergebnisse aus den Bohrstockbeprobungen der zwei gedüngten Beete zu den fünf Probenahmeterminen (n = 30)

Der mittlere Nitrat-N-Gehalt am ersten Probenahmetermin (26.11., ganzes Beet) zeigt einen Wert von 132 kg ha<sup>-1</sup> und eine Standardabweichung von 7,8. Die mittleren Nitrat-N-Gehalte in den Tropfstellen zeigen an den ersten beiden

Probenahmeterminen (14.01. bzw. 20.02.) Werte von 10,7 bzw. 8,7 kg ha<sup>-1</sup> und weisen eine Standardabweichung von 0,6 bzw. 1,2 auf. Die Ergebnisse der Probenahmen vom 27.03. bzw. 11.04. zeigen mittlere Nitrat-N-Gehalte von 73,7 bzw. 512 kg ha<sup>-1</sup> und Standardabweichungen von 35,2 und 30,3.

Der mittlere Nitrat-N-Gehalt in der Mitte der Beete sinkt von 153,4 (14.01.) über 38,7 (20.02.) auf 19 (27.03.) kg ha<sup>-1</sup> und zeigt jeweils eine Standardabweichung von 25,5, 5 und 8,7.

Die zwei Proben, die am 20.02. und 27.03. in der Spinatreihe genommen wurden, zeigen jeweils einen mittleren Nitrat-N-Gehalt von 10,3 und 6,3 und jeweils eine Standardabweichung von 2,3 und 0,6.

Die Mittelwerte und Standardabweichungen des Nitrat-N-Gehalts sowie der mittlere Wassergehalt der Bodenproben sind in Tabelle 21 zusammengefasst. Die vollständigen Daten können im Anhang 10 eingesehen werden.

*Tabelle 24: Mittelwerte und Standardabweichung des Nitrat-N-Gehalts sowie mittlerer Wassergehalt der Bodenproben aus den Bohrstockbeprobungen*

<b>Probenahmebereich</b>	<b>Probenahmedatum</b>	<b>Mittlerer Nitrat-N-Gehalt [kg ha<sup>-1</sup>]</b>	<b>Standardabweichung</b>	<b>Mittlerer Wassergehalt [%]</b>
Ganzes Beet	26.11.	132	7,8	10,7
In Tropfstelle	14.01.	10,7	0,6	19
	20.02.	8,7	1,2	17,3
	27.03.	73,7	35,2	18
	11.04.	512	30,3	15
Mitte vom Beet	14.01.	153,3	25,5	14,3
	20.02.	38,6	5	15,3
	27.03.	19	8,7	15,3
In Spinatreihe	20.02.	10,3	2,3	15
	27.03.	6,3	0,6	15,3

In Abbildung 79 ist der Vergleich der mittleren Nitrat-N-Gehalte in den Tropfstellen mit den jeweils gemittelten Ergebnissen der Saugkerzenproben und der NITROM-Messwerte dargestellt. Die mittleren Nitrat-N-Gehalte in den Bodenproben sind an den ersten beiden Probenahmeterminen mit 10,7 und 8,7 kg ha<sup>-1</sup> um 8,2 und 8,3 kg ha<sup>-1</sup> höher als die mittleren Nitrat-N-Gehalte der Saugkerzenproben (2,5 und 0,3 kg ha<sup>-1</sup>). Der Unterschied ist höchst signifikant (p = 0,00017, jeweils). Am dritten Probenahmetermin zeigen die Saugkerzenproben mit 82,2 kg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N ha<sup>-1</sup> einen mit

8,6 kg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N ha<sup>-1</sup> nicht signifikant höheren Wert (p = 0,85) als das Ergebnis der Bohrstockbeprobung (73,7 kg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N ha<sup>-1</sup>).

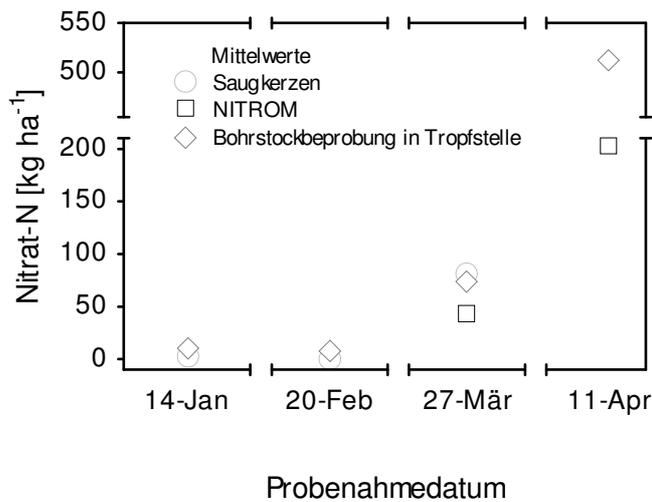


Abbildung 79: Vergleich der mittleren Nitrat-N-Gehalte in den Tropfstellen mit den jeweils gemittelten Ergebnissen der Saugkerzenproben und der NITROM-Messwerte.

Die NITROM-Messwerte am dritten Probenahmetermin sind mit 42,5 kg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N ha<sup>-1</sup> deutlich niedriger als die Vergleichswerte der Saugkerzenproben (82,2 kg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N ha<sup>-1</sup>, höchst signifikant mit p = 0,0002) und der Bohrstockbeprobung (73,7 kg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N ha<sup>-1</sup>, nicht signifikant mit p = 0,12). Auch am vierten Probenahmetermin sind die NITROM-Messwerte mit 203,4 kg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N ha<sup>-1</sup> deutlich niedriger als der Vergleichswert der Bohrstockbeprobungen (512 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N kg ha<sup>-1</sup>, höchst signifikant mit p = 0,00016).

Die Mittelwerte und Signifikanzen sind in Tabelle 25 zusammengefasst.

Tabelle 25: Mittlere Nitrat-N-Gehalte (kg ha<sup>-1</sup>) und Signifikanzen (unterschiedliche Buchstaben zeigen signifikante Unterschiede) der Beprobungsarten Bohrstock, Saugkerze und NITROM zu den jeweiligen Probenahmeterminen. Die Signifikanzen gelten nicht zwischen verschiedenen Probenahmeterminen

Probenahme- datum	Beprobungsart		
	Bohrstock	Saugkerze	NITROM
	Nitrat-N [kg ha <sup>-1</sup> ]		
14.01.	10,7 <sup>a</sup>	2,5 <sup>b</sup>	
20.02.	8,7 <sup>a</sup>	0,3 <sup>b</sup>	
27.03.	73,7 <sup>a</sup>	82,2 <sup>a</sup>	42,5 <sup>b</sup>
11.04.	512 <sup>a</sup>		203,4 <sup>b</sup>

### **3.7.4 Diskussion**

Der Gewächshausversuch II, der insbesondere zum Test der kompletten Technik des NITROM angelegt war, ermöglichte die Erkennung und Implementierung hard- und softwaretechnischer Details, die für einen eigenständigen Betrieb des Systems nötig waren. Längere Messunterbrechungen in der Anfangszeit des Versuchs sind aufgrund solcher Arbeiten am System entstanden. Die hard- und softwaretechnischen Herausforderungen ermöglichten zudem auch den erst späten Einsatz des NITROM im Versuch.

#### **Datenlücken**

Weitere Datenlücken entstanden durch gelegentliche Stromausfälle im Gewächshaus aufgrund von Bauarbeiten auf dem Gelände. Der Durchgang einer Luftblase durch die Messzelle verursachte ebenfalls gelegentliche Datenlücken, welche jedoch nicht größer als vier Stunden sind. Das Auftreten von Luftblasen in dem Probeführenden Schlauch der Saugkerze scheint einen Zusammenhang mit dem Bodenwassergehalt zu haben. Gegen Ende des Versuchs kam es häufiger zu Datenlücken durch Luftblasen. Gleichzeitig wurde das Gewächshaus von 12 auf 18°C hochgeheizt, so dass aufgrund der dadurch erhöhten Evapotranspiration der Boden bei gleicher Bewässerungsmenge trockener wurde. Dies bestätigt der Wassergehalt der Bodenproben aus den Bohrstockbeprobungen der Tropfstellen, welcher am letzten Probenahmetermin nur 15 % aufweist, im Vergleich zu 17 – 19 % an den vorigen Probenahmeterminen. Das Auftreten von Luftblasen in Zusammenhang mit dem Bodenwassergehalt wurde jedoch nicht näher untersucht, da die durch sie verursachten Datenlücken klein blieben.

#### **Kalibrierung**

Die standortspezifische Kalibrierung des NITROM anhand von Bodenlösung, die mit Saugkerzen aus dem Boden des Standorts gewonnen wurde und aus der mittels Nanofiltration das vorhandene Nitrat zum größten Teil eliminiert wurde, konnte während der Feldmessung gut verwendet werden. Die anhand dieser Kalibrierung aus den spektralphotometrischen Daten des NITROM berechneten Nitrat-N-Gehalte sind plausibel und lassen sich nachvollziehen (siehe Diskussion zur Feldmessung mit dem NITROM weiter unten).

Die Eliminierung von DOC aus der Kalibrierbodenlösung durch die Nanofiltration führte zu keinem starken negativen Effekt. Allerdings waren die DOC-

Konzentrationen in den Versuchsbeeten vergleichsweise gering, so dass eine starke DOC-Interferenz nicht aufgetreten ist.

Sollten während einer Feldmessung deutlich höhere DOC-Konzentrationen auftreten als in der Kalibrierung berücksichtigt wurden, z.B. durch die Gabe von Kompost, muss eventuell neu kalibriert werden.

Die Neuauswahl der Wellenlängen bei Kalibrierung 2 in der zweiten Woche der NITROM-Messungen war notwendig, da in der ersten Woche 2 der 15 Wellenlängen von Kalibrierung 1 aufgrund der oberen Sättigung des Signals keine Daten liefern konnten. Die obere Sättigung des Signals tritt ein, wenn für eine gegebene Konzentration die Belichtungszeit des Detektors zu lang ist (zu hohe Integrationszeit). Da die Emission der Xenonlampe bei unterschiedlichen Wellenlängen eine unterschiedliche Intensität hat, geht das Signal bei bestimmten Wellenlängen schneller in die obere Sättigung. Bei den Wellenlängen für hohe Nitratkonzentrationen zwischen 240 und 250 nm geht das Signal in die obere Sättigung, wenn die Nitratkonzentrationen stark sinken und die Integrationszeit gleich bleibt. Aufgrund der zu diesem Zeitpunkt sehr niedrigen Nitratkonzentration in der Bodenlösung kam es zu dem Ausfall der zwei Wellenlängen. Da das NITROM nur die 15 zuvor programmierten Wellenlängen übermittelte, wurde die PMR-Kalibrierung anhand der 13 übrigen Wellenlängen im Nachhinein neu berechnet.

Bei Kalibrierung 2 wurden daraufhin einige „sättigungsgefährdete“ Wellenlängen aus dem Bereich 240 – 250 nm ausgetauscht und durch Wellenlängen aus dem Bereich 230 – 240 nm ersetzt. Die Wellenlängenkombination von Kalibrierung 2 konnte bis zum Ende des Versuchs verwendet werden.

### **Feldmessung mit dem NITROM**

Obwohl sich die Bodenlösung in der Messzelle nur alle zwei Stunden vollständig aktualisiert hatte, wurde mit dem NITROM ein Messintervall von einer halben Stunde vorgenommen. Die dadurch realisierte hohe Datenmenge zeigt die Zuverlässigkeit und Präzision des Systems. Zeitabschnitte, in denen sich der Nitratgehalt über mehrere Stunden kaum ändert, zeigen innerhalb der halbstündigen Messungen Schwankungen von maximal  $10 \text{ kg ha}^{-1}$ , die unter Anwendung des gleitenden Mittels auf  $5 \text{ kg ha}^{-1}$  minimiert werden konnten. Allerdings ist aufgrund des Literaturdefizits zu diesem Thema nicht klar, ob geringe Schwankungen in Abständen, die größer als zwei Stunden sind, reale Schwankungen des Nitratgehalts im Boden sind oder messbedingte Schwankungen. Beides ist nicht auszuschließen, wobei die Versuche

zum SNR und zur Reproduzierbarkeit spektralphotometrischer Messungen mit dem Mikrospektrometer (Kapitel 3.2.2) mehr für reale Schwankungen des Nitratgehalts im Boden sprechen.

Der Verlauf der Nitrat-N-Kurve über die vier Wochen, in denen mit dem NITROM spektralphotometrische Messungen in einem der gedüngten Beete durchgeführt werden konnten, zeigt, dass die einzelnen Düngegaben deutliche Peaks in dieser Kurve verursachen. Zum Zeitpunkt der ersten Düngegabe am 06.03. von  $20 \text{ kg N ha}^{-1}$  werden mit dem NITROM Nitrat-N-Gehalte um  $20 \text{ kg ha}^{-1}$  gemessen. Zwei Tage später steigen die Werte aufgrund dieser Düngung und bewegen sich drei Tage lang mit leichten Schwankungen um  $40 \text{ kg ha}^{-1}$ . Die Ergebnisse der zehn weiteren Saugkerzen zeigen in der Probe vom 12.03. (Probe von zwei Tagen: 10. – 12.03.) ebenfalls einen mittleren Nitrat-N-Gehalt von  $41,4 \text{ kg ha}^{-1}$ . Ab dem 11.04. sinken die NITROM-Werte wieder. Demnach wurde das Nitrat innerhalb von drei bis vier Tagen von den Pflanzen aufgebraucht, wobei vermutlich ein Teil davon mit dem Bodenwasser in trockenere Bereiche des Beets transportiert wurde.

Den Transport von Nitrat mit dem Bodenwasser in trockenere Bereiche des Beets lassen auch die ersten Daten der Bohrstockbeprobungen vermuten. Während vor der Tröpfchenbewässerung auf dem gesamten Beet ein mittlerer Nitrat-N-Gehalt von  $132 \text{ kg ha}^{-1}$  gemessen wurde, wurden nach den ersten fünf Wochen Tröpfchenbewässerung in den Tropfstellen nur noch  $10,7$  und in der Mitte des Beets  $153,3 \text{ kg NO}_3^- \text{-N ha}^{-1}$  wiedergefunden.

Der leichte Anstieg des Nitrat-N-Gehalts von  $3$  auf ca.  $15 \text{ kg ha}^{-1}$  einen Tag nach der zweiten Düngegabe (19.03.,  $40 \text{ kg N ha}^{-1}$ ) ist vermutlich noch nicht auf diese zurückzuführen, da die Werte am selben Tag wieder auf null sinken. Direkt danach steigen sie innerhalb von drei Tagen auf über  $80 \text{ kg ha}^{-1}$ . Dieser starke Anstieg des Nitrat-N-Gehalts kann auf die Düngung zurückgeführt werden. Allerdings wurden nur  $40 \text{ kg N ha}^{-1}$  gedüngt. Die weiteren ca.  $40$  sind eventuell infolge der Düngung zusätzlich mobilisiert worden, was in der Literatur auch als „priming effect“ beschrieben wird. Durch die Zugabe einer leicht verfügbaren N-Quelle infolge einer Düngung wird die Mikroorganismenaktivität angeregt, was die weitere Umsetzung von bodeneigenem Stickstoff fördert und beschleunigt (Westerman & Kurtz, 1973; Hart et al., 1986). Auf diese Weise könnte Stickstoff aus den nach der Ernte im Boden verbliebenen Paprikawurzeln mineralisiert worden sein.

Ein derartiger „priming effect“ wurde nach der ersten Düngung jedoch nicht beobachtet. Der Dünger wurde vermutlich zu schnell von den Pflanzen aufgenommen. Zudem war die Düngemenge mit  $20 \text{ kg N ha}^{-1}$  vergleichsweise gering. Denn auch die Zugabe einer großen Menge löslicher Substanzen wie z.B. Salze (Jenkinson et al., 1985) oder Glukose (Wu et al., 1993) kann das plötzliche Absterben von Mikroorganismen durch z.B. osmotischen Stress verursachen, was die Freisetzung von Stickstoff aus der abgestorbenen mikrobiellen Biomasse zur Folge hat und ebenfalls den starken Anstieg des Nitrat-N-Gehalts nach der Düngung erklären könnte. Der kaskadenförmige Anstieg des Nitrat-N-Gehalts nach der zweiten, dritten und vierten Düngung spricht ebenfalls für ein durch die Düngung initiiertes Absterben von Mikroorganismen mit anschließender Freisetzung von Stickstoff aus der toten mikrobiellen Biomasse durch deren Mineralisierung. Die Freisetzung pflanzenverfügbaren Stickstoffs aus mineralisierter mikrobieller Biomasse wird auch von Von Lützow & Ottow (1994) beobachtet. Sie errechnen über die N-Aufnahme von Pflanzen in den ersten 20 cm eines Ackerbodens (Parabraunerde) ca.  $48 \text{ kg N ha}^{-1}$ , welches aus der Umsetzung toter mikrobieller Biomasse stammt. Nach Daten von Anderson & Domsch (1980) aus den ersten 12,5 cm verschiedener Ackerböden kalkulieren Marumoto et al. (1982) eine N-Freisetzung von  $40 \text{ kg ha}^{-1}$  aus toter mikrobieller Biomasse innerhalb der ersten vier Wochen eines Austrocknungs- Wiederbefeuchtungsexperiments. Sie empfehlen zudem, die Menge der mikrobiellen Biomasse bei der Abschätzung des pflanzenverfügbaren Nährstoffpools miteinzubeziehen, da in ihr ein erheblicher Anteil an Nährstoffen gebunden ist.

Eine ausführliche Literaturstudie zu dem Thema „priming effect“ gibt Kuzyakov et al. (2000).

Nach der dritten Düngung am 01.04. von  $50 \text{ kg N ha}^{-1}$  steigt der Nitrat-N-Gehalt einen Tag später auf  $50 \text{ kg ha}^{-1}$ , fällt dann leicht ab und steigt in den folgenden zwei Tagen auf über  $130 \text{ kg ha}^{-1}$ . Auch dieser starke Anstieg kann Ursache eines „priming effects“ sein. Der nächste Peak des Nitrat-N-Gehalts von über  $200 \text{ kg ha}^{-1}$  zwei Tage nach der vierten Düngung am 07.04. von  $40 \text{ kg N ha}^{-1}$  könnte ebenfalls durch „priming effects“ mitverursacht worden sein. Allerdings ist der Anstieg von 40 auf über  $200 \text{ kg NO}_3^- \text{-N ha}^{-1}$  bei einer Düngung von  $40 \text{ kg N ha}^{-1}$  sehr groß und es ist unwahrscheinlich, dass nur „priming effects“ dafür verantwortlich sind.

Der nur über die Tropfer ausgebrachte und somit nicht über das ganze Beet verteilte Dünger könnte kleinräumig in den Befeuchtungszwiebeln der Tropfer eine Nitratkonzentration verursachen, die höher ist als die in  $\text{kg ha}^{-1}$  errechneten Werte der Düngung. Die hohe Konzentration der Düngelösung (5 % Masse-Anteil des Düngesalzes) verstärkt diesen Effekt vermutlich noch.

Eine Überschätzung der Nitrat-N-Werte durch das NITROM können weitgehend ausgeschlossen werden, da sich Ergebnisse der anderen zehn Saugkerzen und der Bohrstockbeprobungen mit den Ergebnissen des NITROM decken oder deutlich höher sind (Abbildung 79 und Tabelle 25). Die letzten Bohrstockproben vom 11.04. z.B. zeigen einen mittleren Nitrat-N-Gehalt von  $512 \text{ kg ha}^{-1}$  im Vergleich zu  $203,4 \text{ kg ha}^{-1}$  der NITROM-Messung. Auch die Ergebnisse der dritten Bohrstockbeprobung zeigen signifikant höhere Nitrat-N-Werte als die zu diesem Zeitpunkt mit dem NITROM gemessenen Werte.

Alberts et al. (1977) und Djurhuus & Jacobsen (1995) finden ebenfalls höhere Nitratkonzentrationen in Lösungsextrakten aus Bodenproben als in Saugkerzenlösungen. Die Sorption von Nitrat an Austauschkomplexe des Bodens kann ein Grund dafür sein (Alberts et al., 1977; Poss et al., 1995; Akosman & Özdemir, 2010). Auch die Beprobung unterschiedlicher Porengrößen der zwei Beprobungsarten kann die Nitratkonzentration in der zu analysierenden Lösung beeinflussen (Grossmann & Udluft, 1991; Webster et al., 1993).

Besonders der hohe Unterschied zwischen den Ergebnissen der Bohrstockbeprobung und den NITROM-Messwerten am letzten Probenahmetermin (11.04.) kann damit jedoch nur zum Teil begründet werden. Die Tiefenverteilung der Düngelösung scheint hier der Hauptgrund für den großen Unterschied zu sein. Die Saugkerzen repräsentieren eine Probe aus 15 – 20 cm Tiefe, die Bohrstockproben ein Tiefenprofil von 0 – 30 cm. Da die letzte Probenahme 4 Tage nach der letzten Düngung stattfand, ist es möglich, dass der Dünger noch nicht vollständig bei der Saugkerze ankam, in der Bohrstockprobe jedoch gemessen wurde. Ein Teil des Düngers bewegt sich zudem lateral mit dem Wasserfluss in Richtung trockenerem Boden. Dieser Teil könnte ebenfalls mit dem Bohrstock noch erfasst worden sein während er bei der Saugkerze nie ankommt. Des Weiteren nehmen die Pflanzen auf seinem Weg nach unten einen Teil des Düngers auf, der dann ebenfalls nicht mehr mit der Saugkerze messbar ist.

Die mittleren Nitrat-N-Gehalte der 10 Saugkerzen sind zu den ersten beiden Probenahmeterminen ebenfalls signifikant niedriger als die der Bohrstockbeprobungen. Nur am dritten Probenahmetermin zeigt der mittlere Nitrat-N-Gehalt der 10 Saugkerzen einen höheren Wert, der jedoch nicht signifikant ist und eine hohe Streuung aufweist.

Die Plausibilität der NITROM-Messwerte kann zum Teil auch anhand des spektralphotometrischen Signals überprüft werden. Wie in Kapitel 3.5.2 erwähnt, steigt das spektralphotometrische Signal (die Counts) bei sinkender Anzahl von Ionen und Molekülen in der Lösung und umgekehrt. Da die Bodenlösung der Versuchsbeete eine sehr niedrige DOC-Konzentration hatte (8,4 – 16,5 mg L<sup>-1</sup>), kann davon ausgegangen werden, dass das Messsignal hauptsächlich durch den Nitratgehalt verursacht wurde. Dies kann an der Kurve der Wellenlänge 245,46 nm, die in Abbildung 74 über der Nitrat-N-Kurve dargestellt ist (eine der 13 bzw. 15 Kalibrierwellenlängen) und sich zu dieser genau spiegelverkehrt verhält, beobachtet werden. Eine ELR, die nach dem Versuch mit den berechneten Nitrat-N-Werten und den Counts dieser Wellenlänge durchgeführt wurde (Abbildung 80), zeigt einen statistischen Zusammenhang dieser beiden Kurven, bei dem die Varianz der Nitrat-N-Werte zu 85 % durch diese Wellenlänge erklärt wird ( $R^2 = 0,850$ ).

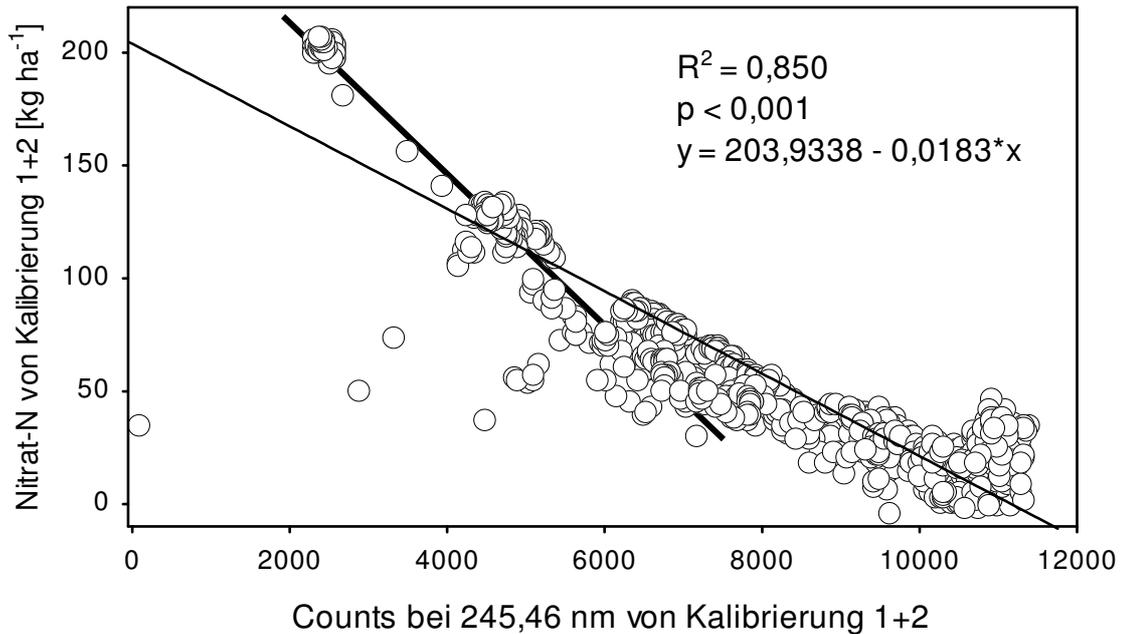


Abbildung 80: Einfache Lineare Regression der Counts bei 245,46 nm von Kalibrierung 1+2 gegen die auf der Grundlage der PMR-Kalibrierung berechneten Nitrat-N-Gehalte von Kalibrierung 1+2 (n = 998)

Die Regression ist höchst signifikant ( $p < 0,001$ ), was bei einer Stichprobenanzahl von 998 jedoch zu erwarten ist.

Die Regression zeigt aber auch, dass niedrige Nitratkonzentrationen mit dieser Wellenlänge nicht hinreichend präzise gemessen werden können, was in Kapitel 3.2.2 bereits gezeigt wurde. Des Weiteren deuten die Abweichungen der hohen Nitratkonzentrationen von der Ausgleichsgerade auf eine Linearität ab Werten  $> 50 \text{ kg NO}_3^- \text{-N ha}^{-1}$  hin, was mit einer zweiten Geraden (fett) in der Abbildung angedeutet werden soll. Wie in Kapitel 3.5.4 dargestellt, werden für eine Kalibrierung deshalb mehrere Wellenlängen benötigt.

### Räumliche Variabilität der Nitratkonzentration

Die räumliche Variabilität der Nitratkonzentrationen in den Befeuchtungszwiebeln der Tröpfchenbewässerung, die anhand von zehn auf den zwei gedüngten Beeten verteilten Saugkerzen untersucht wurde, zeigt für die Probenahmeterminale eins, drei und vier Werte von 44 – 47 % um den Mittelwert innerhalb der ersten Standardabweichung. Diese Werte liegen damit im Bereich der von Lord & Shepherd (1993) genannten Werte für die räumliche Variabilität zwischen Saugkerzen auf landwirtschaftlich genutzten Böden von 30 – 60 %, wenn davon ausgegangen wird, dass sich diese Daten ebenfalls auf Werte innerhalb der ersten Standardabweichung beziehen.

Die extrem hohe Abweichung um den Mittelwert der zweiten Probenahme von 167 % liegt an den generell niedrigen Werten dieser Proben. Vier der zehn Werte lagen unter der Nachweisgrenze und wurden deshalb null gesetzt, fließen aber in die Berechnung des Mittelwerts mit ein.

Die benötigte Anzahl Saugkerzen für eine gewünschte Schätzgenauigkeit des Mittelwerts auf einer bestimmten Fläche kann, bei bereits bekannter Standardabweichung des Mittelwerts, über den Standardfehler mit folgender Formel berechnet werden:

$$g\mu = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

mit

$g\mu$  = gewünschter Standardfehler

$s$  = bekannte Standardabweichung

$n$  = Anzahl Saugkerzen

Um die räumliche Variabilität mit einer Genauigkeit von 10 % um den Mittelwert zu schätzen, würde eine Anzahl von ca. 22 Saugkerzen auf dieser Fläche (14,4 m<sup>2</sup>) benötigt. Für eine Genauigkeit von 20 % würden 6 Saugkerzen benötigt (Werte der zweiten Probenahme nicht berücksichtigt).

### **Vergleich der Düngung nach NITROM- und nach $N_{\min}$ -Werten**

Ein in dem Versuch vorgesehener Vergleich zwischen der Düngung nach  $N_{\min}$ -Werten und der Düngung nach den NITROM-Messwerten wurde gedanklich verworfen.

Zum einen zeigten die Versuchsbeete, trotz der vermuteten Nährstoffarmut, zu Beginn des Versuchs Nitrat-N-Werte von über 130 kg ha<sup>-1</sup>, die vermutlich aus den Paprikawurzeln mineralisiert worden sind. Die Spinatpflanzen waren deshalb für die ersten 8 – 12 Wochen des Versuchs gut mit Stickstoff versorgt, so dass keine Düngung vorgenommen werden musste. Einen N-Mangel zeigen die Pflanzen auf den ungedüngten Beeten erst ab Mitte März.

Zum anderen stand der Vergleich der unterschiedlichen Düngung bei diesem Versuch nicht im Vordergrund, weshalb gegen Ende des Versuchs dann auf diese Untersuchung verzichtet wurde.

Abbildung 81 zeigt die vier Versuchsbeete am Ende des Versuchs (11.04.). Links sind die zwei mit dem NITROM gedüngten Beete zu sehen und rechts die zwei

ungedüngten Beete. Der Spinat auf den ungedüngten Beeten ist deutlich kleiner und zeigt eine Gelbfärbung, die auf N-Mangel schließen lässt. Der Spinat auf den mit dem NITROM gedüngten Beeten dagegen zeigt einen dichten, grünen Bestand.



*Abbildung 81: Versuchsbeete des Gewächshausversuchs II am 11.04. Links die mit NITROM gedüngten Beete, rechts die ungedüngten Beete*

Mit diesem Vergleich soll nicht die Eignung der NITROM-Düngung diskutiert werden. Es kann vielmehr gezeigt werden, dass die Düngung mit dem NITROM funktioniert hat und der Spinat aufgrund der berechneten Nitrat-N-Werte und daraus abgeleiteten Düngemengen kein N-Mangel erfahren hat.

### **3.7.5 Schlussfolgerungen**

Der Versuch zum Testen der kompletten Technik des NITROM-Prototyps zeigte den erfolgreichen Einsatz dieser neuen Mess- und Düngemethode im Feld.

Der bis zu diesem Versuch realisierte Automatisierungsgrad der Mess- und Düngekomponente ermöglichte einen selbstständigen Betrieb des Systems mit minimalem manuellem Aufwand.

Die automatische Messung über die Steuerung durch den Mikrocontroller, die Datenübermittlung und Datenspeicherung auf dem zentralen Server sowie die automatische Düngung während eines Bewässerungszyklus inklusive der automatischen Ansteuerung verschiedener Magnetventile und Reaktionen auf die Signale von Durchflusssensoren haben in diesem Versuch sehr gut funktioniert.

Weiterführende Entwicklungsschritte zur vollständigen Automatisierung und Verbesserung des Systems sind in Kapitel 3.1.5 aufgeführt.

Die Messung aktueller Nitratkonzentrationen in der Bodenlösung kann nun mit dem NITROM-Prototyp realisiert sowie Düngegaben wiedergefunden werden. Für eine höhere Präzision der Messung und eine bessere Abdeckung der räumlichen Variabilität müssen jedoch noch mehr Messstellen für ein NITROM realisiert werden. Datenlücken, die durch Luftblasen in der Messzelle entstehen, stellen keine Einschränkung der Messung dar, da die Luftblasen schnell aus dem System entweichen. Die Datenlücken können anhand des spektralphotometrischen Signals oder der daraus berechneten Nitrat-N-Gehalte leicht identifiziert und eliminiert werden. Es kann jedoch zu einer Häufung von Luftblasen kommen und somit auch zu einer Einschränkung der Messung, wenn der Boden zu trocken ist.

Bei der Auswahl der Wellenlängen für die Kalibrierung sollte darauf geachtet werden, dass „sättigungsgefährdete“ Wellenlängen, meist die Peaks im Emissionsspektrum, nicht miteinbezogen werden. Bei einer starken Änderung der Nitratkonzentration während einer Feldmessung können sonst eventuell keine verwertbaren Daten dieser Wellenlängen erhalten werden.

„Priming effects“, die im Boden durch starke Nähstoffzufuhr oder Feuchtigkeitswechsel auftreten können, tragen zum Teil erheblich zur Nähstoffversorgung von Pflanzen bei und sollten bei der Düngung berücksichtigt werden. Mit dem NITROM ist es, im Gegensatz zu einer herkömmlichen Düngung nach der  $N_{\min}$ -Methode, möglich, diese zu berücksichtigen und zu erforschen.

Der Vergleich der Nitrat-N-Gehalte aus Bohrstockproben mit denen der Saugkerzenproben zeigt, wie auch in der Literatur oft beschrieben, höhere Werte in den Bohrstockproben. Anteile nicht pflanzenverfügbaren Nitrats in diesen Proben können nicht ausgeschlossen werden genauso wenig wie die unkontrollierte Mineralisierung dieser Anteile, die jedoch mit dem NITROM zu jedem Zeitpunkt erfasst werden können. Extreme Unterschiede zwischen den Beprobungsarten können bei einer Probenahme kurze Zeit nach einer Düngung auftreten, wenn die Tiefenverteilung des Düngers sehr unterschiedlich ist. Um diesen Sachverhalt näher zu untersuchen, müsste nach einer Düngung mit mehreren Saugkerzen ein Tiefenprofil erstellt werden.

Für die Nitratentfernung aus der Kalibrierbodenlösung zeigte die Nanofiltration mit einer Effizienz von über 85 % sehr gute Ergebnisse. Da jedoch auch ein Teil des

DOC über die Filtration entfernt wird, muss bei einem starken Anstieg der DOC-Konzentration während einer Feldmessung eventuell neu kalibriert werden.

Der Vergleich einer Düngung nach der  $N_{\min}$ -Methode mit der Düngung nach den NITROM-Messwerten konnte in diesem Versuch nicht realisiert werden. Für den Vergleich des NITROM mit dem aktuellen Standard ist solch ein Versuch noch wünschenswert.

### **3.7.6 Ausblick**

Wie oben erwähnt, sind in Kapitel 3.1.5 weitere wichtige Entwicklungsschritte des NITROM aufgeführt.

Datenlücken z.B. wegen Luftblasen, sollten automatisch erkannt und eliminiert werden.

Ein Versuch zum Vergleich der  $N_{\min}$ -Methode mit der NITROM-Methode steht noch aus. Dieser Versuch ist geplant und findet im Sommer 2014 ebenfalls in einem Foliengewächshaus der Versuchsstation für Gartenbau der Universität Hohenheim statt. Die Kultur in diesem Versuch werden verschiedene Paprikasorten sein. Die Düngekomponente des NITROM wird auch dort wieder in die Bewässerungsmimik integriert und die Messkomponente in einem der Versuchsbeete aufgestellt. Zur genaueren Interpretation der N-Dynamik ist ein Bodentemperatur- und Bodenfeuchtelogger nötig.

## 4 Zusammenfassende Diskussion und Schlussfolgerungen

Im Bewässerungsgemüsebau wird heute immer noch oft pauschal und im Überschuss gedüngt, was vor allem in Gebieten mit intensiv gemüsebaulich genutzten Gewächshäusern zu starken Auswaschungsraten hauptsächlich von Nitrat führt (Hartz et al., 1993).

Die entscheidenden Rollen bei der Reduzierung der Nitratüberschüsse spielen das Bewässerungs- und Düngemanagement. Über die Steuerung der Bewässerung anhand des Bodenwassergehalts oder der Evapotranspiration kann im Vergleich zur gängigen Praxis, nach der pro Tag zu einer bestimmten Zeit eine bestimmte Menge bewässert wird, bereits das Auswaschungsrisiko vermindert und zusätzlich Wasser eingespart werden (Dukes et al., 2006; Zotarelli et al., 2009).

Auch in der Dünge-Praxis werden bereits, mit steigenden Erfolgen, viele Versuche einer angepassten, kulturgerechten Düngung unternommen. Die kontrollierte Abgabe des Düngers nahe der Wurzel über die Tröpfchenbewässerung stellt bereits einen Schritt in diese Richtung dar. Viele Autoren bemängeln jedoch, dass mit keiner aktuellen Methode Nitratkonzentrationen direkt und fortlaufend im Boden *in-situ* gemessen werden können, um auf Basis der Messwerte eine kulturgerechte Düngung steuern zu können (Strebel et al., 1989; Hartz, 2004; Jiménez et al., 2006; Simonne et al., 2010).

Mit der in vorliegender Arbeit entwickelten Methode (NITROM) konnte genau das in aufeinander aufbauenden Experimenten erreicht und gezeigt werden: die fortlaufende *in-situ* online-Bestimmung des aktuell verfügbaren Nitratgehalts in der Bodenlösung und Steuerung eines Fertigationssystems auf Basis der Messdaten und N-Sollwerten.

Die Nitratbestimmung anhand der UV-Absorption des Nitrations konnte ohne chemische Reagenzien durchgeführt werden, was diese Methode kostengünstig, umweltschonend und nahezu wartungsfrei macht.

Bei der reagenzlosen UV-Bestimmung von Nitrat in der Umwelt treten jedoch Interferenzen auf, die zu Beginn der Methodenentwicklung identifiziert und rechnerisch eliminiert werden mussten. Interferenzen werden hauptsächlich von DOC verursacht, wie in Mayer (2012) festgestellt wurde und von vielen Untersuchungen bestätigt wird (z.B. Cawse, 1967; Traina et al., 1990; Gross et al., 1999; Weishaar et al., 2003; Hassouna et al., 2007; Sandford et al., 2010). Die

strukturelle Diversität des DOC macht dabei die Quantifizierung von Nitrat bei jeweils nur einer Wellenlänge für die Nitratmessung und Eliminierung der Interferenz unmöglich. Eine ELR zur Kalibrierung der Methode konnte deswegen nicht angewandt werden, wie in Mayer (2012) gezeigt wurde und in Kapitel 3.5 noch einmal dargestellt ist. Bei einer Kalibrierung der Methode über einen Multiwellenlängenansatz wie z.B. die PMR ließen sich jedoch auch komplexe Interferenzen mit für die Praxis akzeptablen relativen Fehlern von zum Teil unter 2 % für Kalibrierungen und unter 5 % für deren Validierungen eliminieren.

Der Hauptgrund für die komplexe Interferenz ist die unterschiedliche Absorption von Aromaten und Alkenen, wie in Kapitel 3.3 erörtert wurde. Die starke Absorption der Alkene bei den Wellenlängen für die Nitratmessung bei gleichzeitig schwacher Absorption im Bereich der Referenzwellenlängen ist gegensätzlich zu den Aromaten, die ihre stärkste Absorption im Bereich der Referenzwellenlängen zeigen. Allerdings wird genau diese Interferenzproblematik in Zusammenhang mit einer UV-Nitratmessung in der Literatur selten diskutiert. Auch wenn sich viele Autoren einig sind, dass unter den ungesättigten Verbindungen in DOC aromatische Strukturen überwiegen (Traina et al., 1990; Chin et al., 1994; Kaiser et al., 1997; Deflandre & Gagné, 2001; Dilling & Kaiser, 2002; Weishaar et al., 2003) und aus diesem Grund Alkene vermutlich nur einen kleinen Teil zu der UV-Aktivität von DOC beitragen, können Interferenzen durch solche Verbindungen die Nitratmessung beeinflussen. Die Untersuchungen zur DOC-Qualität verschiedener Böden und Substrate in Kapitel 3.6 bestätigen diese Annahme. Sie zeigen, dass das relative Aromaten : Alkene Verhältnis von 0,91 in einer sandigen Braunerde größer war als das in einem torfbasierten Substrat von 0,5. Der relativ höhere Alkenanteil des Substrats verschlechterte die Quantifizierung des Nitrats in dessen Lösung, was anhand der höheren Schätzfehler der Kalibrierung deutlich wurde. Die Methode eignet sich für gärtnerische Substrate daher nicht so gut wie für mineralische Böden.

Aufgrund der standortspezifischen DOC-Strukturunterschiede konnte für diese Methode bisher keine Universalkalibrierung erstellt werden, mit der auf jedem Standort die Nitratkonzentration mit akzeptablen Schätzfehlern berechnet werden kann. Die in Kapitel 3.6 erstellte Universalkalibrierung aus zwei Böden und einem gärtnerischen Substrat konnte zwar auf Daten, die von diesen Böden und dem Substrat stammen, mit akzeptablen Schätzfehlern angewandt werden. Für andere

Böden oder Substrate war diese Universalkalibrierung jedoch nicht geeignet. Eine standortspezifische Kalibrierung anhand von Bodenlösung mit dem dortigen DOC-Hintergrund ist besser geeignet und einfach durchzuführen. Weist die Bodenlösung des zu kalibrierenden Standorts bereits eine hohe Nitratkonzentration auf, muss für die Kalibrierung anhand einer Diafiltration mittels Nanofiltration zuerst das Nitrat aus der Bodenlösung entfernt werden, was einen etwas höheren Zeitaufwand bedeutet.

Im Gegensatz zu herkömmlichen Methoden für die Nitratbestimmung, welche nur eine Momentaufnahme der Nitratkonzentration im Boden liefern, können mit dem NITROM durch die zeitlich hoch aufgelöste Nitratmessung auch durch eine Düngung oder Bewässerung verursachte „priming effects“ erfasst und berücksichtigt werden. So konnten während der fünfwöchigen Messperiode im Gewächshausversuch II solche „priming effects“ beobachtet werden, als z.B. nach der 3. Düngung von  $50 \text{ kg N ha}^{-1}$  das Signal zuerst auf  $50 \text{ kg N ha}^{-1}$  stieg, kurz darauf auf  $38 \text{ kg N ha}^{-1}$  sank, um dann in den folgenden 6 Tagen auf über  $130 \text{ kg N ha}^{-1}$  anzusteigen (Kapitel 3.7, Abbildung 74). Im Boden vorhandenes und während einer Kultur freigesetztes Nitrat kann so effektiv genutzt werden. Die Methode hat somit ein hohes Potenzial, durch Düngeeinsparung das Grundwasser zu schützen. Durch das Wegfallen aufwendiger Probenahmen können außerdem Arbeitszeit sowie die Analysekosten der Proben eingespart werden.

Da die Messung der Nitratkonzentration mit dem NITROM nur in Bodenlösung stattfinden kann, muss diese zuerst aus dem Boden gewonnen werden.

Die Saugkerze ist neben vielen anderen Methoden zur Gewinnung von Bodenlösung aufgrund ihrer leichten Handhabung, Kosteneffizienz und breiten Einsatzmöglichkeiten heute die am häufigsten eingesetzte Technik (Weihermüller et al., 2007). Begrenzt wird ihr Einsatz durch den Lufteintrittspunkt nahe pF 3.

Für die Verwendung von Saugkerzen mit dem NITROM ist deren Sorptionseigenschaft von großer Bedeutung. Keramiksaugkerzen sind aufgrund ihrer starken DOC-Sorption und zeitlich verzögerten, nicht kontrollierbaren Desorption (Hansen & Harris, 1975; Wessel-Bothe, 2002) ungeeignet. Auch die Sorption von Nitrat wurde an Keramiksaugkerzen beobachtet (Zimmermann et al., 1978; Menéndez et al., 2003), was für eine Nitratmessung ungeeignet ist. Geeignet für Saugkerzen sind Materialien aus Plastik, da diese eine kleine spezifische Oberfläche

und eine geringe Ladungsdichte aufweisen (Germann, 1972; Zimmermann et al., 1978; Grossmann et al., 1985 und 1990). Aus diesem Grund wurden für alle Untersuchungen in vorliegender Arbeit die von Wessel-Bothe (2002) entwickelten PE-PA Saugkerzen verwendet. Diese Saugkerzen sind zudem mit einem  $0,45 \mu\text{m}$  Filter ausgestattet, so dass die meisten Bakterien aus der Bodenlösung entfernt werden. In Untersuchungen von Portillo et al. (2013) waren nur ca. 6 % der Bakterien eines landwirtschaftlich genutzten Bodens  $< 0,4 \mu\text{m}$  und zählten zudem zu den selteneren Bakterienstämmen. Demnach ist die mit diesen Saugkerzen gewonnene Bodenlösung weitgehend steril, so dass Nitrat selbst bei längeren Probenwegen zur Messzelle oder Standzeiten der Probe im Feld nicht wesentlich bakteriell abgebaut wird.

Die Bodenlösung zur Bestimmung der Nitratkonzentration mit dem NITROM stammt bisher noch aus einer einzelnen Saugkerze, die an das System angeschlossen ist. Aufgrund der räumlichen Heterogenität der Nitratdynamik werden jedoch mehrere Messstellen benötigt, um die Nitratkonzentration für eine bestimmte Fläche repräsentativ schätzen zu können (Hartz, 2004). In dem Versuch zur räumlichen Variabilität der Nitratkonzentration in den Befeuchtungszwiebeln der Tröpfchenbewässerung (Kapitel 3.7) hätte das NITROM für eine 20 % ige Schätzgenauigkeit des Mittelwerts 6 Saugkerzen benötigt.

Nach Lord & Shepherd (1993) ist die Anzahl an Bodenproben für eine mit den Saugkerzen vergleichbare Schätzgenauigkeit des Mittelwerts einer Fläche deutlich höher. Der Vorteil der Saugkerze liegt dabei in dem größeren Einzugsgebiet und beprobten Bodenvolumen für eine Probe (Grossmann & Udluft, 1991; Lord & Shepherd, 1993; Anger, 2002).

Die Ausrichtung des NITROM auf die alleinige Bestimmung von Nitrat basiert hauptsächlich auf der Tatsache, dass Nitrat die in den meisten Böden dominierende mineralische N-Form ist und daher für die Ernährung von Pflanzen die wichtigste Rolle spielt (Von Wirén et al., 1997; Tischner, 2000; Hawkesford et al., 2012). Nach Owen & Jones (2001) ist das Angebot von Nitrat in den meisten Böden bis zu 250 mal höher als das Angebot von Ammonium. Der Grund ist die in aeroben Böden deutlich schneller ablaufende Nitrifikation im Vergleich zur Ammonifikation (Raven & Smith, 1976; Blume et al., 2010).

Zudem begünstigt die hohe Mobilität des Nitrations dessen Aufnahme durch die Pflanzen im Vergleich zu Ammonium.

Da die hohe Mobilität des Nitrations aber auch dessen Auswaschung begünstigt, kann das NITROM auch zur Nitratüberwachung in auswaschungsgefährdeten Gebieten und zur Identifizierung eventueller „Hot Spots“ eingesetzt werden.

Daten zeitlich hoch aufgelöster Nitratmessungen, wie sie in Kapitel 3.5 und 3.7 mit dem NITROM erstellt werden konnten, sind aufgrund des Methodendefizits in diesem Bereich in der Literatur noch nicht zu finden. Die kaum erforschte zeitliche Dynamik von Nitrat im Boden kann jedoch mit dem NITROM genauer untersucht werden. In wissenschaftlichen Untersuchungen ist z.B. oft der Zusammenhang zwischen N-Mineralisation und Lachgasentstehung von großem Interesse. Hier kann das NITROM anhand der zeitlich hoch aufgelösten Nitratmessung zu einem besseren Verständnis dieses Zusammenhangs beitragen.

Auch der Einfluss der Temperatur auf die Nitrifikation und der daraus resultierende Nitratgehalt im Boden können mit dem NITROM näher untersucht werden.

So konnte anhand eines Tagesganges der spektralphotometrischen Messungen mit dem NITROM ein Bezug zwischen der Temperatur und der Nitratkonzentration im Boden hergestellt werden (Kapitel 3.5, Abbildung 46). Das Signal des Spektrometers reagierte dabei zu der gemessenen Lufttemperatur um zwei Stunden versetzt. Nach Blume et al. (2010) kann die Erwärmung des Bodens in 10 – 15 cm Tiefe um bis zu zwei Stunden versetzt erfolgen, was diesen Zusammenhang bestätigt.

Mit der Entwicklung des NITROM steht nun eine Methode zur Verfügung, die in der Dünge-Praxis und auch in der Wissenschaft zur Messung zeitlich hoch aufgelöster Nitratkonzentrationen im Boden eingesetzt werden kann. Da diese Methode auf die Gewinnung von Bodenlösung angewiesen ist, eignet sie sich hauptsächlich für bewässerte oder feuchte Flächen. Ein großer Vorteil für die Praxis besteht jedoch darin, dass dieses System in bestehende Bewässerungssysteme integriert werden kann, da es individuell und flexibel programmier- und anpassbar ist. So kann aus einem einfachen Bewässerungssystem ein Fertigationssystem entstehen, mit dem auf der Basis von aktuellen Nitratwerten und N-Sollwerten eine kulturgerechte Düngung erfolgen kann. N-Sollwerte für verschiedene Gemüsekulturen werden in Form von Datenbanken z.B. vom Leibniz-Institut für Gemüse- und Zierpflanzenbau Großbeeren (IGZ) zur Verfügung gestellt ([www.igzev.de](http://www.igzev.de)). Eine Düngung sollte sich

jedoch nicht nur an N-Sollwerten orientieren, da das Wachstum von Pflanzen und damit ihr N-Bedarf auch von der Temperatur, der Sonneneinstrahlung und dem Wasserangebot abhängt. Ein angebotsbezogener N-Konzentrationsgrenzwert für verschiedene Kulturen, unter den die Nitratkonzentration nicht fallen sollte, ist daher eine sinnvolle Alternative zu N-Sollwerten für Gemüsekulturen. In der Methode können beide Strategien verknüpft werden, so dass die N-Ernährung einer Kultur gesichert ist.

Die spektralphotometrischen Nitratmessungen mit dem NITROM haben die Konzentration dieses Ions in der Bodenlösung zum Ergebnis, gemessen in  $\text{mg L}^{-1}$ . N-Gehalte in  $\text{kg ha}^{-1}$ , wie sie üblicherweise in Landwirtschafts- und Gartenbaubetrieben angegeben werden, müssen aus den mit dem NITROM gemessenen Konzentrationen unter Berücksichtigung des Wassergehalts und der Durchwurzelungstiefe erst berechnet werden. Da der Wassergehalt im Profil jedoch stark schwanken und nicht an jedem Punkt gemessen werden kann, ist so eine Berechnung immer mit Fehlern behaftet. Zur Steuerung einer N-Düngung würden sich daher die real im Boden gemessenen Konzentrationen besser eignen, als die aus diesen Werten berechneten N-Gehalte.

Ein ähnliches Prinzip hat sich auch bei der Bewässerungssteuerung bewährt. Bei einer Steuerung über real gemessene Werte im Boden mittels Tensiometer im Vergleich zu einer Steuerung über die berechnete Evapotranspiration oder einer zeitbasierten Bewässerung konnte der Ertrag von Tomaten signifikant gesteigert werden. Zudem konnte die N-Auswaschung um 82 % reduziert und bis zu 70 % Wasser eingespart werden (Muñoz-Carpena et al., 2005 und 2008; Dukes et al., 2006). Die höhere Effizienz der Bewässerung bei einer Steuerung auf der Basis von tatsächlich gemessenen Werten ist hier offensichtlich.

Übertragen auf das NITROM bedeutet dies eine höhere Effizienz der Düngung bei einer Steuerung auf der Basis der tatsächlich gemessenen Nitratkonzentration.

Über N-Sollwerte für Gemüsepflanzen, die in Konzentrationen angegeben sind, muss daher für diese Steuerungsart noch recherchiert werden.

## 5 Allgemeiner Ausblick

Das NITROM, welches in erster Linie für die *in-situ* Messung von Nitrat entwickelt wurde, um damit eine N-Düngung zu steuern, lässt sich auch für die Messung von DOC einsetzen, was im Zuge dieser Arbeit anhand dessen Interferenz bei der Nitratmessung mehrfach bestätigt werden konnte. Die spektralphotometrische Messung und Quantifizierung von DOC kann über dessen aromatische Strukturen erfolgen, da diese die Haupt-UV-aktiven Komponenten in DOC sind, was das Ergebnis vieler wissenschaftlicher Untersuchungen ist (siehe Kapitel 3.3 und 3.6).

In Abbildung 82 ist eine PMR-Kalibrierung auf DOC dargestellt. Die Daten für diese Kalibrierung stammen aus der ersten Phase des Gefäßversuchs (Kapitel 3.6) und

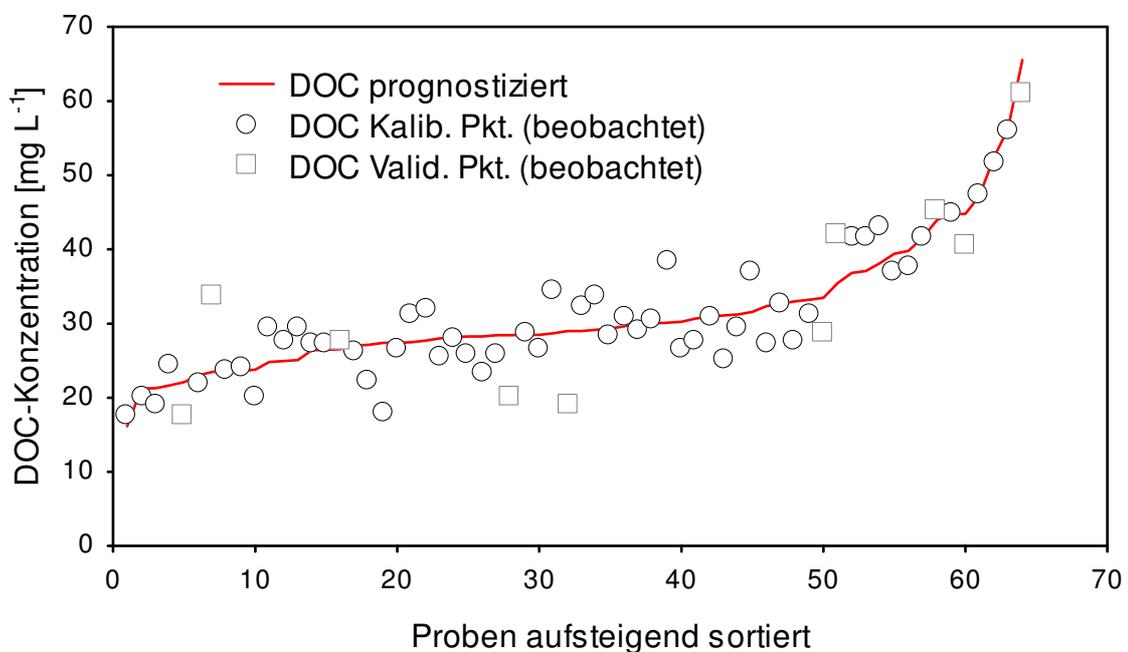


Abbildung 82: DOC-Kalibrierung des NITROM an Daten von FL und SB aus der ersten Phase des Gefäßversuchs (Kapitel 3.6),  $n = 64$ , davon 54 für die Kalibrierung und 10 für die Validierung

sind eine Mischung der FL- und SB-Daten. Von 64 Messwerten wurden 54 für die Kalibrierung und 10 für die Validierung verwendet. Zur besseren Übersicht sind die prognostizierten Werte als Linie dargestellt und die beobachteten Werte der Kalibrierung bzw. der Validierung als Punkte bzw. Quadrate. Die PMR für diese Kalibrierung ist hoch signifikant ( $p < 0,01$ ) und weist ein multiples  $R^2$  von 0,824 auf. Die mittleren relativen Schätzfehler der Kalibrierung bzw. der Validierung liegen bei 9,4 bzw. 20,7 %, die mittleren absoluten Schätzfehler bei 2,6 bzw. 5,6  $\text{mg L}^{-1}$  (alle Daten im Anhang 1.16).

Eine Optimierung der in die PMR einfließenden Wellenlängen und weitere Untersuchungen zur DOC-Kalibrierung mit dem NITROM können zu noch präziseren Schätzwerten für DOC führen.

Das NITROM kann jedoch nicht nur auf Nitrat und DOC optimiert werden. Durch das breite Wellenlängenspektrum der verwendeten Xenon-Lichtquelle (220 – 750 nm) können, nach entsprechender Kalibrierung der Methode, weitere Ionen oder Moleküle in Bodenlösung gemessen und quantifiziert werden, die eine Absorption im UV- oder sichtbaren Spektralbereich zeigen.

## 6 Danksagung

Mein Dank für die Unterstützung bei vorliegender Dissertation gilt in erster Linie meinem Doktorvater Prof. Dr. Torsten Müller vom Institut für Kulturpflanzenwissenschaften der Universität Hohenheim, Fachgebiet Düngung mit Bodenstoffhaushalt. Danken möchte ich ihm für die Möglichkeit der Anfertigung dieser Arbeit an seinem Lehrstuhl, die wissenschaftliche Begutachtung der Arbeit sowie für das mir entgegengebrachte Vertrauen und die mir zugestandene Freiheit bei der Bearbeitung meines Themas.

Weiterhin danke ich Prof. Dr. Joachim Müller vom Institut für Agrartechnik der Universität Hohenheim, Fachgebiet Agrartechnik in den Tropen und Subtropen für die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit.

Prof. Dr. Sabine Fiedler vom geographischen Institut der Johannes Gutenberg-Universität Mainz möchte ich für die Teilnahme an der Prüfungskommission als externe Prüferin danken.

Prof. Dr. Thilo Streck vom Institut für Bodenkunde und Standortslehre der Universität Hohenheim, Fachgebiet Biogeophysik danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Weiterhin bedanke ich mich bei dem Gutachterbüro TerrAquat aus Nürtingen für die Bereitstellung des Themas. Mein besonderer Dank gilt dabei dem Geschäftsführer Dr. Wolf-Anno Bischoff für die fachliche und wissenschaftliche Betreuung, die vielen fruchtbaren Diskussionen und die angenehme Arbeitsatmosphäre. Auch seinen Mitarbeitern Dipl. Geoökologe Andreas Schwarz und M. Sc. agr. Sarah Schleicher möchte ich für die vielen anregenden Diskussionen danken.

Ein besonderer Dank geht auch an Ibrit Kiselmann (Ingenieurbüro Kiselmann, Blieskastel-Altheim) für die soft- und hardwaretechnischen Entwicklungen, welche diese Arbeit maßgeblich vorangetrieben haben.

Für die labortechnische Unterstützung gilt mein besonderer Dank dem Laborteam des Instituts für Kulturpflanzenwissenschaften der Universität Hohenheim Hinrich Bremer, Dipl.-Ing. agr. Heidi Zimmermann, Dipl. agr. biol. Charlotte Haake und Helene Ochot sowie Dr. Sven Marhan und Dr. Christian Poll vom Institut für Bodenkunde und Standortslehre der Universität Hohenheim.

Auch den Damen vom Sekretariat des Instituts für Kulturpflanzenwissenschaften der Universität Hohenheim, Frau Christa Schöllhammer und Frau Ursula Berghammer, möchte ich für ihre Kooperation in diesem Projekt danken.

Für die Unterstützung bei den Gewächshausversuchen, die Bereitstellung der dafür notwendigen Flächen und für die angenehme Zusammenarbeit möchte ich mich ganz herzlich bei Frau Martina Schuster und Herr Dr. Michael Ernst von der Versuchsstation für Gartenbau der Universität Hohenheim bedanken.

Dr. Judith Pfenning danke ich für die Knüpfung der Kontakte zur genannten Versuchsstation.

Für die Konstruktion der Labor-Nanofiltrationsanlage geht ein weiterer Dank an das Fraunhofer-Institut für keramische Technologien und Systeme (IKTS Hermsdorf), namentlich an Frau Antje Endter vom Applikationszentrum für Membrantechnik (Schmalkalden).

Der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) danke ich für die Finanzierung des Projekts.

M. Sc. agr. David Dohle danke ich für das Interesse an meiner Arbeit und die immer wieder hilfreichen fachlichen und wissenschaftlichen Diskussionen.

Auch meinen Eltern möchte ich an dieser Stelle ganz herzlich danken. Haben sie mich doch während meiner ganzen Studien- und Promotionszeit immer wieder unterstützt und mir mit Rat und Tat zur Seite gestanden.

Ganz besonders möchte ich meiner eigenen kleinen Familie Danken, meiner Freundin Paula und meinem Sohn Jaron, die in meiner dreijährigen Promotionszeit immer wieder lange Zeiten auf mich verzichten mussten. Meiner Freundin Paula gilt dabei mein besonderer Dank für das mir entgegengebrachte Vertrauen, ihr Verständnis, ihre Aufmunterungen und Zugeständnisse genauso wie für ihre fachlichen und wissenschaftlichen Anregungen zu meiner Arbeit.

## 7 Literatur

Adamchuk, V. I., E. D. Lund, et al. (2005). "Direct measurement of soil chemical properties on-the-go using ion-selective electrodes." *Computers and Electronics in Agriculture* 48 (3): 272 – 294.

Adamchuk, V. I., M. T. Morgan, et al. (1999). "An automated sampling system for measuring soil pH." *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers* 42 (4): 885 – 891.

Addiscott, T. M. (2007). "Nitrate from agriculture: A hazard to health and the environment?" *CAB Reviews: Perspectives in Agriculture, Veterinary Science, Nutrition and Natural Resources* 2.

Addiscott, T. M., A. P. Whitmore, et al. (1991). *Farming, fertilizers and the nitrate problem*, Wallingford, C.A.B. International, 176.

Adsett, J. F., J. A. Thottan, et al. (1999). "Development of an automated on-the-go soil nitrate monitoring system." *Applied Engineering in Agriculture* 15 (4): 351 – 356.

Akosman, C. and T. Özdemir (2010). "Adsorption dynamics and equilibrium studies of nitrate onto various soils." *Fresenius Environmental Bulletin* 19 (10): 2246 – 2252.

Alberts, E., R. Burwell, et al. (1977). "Soil nitrate-nitrogen determined by coring and solution extraction techniques." *Soil Science Society of America Journal* 41 (1): 90 – 92.

Ammari, T. and K. Mengel (2006). "Total soluble Fe in soil solutions of chemically different soils." *Geoderma* 136 (3 – 4): 876 – 885.

Andersen, M., K. Raulund-Rasmussen, et al. (2002). "Adsorption of cadmium, copper, nickel, and zinc to a poly (tetrafluorethene) porous soil solution sampler." *Journal of Environmental Quality* 31 (1): 168 – 175.

Anderson, J. and K. Domsch (1980). "Quantities of plant nutrients in the microbial biomass of selected soils." *Soil Science* 130 (4): 211 – 216.

Andersson, S. and S. I. Nilsson (2001). "Influence of pH and temperature on microbial activity, substrate availability of soil-solution bacteria and leaching of dissolved organic carbon in a mor humus." *Soil Biology and Biochemistry* 33 (9): 1181 – 1191.

Andersson, S., S. I. Nilsson, et al. (2000). "Leaching of dissolved organic carbon (DOC) and dissolved organic nitrogen (DON) in mor humus as affected by temperature and pH." *Soil Biology and Biochemistry* 32 (1): 1 – 10.

Anger, M. (2002). "Nitrate leaching from intensively and extensively grazed grassland measured with suction cup samplers and sampling of soil mineral-N II. Variability of NO<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub> values and degree of accuracy of the measurement methods." (Nitrat-Austräge auf intensiv und extensiv beweidetem Grünland, erfasst mittels Saugkerzen- und Nmin-Beprobung II. Variabilität der NO<sub>3</sub>- und NH<sub>4</sub>-Werte und

- Aussagegenauigkeit der Messmethoden.) *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 165 (5): 648 – 657.
- Armstrong, F. A. J. (1963). "Determination of nitrate in water by ultraviolet spectrophotometry [3]." *Analytical Chemistry* 35 (9): 1292 – 1294.
- Atkins, P. W. and J. De Paula (2006). *Physikalische Chemie*. Weinheim, WILEY-VCH, 1120.
- Bakken, L. R. and R. A. Olsen (1987). "The relationship between cell size and viability of soil bacteria." *Microbial Ecology* 13 (2): 103 – 114.
- Bartzatt, R. and L. Donigan (2004). "The colorimetric determination of nitrate anion in aqueous and solid samples utilizing an aromatic derivative in acidic solvent." *Toxicological and Environmental Chemistry* 86 (1 – 4): 73 – 83.
- Benfer, S., U. Popp, et al. (2001). "Development and characterization of ceramic nanofiltration membranes." *Separation and Purification Technology* 22 – 23 (0): 231 – 237.
- Benkahla, Y. K., A. Ould-Dris, et al. (1995). "Cake growth mechanism in cross-flow microfiltration of mineral suspensions." *Journal of Membrane Science* 98 (1 – 2): 107 – 117.
- Blume, H.-P., G. W. Brümmer, et al. (2010). *Scheffer / Schachtschabel, Lehrbuch der Bodenkunde* (16. Aufl.). Heidelberg, Spektrum, 570.
- Bowen, P. and B. Frey (2002). "Response of plasticultured bell pepper to staking, irrigation frequency, and fertigated nitrogen rate." *HortScience* 37 (1): 95 – 100.
- Bowen, W. R. and A. W. Mohammad (1998). "Diafiltration by nanofiltration: Prediction and optimization." *AIChE Journal* 44 (8): 1799 – 1812.
- Breschini, S. and T. Hartz (2002). "Drip irrigation management affects celery yield and quality." *HortScience* 37 (6): 894 – 897.
- Briggs, L. J. and A. G. McCall (1904). "An artificial root for inducing capillary movement of soil moisture." *Science* 20 (513): 566 – 569.
- Bruckler, L., A. M. De Cockborne, et al. (1997). "Spatial and temporal variability of nitrate in irrigated salad crops." *Irrigation Science* 17 (2): 53 – 61.
- Burdige, D. J. and K. G. Gardner (1998). "Molecular weight distribution of dissolved organic carbon in marine sediment pore waters." *Marine Chemistry* 62 (1 – 2): 45 – 64.
- Burgess, T. M. and R. Webster (1980). "Optimal interpolation and isarithmic mapping of soil properties." *Journal of Soil Science* 31 (2): 315 – 331.
- Cahn, M., D. Bouldin, et al. (1992). "Nitrate sorption in the profile of an acid soil." *Plant and Soil* 143 (2): 179 – 183.

- Cahn, M., J. Hummel, et al. (1994). "Spatial analysis of soil fertility for site-specific crop management." *Soil Science Society of America Journal* 58 (4): 1240 – 1248.
- Cambardella, C. and D. Karlen (1999). "Spatial analysis of soil fertility parameters." *Precision Agriculture* 1 (1): 5 – 14.
- Casey, H., R. T. Clarke, et al. (1989). "Spectrophotometric field monitor for the determination of nitrate in river water." *Analytica Chimica Acta* 227 (2): 379 – 385.
- Cawse, P. A. (1967). "The determination of nitrate in soil solutions by ultraviolet spectrophotometry." *The Analyst* 92 (1094): 311 – 315.
- Chang, E. E., Y. W. Chen, et al. (2009). "Reduction of natural organic matter by nanofiltration process." *Chemosphere* 76 (9): 1265 – 1272.
- Chapin, F. S., L. Moilanen, et al. (1993). "Preferential use of organic nitrogen for growth by a non-mycorrhizal arctic sedge." *Nature* 361: 150 – 153.
- Chin, Y.-P., G. Aiken, et al. (1994). "Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances." *Environmental Science & Technology* 28 (11): 1853 – 1858.
- Choi, J., A. Latigui, et al. (2013). "Growth and nutrient uptake responses of 'Seolhyang' strawberry to various ratios of ammonium to nitrate nitrogen in nutrient solution culture using inert media." *African Journal of Biotechnology* 10 (59): 12567 – 12574.
- Choi, J. H., K. Fukushi, et al. (2008). "A study on the removal of organic acids from wastewaters using nanofiltration membranes." *Separation and Purification Technology* 59 (1): 17 – 25.
- Christensen, J. B., D. L. Jensen, et al. (1998). "Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater." *Water Research* 32 (1): 125 – 135.
- Chung, J. B. and R. J. Zasoski (1993). "Effect of high ammonium levels on nitrification, soil acidification, and exchangeable cation dynamics." *Communications in Soil Science & Plant Analysis* 24 (17 – 18): 2123 – 2135.
- Clinch, J. R., P. J. Worsfold, et al. (1987). "An automated spectrophotometric field monitor for water quality parameters. Determination of nitrate." *Analytica Chimica Acta* 200 (1): 523 – 531.
- Collos, Y., F. Mornet, et al. (1999). "An optical method for the rapid measurement of micromolar concentrations of nitrate in marine phytoplankton cultures." *Journal of Applied Phycology* 11 (2): 179 – 184.
- Combe, C., C. Guizard, et al. (1997). "Experimental determination of four characteristics used to predict the retention of a ceramic nanofiltration membrane." *Journal of Membrane Science* 129 (2): 147 – 160.

- Condom, S., A. Larbot, et al. (2004). "Use of ultra- and nanofiltration ceramic membranes for desalination." *Desalination* 168 (0): 207 – 213.
- Crawford, N. M. (1995). "Nitrate: Nutrient and Signal for Plant Growth." *The Plant Cell* 7 (7): 859 – 868.
- Creasey, C. and S. Dreiss (1988). "Porous Cup Samplers; Cleaning Procedures and Potential Sample Bias From Trace Element Contamination." *Soil Science* 145 (2): 93 – 101.
- Dahiya, I., K. Kersebaum, et al. (1984). "Spatial variability of some nutrient constituents of an alfisol from loess I. Classical statistical analysis." *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 147 (6): 695 – 703.
- Dahiya, I. S., R. Anlauf, et al. (1985). "Spatial variability of some nutrient constituents of an Alfisol from loess II. Geostatistical analysis." *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 148 (3): 268 – 277.
- Dai, K. H., M. B. David, et al. (1996). "Characterization of solid and dissolved carbon in a spruce-fir spodosol." *Biogeochemistry* 35 (2): 339 – 365.
- Dalal, R. C. and R. J. Henry (1986). "Simultaneous determination of moisture, organic carbon, and total nitrogen by near infrared reflectance spectrophotometry." *Soil Science Society of America Journal* 50 (1): 120 – 123.
- Dangler, J. M. and S. J. Locascio (1990). "Yield of trickle-irrigated tomatoes as affected by time of N and K application." *Journal of the American Society for Horticultural Science* 115 (4): 585 – 589.
- Das, B. S., J. M. Wraith, et al. (1999). "Nitrate concentrations in the root zone estimated using time domain reflectometry." *Soil Science Society of America Journal* 63 (6): 1561 – 1570.
- Deflandre, B. and J. P. Gagné (2001). "Estimation of dissolved organic carbon (DOC) concentrations in nanoliter samples using UV spectroscopy." *Water Research* 35 (13): 3057 – 3062.
- Dilling, J. and K. Kaiser (2002). "Estimation of the hydrophobic fraction of dissolved organic matter in water samples using UV photometry." *Water Research* 36 (20): 5037 – 5044.
- Dinnes, D. L., D. L. Karlen, et al. (2002). "Nitrogen management strategies to reduce nitrate leaching in tile-drained midwestern soils." *Agronomy Journal* 94 (1): 153 – 171.
- Djurhuus, J. and O. H. Jacobsen (1995). "Comparison of ceramic suction cups and KCl extraction for the determination of nitrate in soil." *European Journal of Soil Science* 46 (3): 387 – 395.

- Dorrance, D. W., L. Wilson, et al. (1991). "Compendium of in situ pore-liquid samplers for vadose zone". Groundwater residue sampling design. American Chemical Society, Washington DC, 300 – 331.
- Dukes, M., L. Zotarelli, et al. (2006). "Irrigation and Nitrogen Best Management Practices under Drip Irrigated Vegetable Production". World Environmental and Water Resource Congress 2006: 1 – 11.
- Duscher, S., K. Herrmann, et al. (2012). "Wirtschaftlicher Einsatz keramischer Membranen zur integrierten Prozesswasserbewirtschaftung – Fallbeispiele." Chemie Ingenieur Technik 84 (7): 1018 – 1025.
- DVGW Technologiezentrum Wasser (TZW), DVGW Technologie-Report Nr. 03/08.
- Edwards, A. C., P. S. Hooda, et al. (2001). "Determination of nitrate in water containing dissolved organic carbon by ultraviolet spectroscopy." International Journal of Environmental Analytical Chemistry 80 (1): 49 – 59.
- Ehsani, M. R., S. K. Upadhyaya, et al. (1999). "A NIR Technique for Rapid Determination of Soil Mineral Nitrogen." Precision Agriculture 1 (2): 217 – 234.
- Fahr, E. and M. Mitschke (1979). „Spektren und Strukturen organischer Verbindungen: Strukturaufklärung durch kombinierte Auswertung von Elementaranalyse, NMR-, IR-, UV- u. Massen-Spektrum. Weinheim, Chemie, 131.
- Feller, C. and M. Fink (2007). Düngung im Freilandgemüsebau, IGZ.
- Gärdenäs, A. I., J. W. Hopmans, et al. (2005). "Two-dimensional modeling of nitrate leaching for various fertigation scenarios under micro-irrigation." Agricultural Water Management 74 (3): 219 – 242.
- Gentle, B. S., P. S. Ellis, et al. (2011). "Flow analysis methods for the direct ultraviolet spectrophotometric measurement of nitrate and total nitrogen in freshwaters." Analytica Chimica Acta 704 (1 – 2): 116 – 122.
- Germann, P. (1972). "Eine Methode zur Gewinnung von kapillar gebundenem Bodenwasser-Testergebnisse und erste Analysendaten." Mitteilung der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft 16: 146 – 155.
- Gessler, A., S. Schneider, et al. (1998). "Field and laboratory experiments on net uptake of nitrate and ammonium the roots of spruce (*Picea abies*) and beech (*Fagus sylvatica*) trees." New Phytologist 138 (2): 275 – 285.
- Gisi, U. (1997). Bodenökologie (2.Aufl.), Stuttgart, New York, G. Thieme, 351.
- Goodale, C. L., J. D. Aber, et al. (1998). "Mapping monthly precipitation, temperature, and solar radiation for Ireland with polynomial regression and a digital elevation model." Climate Research 10 (1): 35 – 49.
- Goulding, K. (2000). "Nitrate leaching from arable and horticultural land." Soil Use and Management 16 (SUPPL. JUN.): 145 – 151.

Gross, A., C. E. Boyd, et al. (1999). "Evaluation of the ultraviolet spectrophotometric method for the measurement of total nitrogen in water." *Journal of the World Aquaculture Society* 30 (3): 388 – 393.

Grossmann, J., M. Bredemeier, et al. (1990). "Sorption of trace metals by suction cups of aluminium oxide, ceramic and plastics." *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 153 (5): 359 – 364.

Grossmann, J., G. Freitag, et al. (1985). "Eignung von Nylon- und Polyvinylidenfluorid- Membranfiltern als Materialien zum Bau von Saugkerzen". ("Feasibility of nylon and polyvinylidenfluoride membrane filters as materials for the construction of suction cups"). *Zeitschrift für Wasser und Abwasserforschung (Journal of Water and Wastewater Research)* 18 (4): 187 – 190.

Grossmann, J., B. Merkel, et al. (1988). "Calcite-carbon equilibrium in soil water samples." *Zeitschrift fuer Wasser- und Abwasser-Forschung (Journal of Water and Wastewater Research)* 21 (5).

Grossmann, J., K. E. Quentin, et al. (1987). "Sickerwassergewinnung mittels Saugkerzen – eine Literaturstudie." *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 150 (4): 258 – 261.

Grossmann, J. and P. Udluft (1991). "The extraction of soil water by the suction-cup method: A review." *Journal of Soil Science* 42 (1): 83 – 93.

Grundmann, G. L., P. Renault, et al. (1995). "Differential effects of soil water content and temperature on nitrification and aeration." *Soil Science Society of America Journal* 59 (5): 1342 – 1349.

Guggenberger, G., K. Kaiser, et al. (1998). "Mobilization and immobilization of dissolved organic matter in forest soils." *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 161 (4): 401 – 408.

Guggenberger, G. and W. Zech (1992). "Sorption of dissolved organic carbon by ceramic P 80 suction cups." *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 155 (2): 151 – 155.

Guizard, C., A. Ayrat, et al. (2002). "Potentiality of organic solvents filtration with ceramic membranes. A comparison with polymer membranes." *Desalination* 147 (1 – 3): 275 – 280.

Hagin, J. and A. Lowengart (1995). "Fertigation for minimizing environmental pollution by fertilizers." *Fertilizer Research* 43 (1 – 3): 5 – 7.

Hansen, E. A. and A. R. Harris (1975). "Validity of soil-water samples collected with porous ceramic cups." *Soil Science Society of America Journal* 39 (3): 528 – 536.

Hansen, E. M. and J. Djurhuus (1997). "Nitrate leaching as influenced by soil tillage and catch crop." *Soil and Tillage Research* 41 (3 – 4): 203 – 219.

- Hart, P. B. S., J. H. Rayner, et al. (1986). "Influence of pool substitution on the interpretation of fertilizer experiments with  $^{15}\text{N}$ ." *Journal of Soil Science* 37 (3): 389 – 403.
- Hartz, T. and G. Hochmuth (1996). "Fertility management of drip-irrigated vegetables." *HortTechnology* 6 (3): 168 – 172.
- Hartz, T. K. (1994). "A quick test procedure for soil nitrate-nitrogen." *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 25 (5 – 6): 511 – 515.
- Hartz, T. K. (2004). *Drip Irrigation and Soil Fertility Management*. Plant & Soil Conference 2004.
- Hartz, T. K., R. F. Smith, et al. (1993). "On-farm monitoring of soil and crop nitrogen status by nitrate-selective electrode." *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 24 (19 – 20): 2607 – 2615.
- Hassouna, M., F. Theraulaz, et al. (2007). "Direct estimation of nitrate, total and fractionated water extractable organic carbon (WEOC) in an agricultural soil using direct UV absorbance deconvolution." *Talanta* 71 (2): 861 – 867.
- Hawkesford, M., W. Horst, et al. (2012). Chapter 6 - Functions of Macronutrients. *Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants (Third Edition)*. P. Marschner. San Diego, Academic Press: 135 – 189.
- Hawkins, B. J. and S. Robbins (2010). "PH affects ammonium, nitrate and proton fluxes in the apical region of conifer and soybean roots." *Physiologia Plantarum* 138 (2): 238 – 247.
- He, X. S., B. D. Xi, et al. (2010). "Physicochemical and spectroscopic characteristics of dissolved organic matter extracted from municipal solid waste (MSW) and their influence on the landfill biological stability." *Bioresource Technology* 102 (3): 2322 – 2327.
- Hergert, G. W., R. B. Ferguson, et al. (1995). "Classical statistical and geostatistical analysis of soil nitrate-N spatial variability." *Site specific management for agricultural systems*. Proc. Conference, Minneapolis, 1995: 175 – 186.
- Hesse, M., H. Meier, et al. (2005). „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“ (7. Aufl.). Stuttgart, G. Thieme, 456.
- Hetsch, W., F. Beese, et al. (1979). "Die Beeinflussung der Bodenlösung durch Saugkerzen aus Ni-Sintermetall und Keramik." *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 142 (1): 29 – 38.
- Hilal, N., H. Al-Zoubi, et al. (2004). "A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy." *Desalination* 170 (3): 281 – 308.

- Holler, A. C. and R. V. Huch (1949). "Colorimetric determination of nitrates and nitric acid esters: Isomeric xylenols as reagents." *Analytical Chemistry* 21 (11): 1385 – 1389.
- Horton, R. B., M. McConico, et al. (2012). "Introducing nonlinear, multivariate 'Predictor Surfaces' for quantitative modeling of chemical systems with higher-order, coupled predictor variables." *Analytica Chimica Acta* 746 (0): 1 – 14.
- Hu, Y. C., Z. W. Song, et al. (2012). "Current Soil Nutrient Status of Intensively Managed Greenhouses." *Pedosphere* 22 (6): 825 – 833.
- Huang, S. W., J. Y. Jin, et al. (2004). "Spatial variability of nitrate in cabbage and nitrate-N in soil." *Soil Science* 169 (9): 640 – 649.
- Hubble, D. S. and D. M. Harper (2000). "A revised method for nitrate analysis at low concentrations." *Water Research* 34 (9): 2598 – 2600.
- Hughes, S. and B. Reynolds (1988). "Cation exchange properties of porous ceramic cups: Implications for field use." *Plant and Soil* 109 (1): 141 – 144.
- Husted, S., M. Mattsson, et al. (1996). "Ammonia compensation points in two cultivars of *Hordeum vulgare* L. during vegetative and generative growth." *Plant, Cell & Environment* 19 (11): 1299 – 1306.
- Irrigation Journal (2001). "2000 Annual Irrigation Survey Continues Steady Growth." *Irrigation Journal* 1 (January): 12 – 41.
- Jaffrain, J., F. Gérard, et al. (2007). "Assessing the Quality of Dissolved Organic Matter in Forest Soils Using Ultraviolet Absorption Spectrophotometry." *Soil Science Society of America Journal* 71 (6): 1851 – 1858.
- Jardine, P. M., J. F. McCarthy, et al. (1989). "Mechanisms of Dissolved Organic Carbon Adsorption on Soil." *Soil Science Society of America Journal* 53 (5): 1378 – 1385.
- Jenkinson, D., R. Fox, et al. (1985). "Interactions between fertilizer nitrogen and soil nitrogen – the so-called 'priming' effect." *Journal of Soil Science* 36 (3): 425 – 444.
- Jiménez, S., J. I. Alés, et al. (2006). "Evaluation of nitrate quick tests to improve fertigation management." *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 37 (15 – 20): 2461 – 2469.
- Johnson, K. S. and L. J. Coletti (2002). "In situ ultraviolet spectrophotometry for high resolution and long-term monitoring of nitrate, bromide and bisulfide in the ocean." *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 49 (7): 1291 – 1305.
- Jones, R. D. and A. P. Schwab (1993). "Nitrate leaching and nitrite occurrence in a fine-textured soil." *Soil Science* 155 (4): 272 – 282.

- Ju, X. T., C. L. Kou, et al. (2006). "Nitrogen balance and groundwater nitrate contamination: Comparison among three intensive cropping systems on the North China Plain." *Environmental Pollution* 143 (1): 117 – 125.
- Kaiser, K., G. Guggenberger, et al. (1997). "Dissolved organic matter sorption on subsoils and minerals studied by <sup>13</sup>C-NMR and DRIFT spectroscopy." *European Journal of Soil Science* 48 (2): 301 – 310.
- Kaiser, K., G. Guggenberger, et al. (2001). "Seasonal variations in the chemical composition of dissolved organic matter in organic forest floor layer leachates of old-growth Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) and European beech (*Fagus sylvatica* L.) stands in northeastern Bavaria, Germany." *Biogeochemistry* 55 (2): 103 – 143.
- Kaiser, K., G. Guggenberger, et al. (2002). "The composition of dissolved organic matter in forest soil solutions: Changes induced by seasons and passage through the mineral soil." *Organic Geochemistry* 33 (3): 307 – 318.
- Kalbitz, K., J. Schmerwitz, et al. (2003). "Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties." *Geoderma* 113 (3 – 4): 273 – 291.
- Katou, H. (2004). "Determining Competitive Nitrate and Chloride Adsorption in an Andisol by the Unsaturated Transient Flow Method." *Soil Science and Plant Nutrition* 50 (1): 119 – 127.
- Kazemzadeh, A. and A. A. Ensafi (2001). "Simultaneous determination of nitrite and nitrate in various samples using flow-injection spectrophotometric detection." *Microchemical Journal* 69 (2): 159 – 166.
- Kinjo, T. and P. Pratt (1971). "Nitrate adsorption: I. In some acid soils of Mexico and South America." *Soil Science Society of America Journal* 35 (5): 722 – 725.
- Kmecl, V., J. Susin, et al. (2005). "Validation of analytical methods used for determination of nitrate in soil." *Accreditation and Quality Assurance* 10 (4): 172 – 176.
- Kögel-Knabner, I., J. W. De Leeuw, et al. (1992). "Nature and distribution of alkyl carbon in forest soil profiles: Implications for the origin and humification of aliphatic biomacromolecules." *Science of the Total Environment* 117 – 118: 175 – 185.
- Kolthoff, I. M. and G. E. Noponen (1933). "Diphenylamine sulfonic acid as a reagent for the colorimetric determination of nitrates." *Journal of the American Chemical Society* 55 (4): 1448 – 1453.
- Korshin, G. V., C. W. Li, et al. (1997). "Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: A consistent theory." *Water Research* 31 (7): 1787 – 1795.
- Kristensen, H. L. and K. Thorup-Kristensen (2004). "Uptake of <sup>15</sup>N labeled nitrate by root systems of sweet corn, carrot and white cabbage from 0.2 – 2.5 meters depth." *Plant and Soil* 265 (1 – 2): 93 – 100.

- Kröckel, L., G. Schwotzer, et al. (2011). "Spectral optical monitoring of nitrate in inland and seawater with miniaturized optical components." *Water Research* 45 (3): 1423 – 1431.
- Kronzucker, H., A. Glass, et al. (2000). "Comparative kinetic analysis of ammonium and nitrate acquisition by tropical lowland rice: implications for rice cultivation and yield potential." *New Phytologist* 145 (3): 471 – 476.
- Kuzyakov, Y., J. K. Friedel, et al. (2000). "Review of mechanisms and quantification of priming effects." *Soil Biology and Biochemistry* 32 (11 – 12): 1485 – 1498.
- Lambert, A., H. Welsch, et al. (2010). "Partikelentfernung in der Trinkwasseraufbereitung: Problematiken und Lösungsansätze." *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung* 22 (6): 679 – 685.
- Lao, M. T., S. Jiménez, et al. (2003). "Determination of spatial variability of nutrient composition of soil solutions in greenhouses by using suction cups." *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 34 (5 – 6): 865 – 879.
- Lin, C.-F., Y.-J. Huang, et al. (1999). "Ultrafiltration processes for removing humic substances: effect of molecular weight fractions and PAC treatment." *Water Research* 33 (5): 1252 – 1264.
- Litaor, M. (1988). "Review of soil solution samplers." *Water Resources Research* 24 (5): 727 – 733.
- Locascio, S. J. (2005). "Management of irrigation for vegetables: Past, present, and future." *HortTechnology* 15 (3): 482 – 485.
- Locascio, S. J. and A. G. Smajstrla (1989). Drip irrigated tomato as affected by water quantity and N and K application timing. *Proc. Fla. State Hort. Soc* 102: 307 – 309.
- Lord, E. I. and M. A. Shepherd (1993). "Developments in the use of porous ceramic cups for measuring nitrate leaching." *Journal of Soil Science* 44 (3): 435 – 449.
- Macduff, J. and S. Jackson (1991). "Growth and Preferences for Ammonium or Nitrate Uptake by Barley in Relation to Root Temperature." *Journal of Experimental Botany* 42 (4): 521 – 530.
- Macduff, J. H. and R. E. White (1985). "Net mineralization and nitrification rates in a clay soil measured and predicted in permanent grassland from soil temperature and moisture content." *Plant and Soil* 86 (2): 151 – 172.
- Madsen, B. C. (1981). "Utilization of flow injection with hydrazine reduction and photometric detection for the determination of nitrate in rain-water." *Analytica Chimica Acta* 124 (2): 437 – 441.
- Maeda, M., H. Ihara, et al. (2008). "Deep-soil adsorption of nitrate in a Japanese Andisol in response to different nitrogen sources." *Soil Science Society of America Journal* 72 (3): 702 – 710.

- Malhi, S. S. and W. B. McGill (1982). "Nitrification in three Alberta soils: Effect of temperature, moisture and substrate concentration." *Soil Biology and Biochemistry* 14 (4): 393 – 399.
- Mänttäre, M., T. Pekuri, et al. (2004). "NF270, a new membrane having promising characteristics and being suitable for treatment of dilute effluents from the paper industry." *Journal of Membrane Science* 242 (1 – 2): 107 – 116.
- Mänttäre, M., K. Viitikko, et al. (2006). "Nanofiltration of biologically treated effluents from the pulp and paper industry." *Journal of Membrane Science* 272 (1 – 2): 152 – 160.
- Marschner, B. and A. Bredow (2002). "Temperature effects on release and ecologically relevant properties of dissolved organic carbon in sterilised and biologically active soil samples." *Soil Biology and Biochemistry* 34 (4): 459 – 466.
- Marschner, B. and K. Kalbitz (2003). "Controls of bioavailability and biodegradability of dissolved organic matter in soils." *Geoderma* 113 (3): 211 – 235.
- Marumoto, T., J. Anderson, et al. (1982). "Mineralization of nutrients from soil microbial biomass." *Soil Biology and Biochemistry* 14 (5): 469 – 475.
- Mayer, S. (2012, unveröffentlicht). „Methodenentwicklung: Direkte spektralphotometrische Quantifizierung von Nitrat in DOC-haltigen Bodenlösungen unterschiedlicher Herkunft“. Masterarbeit, Institut für Kulturpflanzenwissenschaften, Universität Hohenheim: 76.  
Kontakt: mayer.stephan@gmail.com, info@terraquat.com, www.terraquat-gmbh.com.
- McGuire, P. E. and B. Lowery (1994). "Monitoring drainage solution concentrations and solute flux in unsaturated soil with a porous cup sampler and soil moisture sensors." *Ground Water* 32 (3): 356 – 362.
- Meena, R. R., H. S. Purohit, et al. (2014). "Productivity of maize (*Zea mays* L.) as influenced by site specific nutrient management." *Annals of Agri Bio Research* 19 (1): 38 – 44.
- Meirvenne, M. and G. Hofman (1989). "Spatial variability of soil nitrate nitrogen after potatoes and its change during winter." *Plant and Soil* 120 (1): 103 – 110.
- Meirvenne, M., K. Maes, et al. (2003). "Three-dimensional variability of soil nitrate-nitrogen in an agricultural field." *Biology and Fertility of Soils* 37 (3): 147 – 153.
- Menéndez, I., J. Gallardo, et al. (2003). "Functional and chemical calibrates of ceramic cup water samplers in forest soils." *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 34 (7 – 8): 1153 – 1175.
- Miller, A. and M. Cramer (2005). "Root nitrogen acquisition and assimilation." *Plant and Soil* 247 (1 – 2): 1 – 36.

- Minero, C., V. Lauri, et al. (2007). "Spectrophotometric characterisation of surface lakewater samples: Implications for the quantification of nitrate and the properties of dissolved organic matter." *Annali di Chimica* 97 (10): 1107 – 1116.
- Mitchell, M. J., G. McGee, et al. (2001). "Experimental design and instrumentation for analyzing solute concentrations and fluxes for quantifying biogeochemical processes in watersheds". Methodology paper series of the 4th international conference on ILTER in east asia and pacific region, Ulaanbaatar-Hatgal, Mongolia.
- Moorcroft, M. J., J. Davis, et al. (2001). "Detection and determination of nitrate and nitrite: A review." *Talanta* 54 (5): 785 – 803.
- Muñoz-Carpena, R., M. Dukes, et al. (2008). "Design and field evaluation of a new controller for soil-water based irrigation." *Applied Engineering in Agriculture* 24 (2): 183.
- Muñoz-Carpena, R., Y. C. Li, et al. (2005). "Field comparison of tensiometer and granular matrix sensor automatic drip irrigation on tomato." *HortTechnology* 15 (3): 584 – 590.
- Nadelhoffer, K. J., J. D. Aber, et al. (1984). "Seasonal patterns of ammonium and nitrate uptake in nine temperate forest ecosystems." *Plant and Soil* 80 (3): 321 – 335.
- Nagpal, N. (1982). "Comparison among and evaluation of ceramic porous cup soil water samplers for nutrient transport studies." *Canadian Journal of Soil Science* 62 (4): 685 – 694.
- Nam, P. H., B. Alejandra, et al. (2008). "A new quantitative and low-cost determination method of nitrate in vegetables, based on deconvolution of UV spectra." *Talanta* 76 (4): 936 – 940.
- Näsholm, T., K. Kielland, et al. (2009). "Uptake of organic nitrogen by plants." *New Phytologist* 182 (1): 31 – 48.
- Norman, R. and J. Stucki (1981). "The determination of nitrate and nitrite in soil extracts by ultraviolet spectrophotometry." *Soil Science Society of America Journal* 45 (2): 347 – 353.
- Nyström, M., L. Kaipia, et al. (1995). "Fouling and retention of nanofiltration membranes." *Journal of Membrane Science* 98 (3): 249 – 262.
- Ogura, N. (1974). "Molecular weight fractionation of dissolved organic matter in coastal seawater by ultrafiltration." *Marine Biology* 24 (4): 305 – 312.
- Owen, A. G. and D. L. Jones (2001). "Competition for amino acids between wheat roots and rhizosphere microorganisms and the role of amino acids in plant N acquisition." *Soil Biology and Biochemistry* 33 (4 – 5): 651 – 657.
- Pages, J. and F. Gadel (1990). "Dissolved organic matter and UV absorption in a tropical hyperhaline estuary." *Science of the Total Environment* 99 (1 – 2): 173 – 204.

- Pasquali, C. E. L., P. Fernández Hernando, et al. (2007). "Spectrophotometric simultaneous determination of nitrite, nitrate and ammonium in soils by flow injection analysis." *Analytica Chimica Acta* 600 (1 – 2 SPEC. ISS.): 177 – 182.
- Pasquali, C. E. L., A. Gallego-Picó, et al. (2009). "Two rapid and sensitive automated methods for the determination of nitrite and nitrate in soil samples." *Microchemical Journal* 94 (1): 79 – 82.
- Pfeilsticker, K. (1932). "Die colorimetrische Nitratbestimmung mit Diphenylamin oder Diphenylbenzidin." *Zeitschrift für Analytische Chemie* 89 (1 – 2): 1 – 8.
- Pons, C., J. L. M. Santos, et al. (2008). "Multi-pumping flow system for the determination of nitrite and nitrate in water samples." *Microchimica Acta* 161 (1 – 2): 73 – 79.
- Portillo, M. C., J. W. Leff, et al. (2013). "Cell size distributions of soil bacterial and archaeal taxa." *Applied and Environmental Microbiology* 79 (24): 7610 – 7617.
- Poss, R., A. D. Noble, et al. (1995). "Evaluation of ceramic cup samplers to measure nitrate leaching in the field." *European Journal of Soil Science* 46 (4): 667 – 674.
- Prakasa Rao, E. V. S. and K. Puttanna (2000). "Nitrates, agriculture and environment." *Current Science* 79 (9): 1163 – 1168.
- Qualls, R. G. and B. L. Haines (1992). "Biodegradability of dissolved organic matter in forest throughfall, soil solution, and stream water." *Soil Science Society of America Journal* 56 (2): 578 – 586.
- Rais, D., B. Nowack, et al. (2006). "Sorption of trace metals by standard and micro suction cups in the absence and presence of dissolved organic carbon." *Journal of Environmental Quality* 35 (1): 50 – 60.
- Rajput, T. B. S. and N. Patel (2006). "Water and nitrate movement in drip-irrigated onion under fertigation and irrigation treatments." *Agricultural Water Management* 79 (3): 293 – 311.
- Ramos, C., A. Agut, et al. (2002). "Nitrate leaching in important crops of the Valencian Community region (Spain)." *Environmental Pollution* 118 (2): 215 – 223.
- Raven, J. and F. Smith (1976). "Nitrogen assimilation and transport in vascular land plants in relation to intracellular pH regulation." *New Phytologist* 76 (3): 415 – 431.
- Rennenberg, H., M. Dannenmann, et al. (2009). "Nitrogen balance in forest soils: nutritional limitation of plants under climate change stresses." *Plant Biology* 11 (s1): 4 – 23.
- Ridnour, L. A., J. E. Sim, et al. (2000). "A spectrophotometric method for the direct detection and quantitation of nitric oxide, nitrite, and nitrate in cell culture media." *Analytical Biochemistry* 281 (2): 223 – 229.

- Riga, P. and S. Charpentier (1998). "Ionic-Equilibrium Time inside Ceramic Cups in Unsaturated Porous Media." *Soil Science Society of America Journal* 62 (3): 574 – 579.
- Robertson, G. P., M. A. Hutson, et al. (1988). "Spatial variability in a successional plant community: patterns of nitrogen availability." *Ecology*: 1517 – 1524.
- Román, A., J. Wang, et al. (2009). "Partial demineralization and concentration of acid whey by nanofiltration combined with diafiltration." *Desalination* 241 (1): 288 – 295.
- Roth, G. W., D. B. Beegle, et al. (1991). "Development of a quicktest kit method to measure soil nitrate." *Communications in Soil Science & Plant Analysis* 22 (3 – 4): 191 – 200.
- Ruser, R., J. Riehle, et al. (2008). "Increasing the nitrogen recovery during the simultaneous analysis of total organic carbon and total nitrogen in soil extracts by reneutralizing acidified samples." *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 171 (6): 854 – 857.
- Sandford, R. C., R. Bol, et al. (2010). "In situ determination of dissolved organic carbon in freshwaters using a reagentless UV sensor." *Journal of Environmental Monitoring* 12 (9): 1678 – 1683.
- Sandford, R. C., A. Exenberger, et al. (2007). "Nitrogen cycling in natural waters using in situ, reagentless UV spectrophotometry with simultaneous determination of nitrate and nitrite." *Environmental Science and Technology* 41 (24): 8420 – 8425.
- Sandford, R. C., J. M. B. Hawkins, et al. (2013). "Export of dissolved organic carbon and nitrate from grassland in winter using high temporal resolution, in situ UV sensing." *Science of The Total Environment* 456 – 457 (0): 384 – 391.
- Sasakawa, H. and Y. Yamamoto (1978). "Comparison of the uptake of nitrate and ammonium by rice seedlings influences of light, temperature, oxygen concentration, exogenous sucrose, and metabolic inhibitors." *Plant Physiology* 62 (4): 665 – 669.
- Schäfer, A. I., A. Pihlajamäki, et al. (2004). "Natural organic matter removal by nanofiltration: Effects of solution chemistry on retention of low molar mass acids versus bulk organic matter." *Journal of Membrane Science* 242 (1 – 2): 73 – 85.
- Schmidhalter, U. (2005). "Development of a quick on-farm test to determine nitrate levels in soil." *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 168 (4): 432 – 438.
- Schwartz, L. (2003). "Diafiltration: A Fast, Efficient Method for Desalting or Buffer Exchange of Biological Samples." *Pall Scientific & Technical Report*.
- Schwarz, A., J. Pfenning, et al. (2004). "Effects of N fertilization strategy and fixed ploughing date on nitrate leaching on field vegetable cultivation". *Acta Horticulturae*. 852: 115 – 122.

- Sharmasarkar, F., S. Sharmasarkar, et al. (1999). "Micro-Spatial Variability of Soil Nitrate Following Nitrogen Fertilization and Drip Irrigation." *Water, Air, and Soil Pollution* 116 (3 – 4): 605 – 619.
- Sheth, J. P., Y. Qin, et al. (2003). "Nanofiltration-based diafiltration process for solvent exchange in pharmaceutical manufacturing." *Journal of Membrane Science* 211 (2): 251 – 261.
- Sibley, K. J., J. F. Adsett, et al. (2008). "An on-the-go soil sampler for an automated soil nitrate mapping system." *Transactions of the ASABE* 51 (6): 1895 – 1904.
- Sibley, K. J., T. Astatkie, et al. (2009). "Field-scale validation of an automated soil nitrate extraction and measurement system." *Precision Agriculture* 10 (2): 162 – 174.
- Siemens, J. and M. Kaupenjohann (2003). "Dissolved organic carbon is released from sealings and glues of pore-water samplers." *Soil Science Society of America Journal* 67 (3): 795 – 797.
- Simonne, E., C. Hutchinson, et al. (2010). "Current knowledge, gaps, and future needs for keeping water and nutrients in the root zone of vegetables grown in Florida." *HortTechnology* 20 (1): 143 – 152.
- Simonsson, M., K. Kaiser, et al. (2005). "Estimating nitrate, dissolved organic carbon and DOC fractions in forest floor leachates using ultraviolet absorbance spectra and multivariate analysis." *Geoderma* 124 (1 – 2): 157 – 168.
- Singh, B. R. and Y. Kanehiro (1969). "Adsorption of nitrate in amorphous and kaolinitic Hawaiian soils." *Soil Science Society of America Journal* 33 (5): 681 – 683.
- Song, X. Z., C. X. Zhao, et al. (2009). "Study of nitrate leaching and nitrogen fate under intensive vegetable production pattern in northern China." *Comptes Rendus - Biologies* 332 (4): 385 – 392.
- Starr, J., J.-Y. Parlange, et al. (1986). "Water and chloride movement through a layered field soil." *Soil Science Society of America Journal* 50 (6): 1384 – 1390.
- Starr, J. L., J. J. Meisinger, et al. (1992). "Sample Size Consideration in the Determination of Soil Nitrate." *Soil Science Society of America Journal* 56 (6): 1824 – 1830.
- Stenger, R., E. Priesack, et al. (2002). "Spatial variation of nitrate–N and related soil properties at the plot-scale." *Geoderma* 105 (3 – 4): 259 – 275.
- Stoate, C., N. D. Boatman, et al. (2001). "Ecological impacts of arable intensification in Europe." *Journal of Environmental Management* 63 (4): 337 – 365.
- Strebel, O., W. H. M. Duynisveld, et al. (1989). "Nitrate pollution of groundwater in western Europe." *Agriculture, Ecosystems & Environment* 26 (3 – 4): 189 – 214.

Tabor, J. A., A. W. Warrick, et al. (1985). "Spatial Variability of Nitrate in Irrigated Cotton: II. Soil Nitrate and Correlated Variables." *Soil Science Society of America Journal* 49 (2): 390 – 394.

Tani, M., T. Okuten, et al. (2004). "Nitrate adsorption in some andisols developed under different moisture conditions." *Soil Science and Plant Nutrition* 50 (3): 439 – 446.

Tansel, B., J. Sager, et al. (2006). "Significance of hydrated radius and hydration shells on ionic permeability during nanofiltration in dead end and cross flow modes." *Separation and Purification Technology* 51 (1): 40 – 47.

Thomas, O. and S. Gallot (1990). "Ultraviolet multiwavelength absorptiometry (UVMA) for the examination of natural waters and wastewaters." *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 338 (3): 234 – 237.

Thompson, R., M. Gallardo, et al. (2000). "Assessing risk of nitrate leaching from the horticultural industry of Almeria, Spain". *Workshop Towards and Ecologically Sound Fertilisation in Field Vegetable Production* 571.

Thompson, R. B., C. Martínez-Gaitan, et al. (2007). "Identification of irrigation and N management practices that contribute to nitrate leaching loss from an intensive vegetable production system by use of a comprehensive survey." *Agricultural Water Management* 89 (3): 261 – 274.

Thottan, J., J. F. Adsett, et al. (1994). "Laboratory evaluation of the ion selective electrode for use in an automated soil nitrate monitoring system." *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 25 (17 – 18): 3025 – 3034.

Tischner, R. (2000). "Nitrate uptake and reduction in higher and lower plants." *Plant, Cell and Environment* 23 (10): 1005 – 1024.

Traina, S. J., J. Novak, et al. (1990). "An ultraviolet absorbance method of estimating the percent aromatic carbon content of humic acids." *Journal of Environmental Quality* 19 (1): 151 – 153.

Troyanos, Y. E., E. Roukounaki, et al. (2009). "Comparison of two methods for the determination of soil nitrate nitrogen in the field." *Hellenic Plant Protection Journal* 2 (1): 11 – 13.

Tu, X., B. Xiao, et al. (2010). "A simple miniaturised photometrical method for rapid determination of nitrate and nitrite in freshwater." *Talanta* 82 (3): 976 – 983.

Von Lützow, M. and J. C. G. Ottow (1994). "Einfluss von konventioneller und biologisch-dynamischer Bewirtschaftungsweise auf die mikrobielle Biomasse und deren Stickstoff-Dynamik in Parabraunerden der Friedberger Wetterau." *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 157 (5): 359 – 367.

Vaast, P., R. J. Zasoski, et al. (1998). "Effects of solution pH, temperature, nitrate/ammonium ratios, and inhibitors on ammonium and nitrate uptake by Arabica coffee in short-term solution culture." *Journal of Plant Nutrition* 21 (7): 1551 – 1564.

- Van Der Bruggen, B., J. Schaep, et al. (1999). "Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration." *Journal of Membrane Science* 156 (1): 29 – 41.
- Van der Ploeg, R. R., P. Schweigert, et al. (2001). "Use and misuse of nitrogen in agriculture: the German story." *The Scientific World Journal* 1 Suppl 2: 737 – 744.
- Van Loon, J., J. Vansteenkiste, et al. (2011). "Developing and testing a model for open field horticultural crops to enable use of a 'just-in-time' fertilization management". 19th International Congress on Modelling and Simulation.
- Vandenbruwane, J., S. De Neve, et al. (2008). "Comparison of ceramic and polytetrafluoroethylene/quartz suction cups for sampling inorganic ions in soil solution." *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 39 (7 – 8): 1105 – 1121.
- Vogt, F., F. Gritti, et al. (2011). "Polynomial multivariate least-squares regression for modeling nonlinear data applied to in-depth characterization of chromatographic resolution." *Journal of Chemometrics* 25 (11): 575 – 585.
- Von Wirén, N., S. Gazzarrini, et al. (1997). "Regulation of mineral nitrogen uptake in plants." *Plant and Soil* 196 (2): 191 – 199.
- Waddell, J., S. Gupta, et al. (2000). "Irrigation-and nitrogen-management impacts on nitrate leaching under potato." *Journal of Environmental Quality* 29 (1): 251 – 261.
- Wang, X.-L., C. Zhang, et al. (2002). "The possibility of separating saccharides from a NaCl solution by using nanofiltration in diafiltration mode." *Journal of Membrane Science* 204 (1): 271 – 281.
- Wang, Z. D., B. C. Pant, et al. (1990). "Spectroscopic and structural characterization of a Laurentian fulvic acid: Notes on the origin of the color." *Analytica Chimica Acta* 232 (1): 43 – 49.
- Watson, C. J., D. J. Kilpatrick, et al. (1994). "The effect of increasing application rate of granular calcium ammonium nitrate on net nitrification in a laboratory study of grassland soils." *Fertilizer Research* 40 (2): 155 – 161.
- Webster, C. P., M. A. Shepherd, et al. (1993). "Comparisons of methods for measuring the leaching of mineral nitrogen from arable land." *Journal of Soil Science* 44 (1): 49 – 62.
- Webster, R. and T. M. Burgess (1983). "Spatial variation in soil and the role of kriging." *Agricultural Water Management* 6 (2 – 3): 111 – 122.
- Webster, R. and T. M. Burgess (1984). "Sampling and bulking strategies for estimating soil properties in small regions." *Journal of Soil Science* 35 (1): 127 – 140.
- Weihermüller, L., R. Kasteel, et al. (2005). "Soil Water Extraction with a Suction Cup: Results of Numerical Simulations." *Vadose Zone Journal* 4 (4): 899 – 907.

- Weiermüller, L., R. Kasteel, et al. (2006). "Soil Heterogeneity Effects on Solute Breakthrough Sampled with Suction Cups." *Vadose Zone Journal* 5 (3): 886 – 893.
- Weiermüller, L., J. Siemens, et al. (2007). "In situ soil water extraction: A review." *Journal of Environmental Quality* 36 (6): 1735 – 1748.
- Weishaar, J. L., G. R. Aiken, et al. (2003). "Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon." *Environmental Science and Technology* 37 (20): 4702 – 4708.
- Wessel-Bothe, S. (2002). „Simultaner Transport von Ionen unterschiedlicher Matrixaffinität in Böden aus Löss unter Freilandbedingungen“. Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Institut für Bodenkunde. Bonner Bodenkundliche Abhandlungen 38.
- Wessel-Bothe, S., S. Pätzold, et al. (2000). "Adsorption von Pflanzenschutzmitteln und DOC an Saugkerzen aus Glas und Keramik." *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 163 (1): 53 – 56.
- Westerman, R. L. and L. T. Kurtz (1973). "Priming Effect of <sup>15</sup>N-Labeled Fertilizers on Soil Nitrogen in Field Experiments." *Soil Science Society of America Journal* 37 (5): 725-727.
- Wu, J., P. C. Brookes, et al. (1993). "Formation and destruction of microbial biomass during the decomposition of glucose and ryegrass in soil." *Soil Biology and Biochemistry* 25 (10): 1435 – 1441.
- Yang, Y. Y., X. H. Li, et al. (2013). "Characterization of ammonium and nitrate uptake and assimilation in roots of tea plants." *Russian Journal of Plant Physiology* 60 (1): 91 – 99.
- Yin, Z.-H., W. M. Kaiser, et al. (1996). "Acquisition and assimilation of gaseous ammonia as revealed by intracellular pH changes in leaves of higher plants." *Planta* 200 (4): 380 – 387.
- Youngdahl, L. J., R. Pacheco, et al. (1982). "The kinetics of ammonium and nitrate uptake by young rice plants." *Plant and Soil* 69 (2): 225 – 232.
- Ytow, N., M. Utsumi, et al. (1996). "UV spectrometry for measuring particulate organic matter in natural water." *Aquatic Sciences* 58 (2): X – 102.
- Zhang, L., A. Li, et al. (2009). "Characterization and removal of dissolved organic matter (DOM) from landfill leachate rejected by nanofiltration." *Waste Management* 29 (3): 1035 – 1040.
- Zimmermann, C. F., M. T. Price, et al. (1978). "A comparison of ceramic and Teflon *in-situ* samplers for nutrient pore water determinations." *Estuarine and Coastal Marine Science* 7 (1): 93 – 97.

Zotarelli, L., J. M. Scholberg, et al. (2009). "Tomato yield, biomass accumulation, root distribution and irrigation water use efficiency on a sandy soil, as affected by nitrogen rate and irrigation scheduling." *Agricultural Water Management* 96 (1): 23 – 34.

### **Internetquellen**

[www.oceanoptics.com](http://www.oceanoptics.com), Zugriff im November 2013

[www.findernet.com](http://www.findernet.com), Zugriff am 12.12.2013

[www.yara.de](http://www.yara.de), Zugriff am 22.11.2013

[www.igzev.de](http://www.igzev.de), Zugriff am 22.08.2012

[www.dguv.de/ifa/de/gestis/stoffdb/index.jsp](http://www.dguv.de/ifa/de/gestis/stoffdb/index.jsp), Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), GESTIS-Stoffdatenbank, Zugriff am 20.06.2011

[www.gimat.de](http://www.gimat.de), Zugriff am 17.04.2014

[www.abb.com](http://www.abb.com), Zugriff am 17.04.2014

[www.wtw.de](http://www.wtw.de), Zugriff am 17.04.2014

[www.trios.de](http://www.trios.de), Zugriff am 17.04.2014

[www.s-can.at](http://www.s-can.at), Zugriff am 17.04.2014

[www.satlantic.com](http://www.satlantic.com), Zugriff am 17.04.2014

[www.asaanalytics.com](http://www.asaanalytics.com), Zugriff am 17.04.2014

[www.zapstechnologies.com](http://www.zapstechnologies.com), Zugriff am 17.04.2014

[www.ugt-online.de](http://www.ugt-online.de), Zugriff am 17.04.2014

[www.memos.filtration.de](http://www.memos.filtration.de), Zugriff am 14.03.2014

## 8 Anhang

Da für die vorliegende Arbeit sehr viele Daten erhoben wurden, sind im Folgenden nur die kleineren Datentabellen angefügt.

Größere Datentabellen mit vielen Rohdaten (Spektral- und Referenzdaten) können bei Interesse unter folgenden Kontakten angefragt und eingesehen werden (Anhänge 1.1 bis 1.16):

Gutachterbüro TerrAquat, Schellingstr. 43, 72622 Nürtingen, Tel: 07022-9319527, Email: info@terraquat.com oder mayer.stephan@gmail.com

Eine Liste der nicht angehängten Daten befindet sich am Ende dieser Arbeit.

*Anhang 1: Nitratkonzentrationen und Spektraldaten zur Messbarkeit feldrelevanter Nitratkonzentrationen (Abbildung 8 – Abbildung 10)*

Nitratkonz. [mg L <sup>-1</sup> ]	Wellenlänge [nm]		
	231,31	240,81	256,7
0	0,413	0,444	0,513
1	0,415	0,432	0,5
5	0,438	0,432	0,497
10	0,475	0,444	0,506
20	0,523	0,44	0,495
30	0,588	0,451	0,499
40	0,646	0,46	0,501
50	0,699	0,463	0,497
60	0,77	0,486	0,514
70	0,824	0,49	0,511
80	0,886	0,502	0,515
90	0,942	0,505	0,511
150	1,28	0,558	0,518
200	1,464	0,592	0,524
300	1,733	0,651	0,519
400	1,864	0,716	0,523
500	1,902	0,778	0,52
650	1,938	0,88	0,531
800	1,939	0,963	0,531
950	1,954	1,054	0,542
1000	1,98	1,093	0,596

Anhang 2: Daten der Temperatur im Gewächshaus und der spektralphotometrischen Messungen an SK1 als DFM am 31.10.2012 (Abbildung 29 – Abbildung 31 und Abbildung 46 - Abbildung 48)

Uhrzeit	Counts	Temperatur	Temperatur 2 Std. versetzt
08:00	31358,42	3	
10:00	28988,09	4	
12:00	26689,43	22	4
13:00	24316,93	18	
13:30	24703,82	14	
14:00	25139,67	11	22
14:10	25291,37		
14:20	25306,17		
14:30	25306,89	10,5	
14:40	25538,65		
14:50	25240,67		
15:00	25469,16	10,2	18
15:10	25529,81		
15:20	25603,69		
15:30	25400,12	10	14
15:32	25499,99		
15:34	25377,57		
15:36	25561,43		
15:38	25425,38		
15:40	25456,55		
15:42	25630,9		
15:44	25684,34		
15:46	25585,84		
15:48	25534,76		
15:50	25717,59		
15:52	25663,49		
15:54	25712,09		
15:56	25664,89		
15:58	25681,8		
16:00	25659,64	9,7	11
16:10	25481,78		
16:20	25704,52	8,8	
16:30	25743,78		10,5
16:40	25673,43		
16:50	25743,33	7,2	
17:00	25746,53	6,7	10,2
18:00	25967,54	4,2	9,7

Anhang 3: Daten des Vergleichs der beiden Messarten DFM und ZIM von SK1  
(Abbildung 32)

<b>Datum</b>	<b>Counts DFM</b>	<b>Counts DFM Mittel</b>	<b>Counts ZIM</b>
04.10.2012	11626,18		12801,72
05.10.2012	11445,22	11535,7	10500,58
06.10.2012	9852,52	10648,87	10262,73
07.10.2012	9998,24	9925,38	9701,75
08.10.2012	14151,35	12074,795	13671,48
15.10.2012	19678,52	16914,935	18361,34
17.10.2012	20345,68	20012,1	19158,78
18.10.2012	17417,62	18881,65	17963,68
19.10.2012	16729,21	17073,415	18488,1
20.10.2012	15797,97	16263,59	17443,41
21.10.2012	16656,22	16227,095	16104,01
22.10.2012	19547,43	18101,825	17848,75
26.10.2012	23254,63	21401,03	20563,84
27.10.2012	22997,35	23125,99	21236,02
02.11.2012	20524,45	21760,9	18215,14
03.11.2012	20024,54	20274,495	18333,8
05.11.2012	19583,97	19804,255	18851,7
08.11.2012	17710,57	18647,27	16063,3
09.11.2012	19113,83	18412,2	13508,4
10.11.2012	14185,27	16649,55	13116,9
11.11.2012	14857,82	14521,545	15008,69
12.11.2012	15616,68	15237,25	14183,92
13.11.2012	13867,3	14741,99	14178,35
14.11.2012	14400,64	14133,97	14918,06
16.11.2012	15610,78	15005,71	14518,75
18.11.2012	13185,12	14397,95	13113,26
20.11.2012	13199,52	13192,32	13417,33

Anhang 4: Daten zu Abbildung 33 – Abbildung 35: Spektrometersignal (Counts) sowie Referenzwerte der Nitratkonzentration und DOC-Konzentration von SK1

Datum/Uhrzeit	Counts bei:		Referenzwerte	
	232 nm	256 nm	Nitratkonz. [mg L <sup>-1</sup> ]	DOC-Konz. [mg L <sup>-1</sup> ]
02.10.12 10:00	11848,73	28900,08	27,73	49,17
04.10.12 11:00	12801,72	36120,17	17,06	47,38
05.10.12 16:00	10500,58	29087,04	27,42	46,06
06.10.12 12:00	10262,73	29336,96	28,80	49,98
07.10.12 11:00	9701,75	26888,55	33,54	42,95
08.10.12 09:00	13671,48	33270,72	15,46	49,6
09.10.12 10:00	13901,13	37653,01	18,16	48,02
10.10.12 10:00	14463,67	37811,23	17,06	43,47
11.10.12 14:00	15273,15	40602,74	18,07	46,86
12.10.12 11:00	14291,29	39998,92	20,47	38,06
15.10.12 18:00	18361,34	45544,94	18,74	36,93
17.10.12 14:00	19158,78	53984,92	26,62	44,27
18.10.12 12:00	17963,68	49844,7	31,32	40,68
19.10.12 11:00	18488,1	50484,45	29,33	31,21
20.10.12 16:00	17443,41	49224,12	25,96	33,71
21.10.12 14:00	16104,01	46730,31	28,00	41,68
22.10.12 10:00	17848,75	50042,08	33,36	41,57
26.10.12 15:00	20563,84	56341,24	31,85	39,81
27.10.12 15:00	21236,02	60723,52	40,22	36,25
28.10.12 17:00	23947,1	69214,09	42,62	38,14
29.10.12 16:00	23749,73	71383,7	47,58	39,98
30.10.12 18:00	25066,05	72392,65	52,19	35,11
31.10.12 23:00	23276,48	72928,43	57,68	34,59
01.11.12 16:00	20548,3	73991,81	58,70	52,69
02.11.12 19:00	18215,14	66813,97	64,46	69,18
03.11.12 21:00	18333,8	67259,95	64,46	53,70
05.11.12 14:00	18851,7	68134,12	66,67	35,72
07.11.12 18:00	13846,69		73,76	
08.11.12 13:00	16063,3	65652,11	76,20	60,86
09.11.12 16:00	13508,4	61621,5	93,03	49,23
10.11.12 16:00	13116,9	57526,04	99,90	51,86
11.11.12 18:00	15008,69	66251,11	138,22	42,62
12.11.12 16:00	14183,92	64075,33	111,64	52,96
13.11.12 20:00	14178,35		110,09	35,61
14.11.12 16:00	14918,06	70626,5	150,62	36,09
16.11.12 16:00	14518,75	71423,58	103,00	33,27
18.11.12 16:00	13113,26	72450,72	119,61	33,32
20.11.12 16:00	13417,33	72462,14	142,65	34,51
22.11.12 16:00	15349,66	73911,42	224,38	36,37
24.11.12 14:00	11974,87	73142,55	191,15	36,95
26.11.12 17:00	11951,99	73998,52	148,0	37,04
28.11.12 18:00	11222,91	72734,85	147,5	40,91
02.12.12 18:00	10621,7	71955,47	159,0	48,60

Anhang 5: Daten zu Abbildung 39 – Abbildung 41: Spektrometersignal (Counts) bei 232 und 256 nm sowie Referenzwerte der Nitrat- und DOC-Konzentrationen von SK2

Datum/Uhrzeit	Counts bei:		Referenzwerte	
	232 nm	256 nm	Nitratkonz. [mg L <sup>-1</sup> ]	DOC-Konz. [mg L <sup>-1</sup> ]
19.10.12 11:00	2173,93	35070,81	304,78	12,61
20.10.12 16:00	2506,09	35378,73	285,29	14,4
21.10.12 14:00	2590,02	37950,81	275,55	19,72
22.10.12 11:00	2523,79	37746,17	287,06	22,44
26.10.12 15:00	2490,33	41725,87	379,21	15,81
27.10.12 15:00	2511,82	43833,61	466,04	18,1
28.10.12 17:00	3002,22	47565,06	406,67	21,43
29.10.12 16:00	3405,58	49642,65	303,01	8
30.10.12 18:00	3571,71	50069,51	200,68	13,84
31.10.12 23:00	3476,26	47027,85	154,39	7
01.11.12 16:00	3643,21	44858,62	368,13	29,00
02.11.12 19:00	3680,76	43474,9	220,61	26,05
03.11.12 21:00	4438,73	42218,9	399,14	18,22
05.11.12 14:00	4420,13	41263,37	426,17	18,35
06.11.12 16:00	4031,57	39747,02	213,97	51,81
07.11.12 18:00	4748,61	38736,08	178,09	47,50
08.11.12 13:00	4085,02	40696,07	334,91	23,02
09.11.12 16:00	4309,35	41119,28	204,22	26,58
10.11.12 16:00	3992,02	38828,78	199,79	23,38
11.11.12 18:00	3727,27	38070,38	248,52	31,41
12.11.12 16:00	4069,95	42864,95	334,47	19,52
13.11.12 20:00	3957,84	42799,7	325,16	24,79
14.11.12 16:00	3973,05	42489,14	393,38	15,47
16.11.12 16:00	4083,24	43684,13	371,68	12,47
18.11.12 16:00	4185,29	44345,76	465,15	16,02
20.11.12 16:00	4058,4	43138,89	190,49	12,68
22.11.12 16:00	5286,39	53157,27	189,60	14,51
24.11.12 14:00	4204,7	49171,28	268,02	16,49
26.11.12 17:00	4339,26	47313,84	214,41	19,80
28.11.12 18:00	3584,39	43826,72	221,06	20,51
30.11.12 17:00	3506,69	43555,98	229,03	25,07
02.12.12 18:00	3528,16	45140,72	224,16	38,56

Anhang 6: Daten zu Abbildung 42 und Abbildung 43: Spektrometersignal (Counts) bei 232 nm sowie Referenzwerte der Nitrat- und DOC- Konzentrationen von SK1SB und SK2SB

Datum	SK1SB			SK2SB		
	Counts 232 nm	Nitrat [mg L <sup>-1</sup> ]	DOC	Counts 232 nm	Nitrat [mg L <sup>-1</sup> ]	DOC
05.11.12	44523,27	13,20	21,93	14988,26	24,19	17,45
06.11.12	54172,61	15,68	24,23	19749,21	19,00	23,06
07.11.12	58951,53	15,33	24,20	20381,99	20,56	24,71
08.11.12	61990,53	20,25	21,42	19682,92	35,71	16,12
09.11.12	54442,22	16,04	14,00	18129,65	41,51	27,86
10.11.12	50216,92	15,68	25,74	15800,46	21,18	19,15
11.11.12	57060,74	16,21	24,41	19281,35	19,31	19,48
12.11.12	58958,79	16,66	24,00	20668,11	8,64	11,35
13.11.12	67102,13	26,09	19,31	23078,47	12,71	11,48
14.11.12	63782,3	13,38	19,17	21875,95	8,37	14,36
16.11.12	59479,4	24,05	33,83	23226,42	10,14	12,46
18.11.12	53136,37	18,96	19,73	21242,59	10,01	17,11
20.11.12	67531,42	24,37	26,41	23683,84	9,79	11,35
22.11.12	65011,44	8,64	35,80	24055,54	12,14	10,42
24.11.12	73126,89	7,44	19,86	24783,11	10,90	16,32
26.11.12	55333,5	16,30	46,11	21234,24	19,36	25,01
28.11.12	53289,49	8,90	33,94	22358,2	22,06	23,92
30.11.12	72343,77	9,30	27,20	7154,73	193,15	17,22
02.12.12	41132,85	13,47	102,48	1848,23	620,20	13,56
04.12.12	36463,49	10,99	116,00	1780,3	837,27	9,35
06.12.12	67708,99	8,59	27,28	2168,84	870,50	8,09

Anhang 7: Temperatur im Gewächshaus während des Gewächshausversuchs I (Abbildung 44 und Abbildung 45)

Datum	Temperatur [°C]
31.10.12	10,7
01.11.12	10
02.11.12	7,5
03.11.12	9,1
05.11.12	11,1
06.11.12	4,2
07.11.12	7,8
08.11.12	18
09.11.12	9,7
10.11.12	11,6
11.11.12	7,8
12.11.12	7,5
13.11.12	5,8
14.11.12	7,5
16.11.12	3,5
18.11.12	12,9
20.11.12	5
22.11.12	7,4
24.11.12	13,5
26.11.12	10,5
28.11.12	5
30.11.12	0,8
02.12.12	0

Anhang 8: Relative und absolute Schätzfehler der Validierungspunkte der PMR Kalibrierungen in der ersten Phase des Gefäßversuchs (Abbildung 53 – Abbildung 55)

Boden/Substrat	Relative Schätzfehler der Validierungspunkte [%]				
	FL	13,6	17,3	17,0	0,1
SB	4,6	7,5	5,1	5,7	759,0
HB	1,3	6,6	8,1	7,5	1,0
BU	2,8	18,4	18,3	20,1	31,2
EC	27,1	87,9	1,6	180,4	36,9
	Absolute Schätzfehler der Validierungspunkte [mg L <sup>-1</sup> ]				
FL	30,4	64,4	31,3	0,8	14,0
SB	3,8	15,3	19,3	30,5	141,2
HB	0,6	8,9	23,2	14,9	0,5
BU	20,8	64,0	120,6	99,5	87,5
EC	40,8	51,0	1,7	101,9	79,1

Anhang 9: Nitrat- und DOC-Werte der 10 Saugkerzen aus den begleitenden Untersuchungen des Gewächshausversuchs II (Abbildung 77)

Saugkerzen Nr.	Datum			
	14.01.2014	20.02.2014	12.03.2014	27.03.2014
	<b>Nitratkonzentration [mg L<sup>-1</sup>]</b>			
1	17,2	1,6	334,9	531,6
2	21,8	<0,5	263,1	538,2
3	35,1	5,4	697,7	925,9
4	13,5	<0,5	288,8	717,7
5	11,5	5,6	474,0	917,0
6	38,3	3,6	195,8	536,0
7	22,5	12,8	222,4	319,0
8	25,3	1,2	547,1	1351,2
9	15,9	<0,5	398,7	963,5
10	11,9	<0,5	170,1	343,3
	<b>DOC-Konzentration [mg L<sup>-1</sup>]</b>			
1	13,33			
2	16,46			
3	14,71			
4	11,76			
5	11,36			
6	12,49			
7	11,2			
8	9,79			
9	10,66			
10	8,38			

Anhang 10: Nitratwerte der Bohrstockbeprobungen der begleitenden Untersuchungen des Gewächshausversuchs II (gemessen von Firma QuickLab, Böblingen, Abbildung 78)

Probenahmebereich	Probenahmedatum	Wiederholung	Nitrat-N-Gehalt [kg ha <sup>-1</sup> ]	Nitratkonz. [mg L <sup>-1</sup> ]	Wassergehalt [%]
<b>Ganzes Beet</b>	26.11.	1	141	184	12
		2	128	167	11
		3	127	171	9
<b>In Tropfstelle</b>	14.01.	1	11	13	19
		2	10	12	19
		3	11	13	19
	20.02.	1	10	11	16
		2	8	10	18
		3	8	10	18
	27.03.	1	49	60	18
		2	58	71	18
		3	114	139	18
	11.04.	1	477	639	15
		2	529	708	15
		3	530	710	15
<b>Mitte vom Beet</b>	14.01.	1	145	184	15
		2	133	170	14
		3	182	233	14
	20.02.	1	44	56	15
		2	34	42	16
		3	38	48	15
	27.03.	1	14	17	16
		2	14	18	15
		3	29	37	15
<b>In Spinatreihe</b>	20.02.	1	13	16	15
		2	9	11	15
		3	9	11	15
	27.03.	1	6	8	16
		2	7	9	14
		3	6	8	16

Folgende Anhänge (1.1 bis 1.16) sind nicht an diese Arbeit angehängt und können unter oben genannten Kontakten angefragt und eingesehen werden:

*Anhang 1.1: Daten der spektralphotometrischen Messungen zum labortechnischen SNR, Integrationszeiten 100 - 500 ms (Abbildung 10)*

*Anhang 1.2: Daten der spektralphotometrischen Messungen zum feldtechnischen SNR und Berechnungen*

*Anhang 1.3: Daten zur Reproduzierbarkeit spektralphotometrischer Messungen (Abbildung 11)*

*Anhang 1.4: Daten zur Temperatursensitivität des Mikrospektrometers bei 5 und 30 °C (Abbildung 12)*

*Anhang 1.5: Daten der spektralphotometrischen Messungen zu Interferenzen bei der UV-Nitratmessung (Kapitel 3.3)*

*Anhang 1.6: Ergebnisse der Multiplen Linearen Regression (n = 43) von SK1 (Abbildung 35)*

*Anhang 1.7: Ergebnisse der Polynomialen Multiplen Regression (n = 43) von SK1 (Abbildung 36 - 37)*

*Anhang 1.8: Absorptions- und Referenzwerte der ersten Phase des Gefäßversuchs (Abbildung 48 - 51 und 61 - 62)*

*Anhang 1.9: Ergebnisse der Polynomialen Multiplen Regressionen des Gefäßversuchs I (Abbildung 52 - 54)*

*Anhang 1.10: Nitrat- und DOC-Referenzwerte der zweiten Phase des Gefäßversuchs (Abbildung 55-57)*

*Anhang 1.11: Gefäßversuch II: Universalkalibrierung an allen Daten (FL, SB, BU) und an Daten von nur FL und SB anhand Polynomialer Multipler Regression (Abbildung 58)*

*Anhang 1.12: Gefäßversuch II: Messung der "Standardbodenlösung" vor und nach jeder spektralen Messung (Abbildung 59)*

*Anhang 1.13: Gewächshausversuch II: Daten der Kalibrierung 1 (mit 13 Wellenlängen) und der Kalibrierung 2 (mit 15 Wellenlängen, Abbildung 70 - 71)*

*Anhang 1.14: Gewächshausversuch II: Daten der Feldmessung (Kalibrierung 1 mit 13 Wellenlängen, Abbildung 72, 73 und 75)*

*Anhang 1.15: Gewächshausversuch II: Daten der Feldmessung (Kalibrierung 2 mit 15 Wellenlängen, Abbildung 72, 73 und 75)*

*Anhang 1.16: Gewächshausversuch II: Daten der Kalibrierung des NITROM auf DOC (Abbildung 81)*