

**Prof. Dr.
Thomas Appel**
Fachrichtungsleiter

Berlinstraße 109
55411 Bingen am Rhein
Tel. 06721/409-174
Fax 06721/409-188
Email: appel@fh-bingen.de
<http://www.fh-bingen.de>

FORSCHUNGSBERICHT

17.5.2005

Anwendung eines Reflektometers zur Messung des Nitratgehaltes im Boden

1 Versuchsansteller und Kooperationspartner

Verantwortlicher Versuchsansteller:

Prof. Dr. Thomas Appel (FH Bingen), Tel.: 06721 409 174, Email: appel@fh-bingen.de

Kooperationspartner:

Klaus Baumann (RWZ Worms, Tel.: 06241/4004-85, Email: baumankl@rwz.de)

Dr. Dieter Tanzer (Fa. Merck, Tel.: 06151/726329, Email: Dieter.Tanzer@merck.de)

Weitere beteiligte Personen:

Susan Oehme (studentische Projektarbeit, Email: suse@justmail.de)

Annerose Walk (Laborassistentin, Tel.: 06721 409 193 Email: walk@fh-bingen.de)

2 Einleitung

Für die richtige Bemessung der N-Düngung ist es wichtig, den aktuellen Nitratgehalt im Boden zu kennen. Der klassische Weg hierzu besteht darin, Bodenproben aus dem effektiven Wurzelraum zu entnehmen und diese im Labor auf Nitrat untersuchen zu lassen. Im Labor wird die Bodenprobe mit einem Extraktionsmittel (z.B. 0,01 M CaCl₂-Lösung) versetzt und die Suspension anschließend eine zeitlang geschüttelt. Da Nitrat kaum an den Mineraloberflächen adsorbiert wird, spielt die Dauer des Schüttelns für dieses Nährion keine Rolle. Anschließend wird die Suspension auf einen Faltenfilter gegeben, um die in der Suspension befindlichen Bodenpartikel von dem Eluat zu trennen. Im klaren Eluat wird die Nitratkonzentration nach Reduktion zu Nitrit und anschließender Azotierung des Nitrits photometrisch – in der Routine meist mit einem Continuous-Flow-Analyser – bestimmt.

Dieses Verfahren hat mehrere Nachteile, zum Beispiel:

- Die Bodenproben müssen durch Kühlen oder Frostern während des Transports und im Labor konserviert werden, damit die Nitratgehalte nicht durch die Aktivität der Bodenmikroflora während dieser Zeit verändert werden.
- Zwischen der Probenahme und der Rückmeldung der Analysenergebnisse an den Landwirt liegen häufig mehrere Tage, die der Landwirt nicht zum Ausbringen des Düngers nutzen kann.
- Ungewöhnliche oder wenig plausible Ergebnisse können nicht unmittelbar durch eine erneute Probenahme verifiziert werden.

Diese Nachteile würden nicht auftreten, wenn die Bodenprobe auf dem Feld durch den Landwirt analysiert werden könnte. Die Firma Merck hat zu diesem Zweck ein Reflektometer und Messstäbchen entwickelt. Die Messstäbchen enthalten die Reagenzien, um Nitrat zu Nitrit zu reduzieren und

dann das Nitrit an einen Azo-Farbstoff zu koppeln. Die Farbintensität auf dem Stäbchen ist ein Indikator für die Nitratkonzentration in der Messlösung. Sie wird mit dem Reflektometer (RQeasy) gemessen.

Bisher wurde das Verfahren nicht für Bodenproben eingesetzt. Die Analyse des Nitratgehalts im Boden setzt voraus, dass die Nährionen extrahiert werden, weil sich im Porenraum in der Regel kein freies Wasser befindet. Das Bodenwasser mit den darin gelösten Ionen ist vielmehr kapillar in den Poren und an den Partikeloberflächen gebunden. Deshalb müssen die Nährionen zunächst extrahiert werden. Hierzu wird eine Bodenprobe mit einem Extraktionsmittel, zum Beispiel H_2O oder CaCl_2 -Lösung versetzt. Durch die Zugabe des Extraktionsmittels entsteht eine freie (d.h. nicht matrixgebundene) Lösung, in der die löslichen Nährionen in Lösung sind und festen Bodenpartikel in Suspension oder als Sediment vorkommen. Ohne Extraktionsmittel ist also die Nitratbestimmung im Boden nicht möglich.

Eine Schwierigkeit könnte bei Bodenproben darin bestehen, dass die Tonpartikel in der für die Messung hergestellten Bodensuspension die Reflektormessung beeinträchtigen könnte. Abhilfe würde das Filtrieren der Suspension schaffen, so dass in einem klaren Eluat gemessen werden könnte. Dies würde aber einen zusätzlichen Arbeitsschritt bedeuten und die Praktikabilität des Verfahrens im Feld beeinträchtigen. Zudem müsste eine entsprechende Extraktionslösung zur Herstellung der Suspension mitgeführt werden. Wenn Leitungswasser als Extraktionsmittel verwendet wird, könnten die oft hohe Nitratkonzentrationen (bis 50 mg Nitrat/l) die Präzision der Messung beeinträchtigen. Entionisiertes Wasser, das zum Beispiel in Baumärkten gekauft werden könnte, enthält zwar kein Nitrat, führt aber zu einer Dispergierung des Tons, so dass unter Umständen beim Filtrieren aus H_2O -Extrakten kein klares Eluat gewonnen wird. Deshalb wird im Labor statt H_2O zum Beispiel 0,01 M CaCl_2 zur Extraktion verwendet. Die Ca^{2+} -Ionen bewirken ein Flocken der Tonkolloide, die dann im Filter zurückgehalten werden. Der hohe Chloridanteil in der Lösung könnte allerdings durch die Bildung von Radikalen die Reduktion des Nitrats zu Nitrit stören.

Ziel des Projektes war es deshalb zu prüfen, ob

- relevante Abweichungen bei der Nitratbestimmung mit dem Reflektometer „RQeasy“ gegenüber der Standardmethode (Continuous-Flow-Analyser) auftreten,
- auf die Filtration verzichtet werden kann und
- H_2O anstelle von 0,01 M CaCl_2 als Extraktionsmittel geeignet ist?

3 Material und Methoden

3.1 Bodenproben

In einem ersten Versuchsansatz wurden insgesamt 60 Bodenproben, die aus 0 bis 30 cm und 30 bis 60 cm Tiefe einem Feldversuch entnommen worden waren, untersucht. Der Feldversuch diente zur Überprüfung unterschiedlicher N-Formen bei Körnerraps. Die Nitratgehalte der Proben waren zum Zeitpunkt der Untersuchung noch nicht bekannt. Die Proben wurden mit CaCl_2 extrahiert (50 g Boden + 200 ml Extraktionslösung). Im Eluat wurde die Nitratkonzentration sowohl mit dem Reflektometer (RQeasy-Messung) als auch mit einem Continuous-Flow-Analyser der Firma Skalar (Skalar-Messung) bestimmt. Außerdem wurde auch die unfiltrierte Suspension mittels RQeasy-Messung untersucht. Die Messungen ergaben, dass keine Bodenprobe über 10 kg Nitrat-N/ha enthielt (Daten nicht gezeigt). Wegen zu geringer Nitratmengen konnte dieser erste Versuchsansatz deshalb nicht für die Methodenprüfung verwendet werden.

Tabelle 1. Kennwerte der im zweiten Versuchsansatz verwendeten Böden

Bezeichnung	Nr.	Sand %	Ton %	Carbo-nat %	pH (CaCl ₂)	Humus %	CAL- P (mg/100g)	CAL- K (mg/100g)
LUFA Enquete Boden 1	1	14,7	29,1	n.b.	7,25	7,84	4,6	41,8
LUFA Enquete Boden 2	2	8,3	25,0	n.b.	6,91	3,52	4,0	n.b.
Garten Ockenheim	3	58,0	22,0	1,5	7,18	4,60	28,1	44,4
Standardboden Nitrat	4	64,9	16,8	0,0	4,50	1,27	3,8	12,8
EUFA Boden FH-Acker	5	66,3	17,1	0,0	4,56	0,75	n.b.	n.b.
Cd-Versuch Boden 1	6	46,5	29,4	10,3	7,53	2,15	n.b.	n.b.
Cd-Versuch Boden 2	7	58,2	25,9	4,9	7,53	1,52	n.b.	n.b.
Boden Fecher	8	45,3	12,1	0,0	5,95	1,72	14,2	24,2
Boden Müller	9	34,7	24,0	5,0	6,88	6,97	132,0	72,0
Bodenbearbeitungsversuch	10	53,6	23,4	0,0	6,41	2,26	n.b.	n.b.
FH-Acker 1	11	62,5	16,1	0,0	4,61	1,26	3,7	14,3
FH-Acker 2	12	69,2	14,7	0,0	5,45	1,73	3,6	15,5
LUFA Speyer Schwarzbrache	13	22,7	43,6	3,3	7,02	2,89	8,7	33,5
Ziegler Boden 1 Galgenberg	14	54,8	24,9	0,0	5,90	8,70	33,5	35,5
Ziegler Boden 3	15	80,7	12,8	0,0	6,29	1,96	6,8	9,6

In einem zweiten Versuchsansatz wurden insgesamt 15 getrocknete und gemahlene Bodenproben, die als Rückstellproben aus anderen Projekten zur Verfügung standen, für die Methodenprüfung ausgewählt. Die verwendeten Böden repräsentieren ein weites Spektrum unterschiedlicher Eigenschaften (Tabelle 1): Tonanteil zwischen 12 und 44 %, ca. 1/3 der Böden waren carbonathaltig, pH-Werte zwischen 4,5 und 7,5 und Humusgehalte zwischen 0,75 % und 8,7 %. Zwei der Böden, Nr. 1 und 2, stammten aus dem letzten Ringversuch des VDLUFA (Fachgruppe Bodenuntersuchung). Sie können zur Überprüfung der Validität der Messergebnisse herangezogen werden.

3.2 Extraktion und Messung

Von jedem Boden wurde vier Extrakte (25 g Boden + 100 ml Extraktionslösung) hergestellt. Als Extraktionslösung wurde für zwei Extrakte entionisiertes Wasser verwendet und für zwei Extrakte 0,01 M CaCl₂-Lösung. Die Suspensionen wurden 30 Minuten in einer Schüttelapparatur (ca. 70 Umdrehungen / Minute) geschüttelt. Danach wurden die Schüttelflaschen mit der Suspension auf dem Labortisch platziert, die Flaschendeckel geöffnet und den Bodenpartikeln dann mindestens 10 Minuten Gelegenheit gegeben, in der Flasche zu sedimentieren. Nach der Sedimentation wurden die Teststäbchen für die RQeasy-Messung vorsichtig - ohne die Bodenpartikel erneut aufzuwirbeln - in die Suspension getaucht, um dann die nitratabhängige Farbintensität mit dem Reflektometer zu messen. Anschließend wurde die Suspension über N-freie Faltenfilter (Schleicher und Schüll 593 1/2) filtriert. Die Filtration der H₂O-Extrakte war besonders zeitaufwendig, weil die Poren des Filterpapiers durch den dispergierten Ton verstopften. Die Eluate wurde in 100 ml Kautexflaschen aufgefangen und über nacht im Kühlschrank bei ca. 4°C aufbewahrt. Am folgenden Tag wurden die Eluate aus dem Kühlschrank genommen und durch Platzieren auf dem Labortisch (ca. 1 h) auf Raumtemperatur (ca. 20 °C) gebracht. Die Eluate der CaCl₂-Extrakte waren klar, die der H₂O-Extrakte dagegen teilweise beträchtlich durch Tonpartikel getrübt. Um für die einzelnen Proben eine angemessene Verdünnung bei der Skalar-Messung einstellen zu können, wurde die ungefähre Nitratkonzentration der RQeasy-Messung in der Suspension herangezogen. Parallel zur Bestückung des Proben Tellers mit den verdünnten Eluaten wurden die Teststäbchen in die unverdünnten Eluate getaucht, um die Nitratkonzentration mit dem Reflektometer zu messen. Die Skalar-Messung erfolge für die CaCl₂- und die H₂O-Extrakte in zwei getrennten Serien jeweils mit einer eigenen Kalibrierung (Nitrat-Standards in H₂O bzw. in CaCl₂).

3.3 Auswertung

3.3.1 Probenauswahl

Die Auswertung der Daten erfolgte im Rahmen einer studentischen Projektarbeit (Frau Susan Oehme). Die Eluate der CaCl₂-Extrakte von Boden Nr. 4 wurden versehentlich mit einer 20fachen Verdünnung im Continuous-Flow-Analyser gemessen. Der Nitratgehalt in diesen Proben war nach dieser hohen Verdünnung für die Empfindlichkeit des Messgerätes zu gering. Die Messwerte von Boden 4 (aus Gründen der Balance der Daten auch die Werte der H₂O-Extrakte) wurden deshalb von der weiteren Auswertung ausgeschlossen. Somit verblieben noch 14 Bodenproben mit je 2 CaCl₂-Extrakten und 2 H₂O-Extrakten in der Auswertung.

3.3.2 Berechnung

Im landwirtschaftlichen Umfeld werden die Nitratgehalte im Boden gewöhnlich in der Einheit kg N je ha angegeben. Die Reflektormessungen, die in der Einheit mg Nitrat je Liter erfolgten, wurden deshalb wie folgt umgerechnet:

$$\text{Reflektorwert [mg NO}_3^-/\text{l]} \times 18 \times 14/62 = \text{RQeasy-Messung [kg Nitrat-N / ha}_{30\text{cm}}\text{]}$$

Der Umrechnungsfaktor 18 ergibt sich aus der angenommenen Trockenrohdichte des Bodens von 1,5 t/m³, einer angenommenen Horizontmächtigkeit von 30 cm bei der Beprobung (bei Ackerflächen ein üblicher Wert) und dem angewandten Extraktionsverhältnis (100 ml Lösung / 25 g Boden). Der Quotient 14/62 entspricht dem Gewichtsanteil Stickstoff im Nitratmolekül.

3.3.3 Statistik

Die statistische Auswertung wurde mit dem Programm SPSS Version 7.5, Prozedur „T-Test gepaart“ durchgeführt, und zwar getrennt nach CaCl₂- und H₂O-Extrakten. Um eine anschauliche Größe für die Abweichung der Reflektormessungen von dem Ergebnis des Continuous-Flow-Analysers zu erhalten, wurden außerdem die mittleren absoluten Abweichungen (arithmetisches Mittel der Absolutwerte der Residuen) errechnet. Die Auswertung wurde für alle Böden und klassifiziert nach Nitratgehalten vorgenommen. Für die Bildung der Nitratgehaltsklassen wurden die Skalar-Messungen zugrunde gelegt.

4 Ergebnisse

4.1 Skalar-Messung

Die Nitratgehalte in den Bodenproben wiesen eine sehr weite Spanne auf. Sie lagen zwischen 1 und 75 mg NO₃-N je kg Boden (CaCl₂-Extrakte, Tabelle 2). Boden 1 und 2 stammten aus dem letzten Ringversuch des VDLUFA (Fachgruppe Bodenuntersuchung). Der Ringversuch, an dem 36 Labors teilgenommen hatten, ergab für Boden 1 im Mittel der Labors einen Wert von 51,97 mg Nitrat-N/kg Boden. Für Boden 2 war der Wert 80,09 mg Nitrat-N/kg Boden. Die Skalar-Messungen der Böden in dieser Untersuchung liegen im Konfidenzbereich der Ergebnisse des Ringversuchs (Boden 1: 45,14 bis 59,26 mg NO₃-N/kg Boden; Boden 2: 68,06 bis 93,04 mg NO₃-N/kg Boden).

Tabelle 2. Nitratkonzentration in den Böden des zweiten Versuchsansatzes

Bezeichnung	Nr.	CaCl ₂ -Extrakte			H ₂ O-Extrakte		
		Mittel	1. Extrakt	2. Extrakt	Mittel	1. Extrakt	2. Extrakt
mg NO ₃ -N/kg Boden							
LUFÄ Enquete Boden 1	1	49,4	53,6	45,2	59,4	58,0	60,8
LUFÄ Enquete Boden 2	2	74,4	72,8	76,0	90,4	89,6	91,2
Garten Ockenheim	3	10,1	9,4	10,8	11,8	11,0	12,5
Standardboden Nitrat	4	n.b.	n.b.	n.b.	2,0	1,8	2,1
EUf Boden FH-Acker	5	6,2	6,4	6,0	9,7	9,6	9,8
Cd-Versuch Boden 1	6	20,3	20,1	20,6	22,8	22,2	23,4
Cd-Versuch Boden 2	7	75,4	74,0	76,8	80,4	80,8	80,0
Boden Fecher	8	1,8	1,8	1,9	2,0	2,0	2,0
Boden Müller	9	9,5	9,3	9,7	10,0	9,1	11,0
Bodenbearbeitungsversuch	10	31,2	28,4	34,0	36,2	34,8	37,6
FH-Acker 1	11	4,1	3,9	4,3	6,0	5,6	6,4
FH-Acker 2	12	7,2	7,0	7,4	9,0	8,6	9,4
LUFÄ Speyer Schwarzbrache	13	1,2	1,1	1,3	3,3	2,8	3,8
Ziegler Boden 1 Galgenberg	14	25,5	24,4	26,6	29,0	25,6	32,4
Ziegler Boden 3	15	5,7	5,6	5,8	6,5	6,0	7,0

n.b. = nicht bestimmt

4.2 RQeasymessung im Eluat der CaCl₂-Extrakte

Abbildung 1 zeigt, dass zwischen den Reflektormessungen in den Eluaten und den Ergebnissen des Continuous-Flow-Analysers eine sehr enge Beziehung bestand. Die statistische Auswertung (Tabelle 3) ergibt eine Korrelation von $r = 0,995$ zwischen den beiden Messverfahren. Im Mittel wichen die Messwerte (absolut) um 11,9 kg N/ha voneinander ab. Bei hohen Nitratgehalten (über 200 kg N/ha) waren die Abweichungen größer, im Mittel (absolut) 20,8 kg N/ha.

In der Gehaltsklasse bis 50 kg N/ha lieferte die Reflektormessung durchgängig niedrigere Werte als der Continuous-Flow-Analyser (im Mittel um 9,6 kg N). Dieser Effekt war statistisch hoch signifikant. In der Gehaltsklasse 50 bis 200 kg N betrug der Unterschied im Mittel nur noch 4,4 kg N/ha. In der Gehaltsklasse über 200 kg N/ha ergab die Reflektormessung dagegen im Mittel um 8,2 kg N/ha höhere Nitratgehalte als die Messung mit dem Continuous-Flow-Analyser.

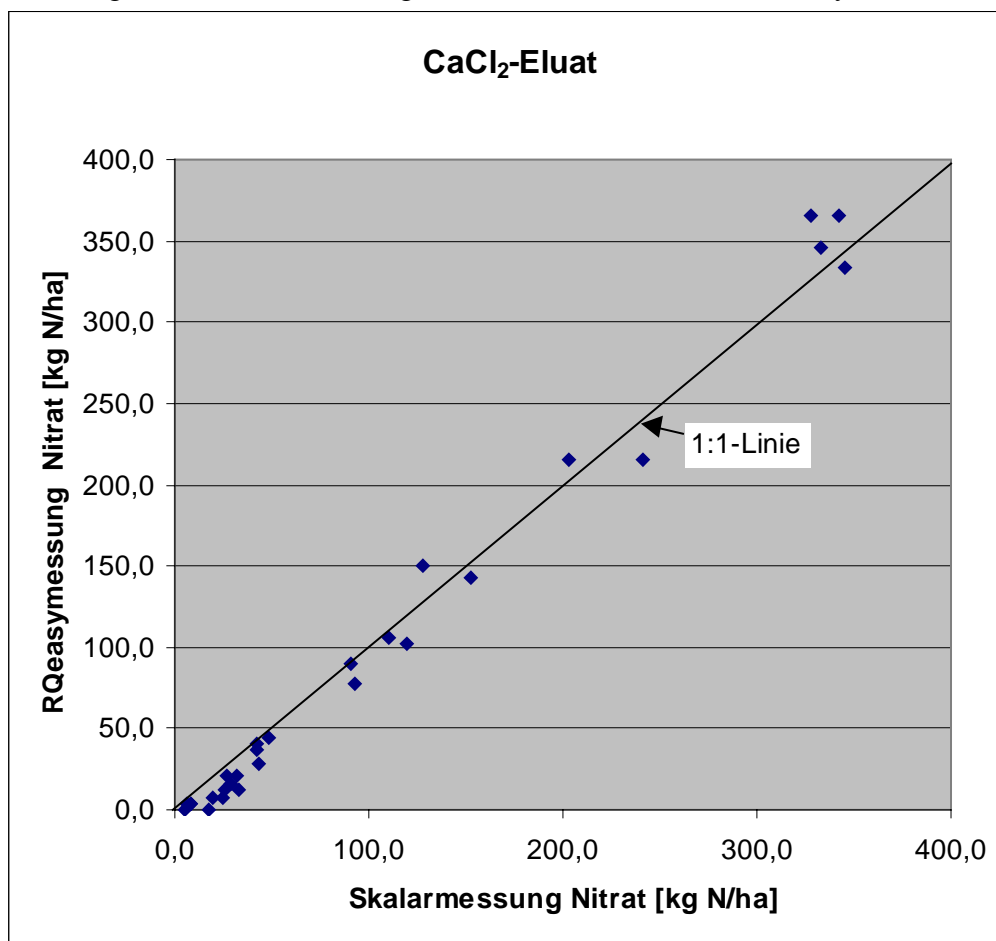


Abbildung 1. Nitratgehalte im Boden ermittelt durch RQeasymessung in den filtrierten CaCl₂-Extrakten (Eluate) in Abhängigkeit vom Nitratgehalt im Boden (Skalar-Messung der Nitratkonzentration in den filtrierten CaCl₂-Extrakten)

Tabelle 3. Statistische Kenngrößen für den Vergleich Skalar-Messung – RQeasymessung in den Eluaten der CaCl₂-Extrakte

Klassifizierung der Proben	Anzahl Wertepaare (n)	Mittlere absolute Abweichung [kg N/ha]	Korrelation (r)	Mittlere Abweichung [kg N/ha]	Signifikanz der mittleren Abweichung (zweiseitig)
0 bis 50 kg N/ha	16	9,6	0,905	9,6	0,000
50 bis 200 kg N/ha	6	11,9	0,865	4,4	0,498
über 200 kg N/ha	6	20,9	0,951	-8,2	0,432
alle Proben	28	12,4	0,995	4,6	0,105

4.3 RQeasy-Messung im Eluat der H₂O-Extrakte

Bei den H₂O-Extrakten zeigte sich ebenfalls eine sehr enge Beziehung zwischen den RQeasy-Messungen in den Eluaten und den Ergebnissen des Continuous-Flow-Analysers ($r = 0,998$, Abbildung 2 und Tabelle 4). Im Mittel wichen die Messwerte (absolut) um 10,2 kg N/ha voneinander ab. Bei hohen Nitratgehalten (über 200 kg N/ha) betrug die Abweichungen im Mittel (absolut) sogar 20,2 kg N/ha.

In der Gehaltsklasse bis 50 kg N/ha lieferte die RQeasy-Messung - von drei Ausnahmen abgesehen - niedrigere Werte als die Skalar-Messung (im Mittel um 4,4 kg N). Dieser Effekt war statistisch hoch signifikant (Tabelle 4). In der Gehaltsklasse 50 bis 200 kg N war der Effekt umgekehrt allerdings statistisch nicht gesichert ($p = 5,4\%$). In der Gehaltsklasse über 200 kg N/ha lieferte die RQeasy-Messung in 5 von 6 Fällen höhere Werte als der Continuous-Flow-Analysers (im Mittel um 19,8 kg N/ha). Der Effekt war statistisch hoch signifikant.

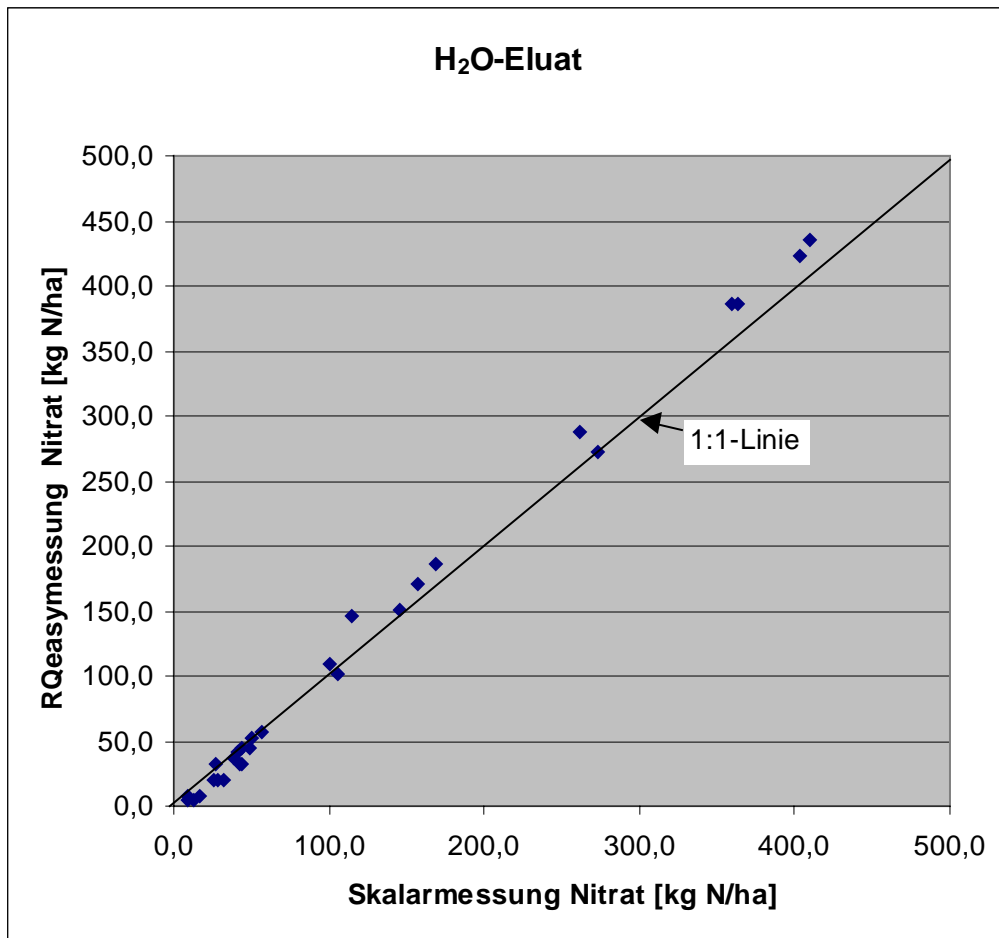


Abbildung 2. Nitratgehalte im Boden ermittelt durch die RQeasy-Messung in filtrierten H₂O-Extrakten (Eluate) in Abhängigkeit vom Nitratgehalt im Boden (Skalar-Messung der Nitratkonzentration in den filtrierten H₂O-Extrakten)

Tabelle 4. Statistische Kenngrößen für den Vergleich Skalar-Messung – RQeasy-Messung in den Eluaten der H₂O-Extrakte

Klassifizierung der Proben	Anzahl Wertepaare (n)	Mittlere absolute Abweichung [kg N/ha]	Korrelation (r)	Mittlere Abweichung [kg N/ha]	Signifikanz der mittleren Abweichung (zweiseitig)
0 bis 50 kg N/ha	15	5,7	0,946	4,4	0,006
50 bis 200 kg N/ha	7	11,7	0,971	-10,6	0,054
über 200 kg N/ha	6	20,2	0,990	-19,8	0,006
alle Proben	28	10,2	0,998	-4,5	0,079

4.4 RQeasymessung in der Suspension der CaCl₂-Extrakte

Zwischen den Ergebnissen der RQeasymessung in den Suspensionen der CaCl₂-Extrakte und der Skalarmessung (Eluate) bestand ebenfalls eine sehr enge Beziehung ($r = 0,988$, Abbildung 3 und Tabelle 5). Im Mittel wichen die Messwerte (absolut) 14,1 kg N/ha voneinander ab. Bei hohen Nitratgehalten (über 200 kg N/ha) waren die Abweichungen beträchtlich, im Mittel (absolut) 31,8 kg N/ha. In Einzelfällen traten auch in der Gehaltsklasse bis 50 kg Nitrat-N/ha beträchtliche Abweichungen von bis zu 36 kg N/ha auf, weshalb in dieser Nitratgehaltsklasse nur eine lose Beziehung zwischen den Messverfahren bestand.

Ein statistisch signifikanter Trend zu höheren oder geringeren Ergebnissen im Vergleich zur Skalarmessung war in keiner Nitratgehaltsklasse festzustellen.

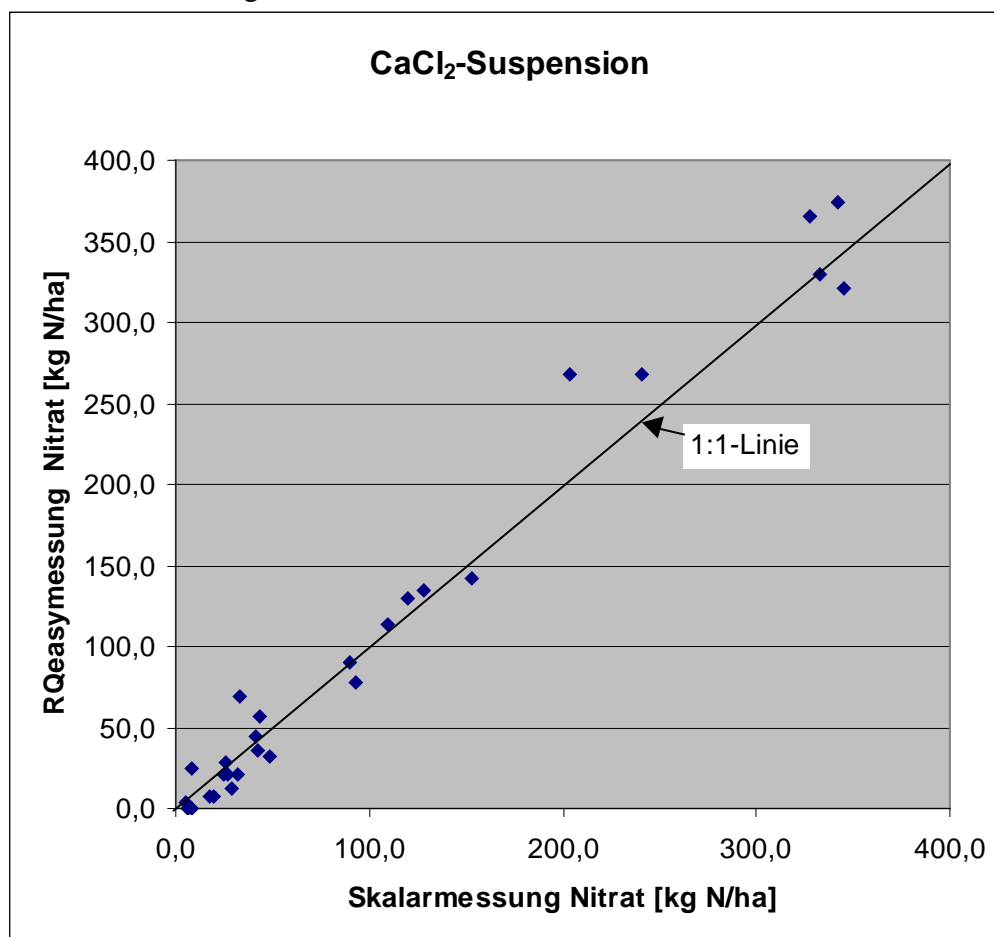


Abbildung 3. Nitratgehalte im Boden ermittelt durch RQeasymessung der Nitratkonzentration in unfiltrierten CaCl₂-Extrakten (Suspension) in Abhängigkeit vom Nitratgehalt im Boden (Skalarmessung der Nitratkonzentration in den filtrierten CaCl₂-Extrakten)

Tabelle 5. Statistische Kenngrößen für den Vergleich Skalar-Messung – RQeasymessung in den Suspensionen der CaCl₂-Extrakte

Klassifizierung der Proben	Anzahl Wertepaare (n)	Mittlere absolute Abweichung [kg N/ha]	Korrelation (r)	Mittlere Abweichung [kg N/ha]	Signifikanz der mittleren Abweichung (zweiseitig)
0 bis 50 kg N/ha	16	10,5	0,737	1,7	0,627
50 bis 200 kg N/ha	6	7,9	0,923	1,0	0,818
über 200 kg N/ha	6	31,8	0,859	-8,2	0,145
alle Proben	28	14,1	0,988	-3,6	0,351

4.5 RQeasymessung in der Suspension der H₂O-Extrakte

Bei Berücksichtigung aller Böden bestand zwischen den Ergebnissen der RQeasymessungen in den unfiltrierten H₂O-Extrakten und den Skalar-Messungen (Eluate) eine enge Beziehung ($r = 0,964$, Abbildung 4 und Tabelle 6). Innerhalb der Gehaltsklasse unter 50 kg N/ha gab es allerdings keinen Zusammenhang ($r = 0,073$, Tabelle 6).

Die RQeasymessungen der ungefilterten H₂O-Extrakte ergaben beachtlich höhere Nitratgehalte als die Skalar-Messungen der filtrierten Extrakte. Der Unterschied betrug im Mittel 88 kg N/ha (Tabelle 6). Dieser Effekt war in allen Nitratgehaltsklassen hoch signifikant.

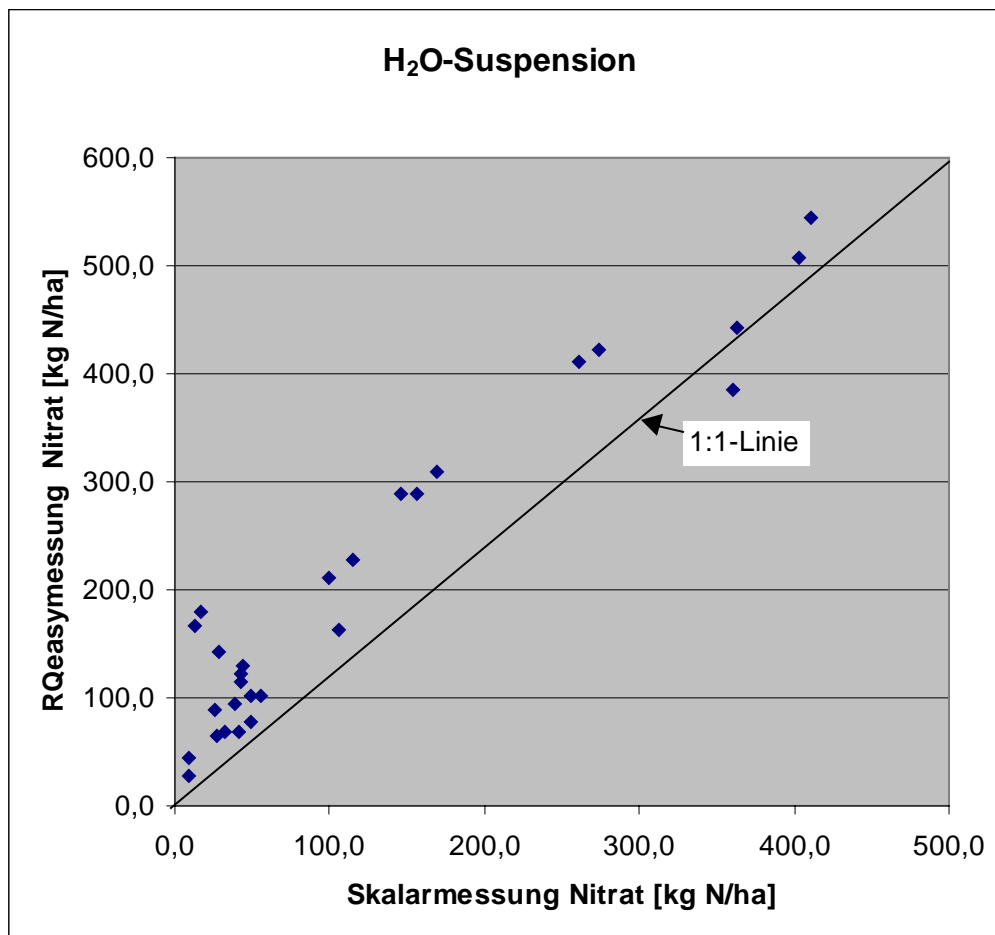


Abbildung 4. Nitratgehalte im Boden ermittelt durch RQeasymessung in ungefilterten H₂O-Extrakten (Suspension) in Abhängigkeit vom Nitratgehalt im Boden (Skalarmessung der Nitratkonzentration in den filtrierten H₂O-Extrakten).

Tabelle 6. Statistische Kenngrößen für den Vergleich Skalar-Messung – RQeasymessung in den Suspensionen der H₂O -Extrakte

Klassifizierung der Proben	Anzahl Wertepaare (n)	Mittlere absolute Abweichung [kg N/ha]	Korrelation (r)	Mittlere Abweichung [kg N/ha]	Signifikanz der mittleren Abweichung (zweiseitig)
0 bis 50 kg N/ha	15	68,3	0,073	-68,3	0,000
50 bis 200 kg N/ha	7	105,7	0,966	-105,7	0,000
über 200 kg N/ha	5	118,1	0,883	-118,1	0,000
alle Proben	28	88,3	0,964	-88,3	0,000

5 Diskussion

Wenn die Nitratbestimmung in den Eluaten durchgeführt wurde, bestand zwischen den RQeasy- und den Skalar-Messungen stets eine enge Beziehung mit Korrelationskoeffizienten größer oder gleich 0,995. Allerdings muss hierbei auch berücksichtigt werden, dass es sich bei den Bodenproben um Böden mit zum Teil extrem hohen Nitratgehalten handelte. Von seltenen Ausnahmen abgesehen, sind in der Praxis bei einer beprobten Horizontmächtigkeit von 30 cm Nitratgehalte von unter 50 kg N/ha die Regel. In dieser Gehaltsklasse lagen auch die meisten Böden dieser Untersuchung. Bei separater Betrachtung der Nitratgehaltsklasse bis 50 kg N/ha zeigte sich jedoch immer noch ein enger Zusammenhang ($r = 0,905$ bzw. $0,946$). Die Abweichungen betragen in dieser Gehaltsklasse im Mittel nur von 9,7 (CaCl₂-Extrakte) bzw. 5,7 kg N/ha (H₂O-Extrakte). Das sind Abweichungen, die bei der Prognose des Düngbedarfes toleriert werden können und die in der Größenordnung auch dem entsprechen, was bei mehrmaliger Extraktion der gleichen Bodenprobe an Abweichung zu erwarten ist (Tabelle 2). Im übrigen sind die festgestellten Abweichungen nicht ausschließlich als Fehler der RQeasy-Messung zu interpretieren, denn es ist davon auszugehen, dass auch die Skalar-Messung, die hier als Referenz diente, nicht frei von einem zufallsbedingten Messfehlern erfolgt.

Bei zufallsbedingten Abweichungen der Messergebnisse kann die Präzision der Messung durch Wiederholungsmessungen verbessert werden. Beruhen die Abweichungen jedoch auf systematischen Fehlern (z.B. der Kalibrierung), so kann dieser Fehler nicht durch Messwiederholungen ausgeglichen werden. Solche systematischen Abweichungen wurden bei dem Vergleich der RQeasy-Messung mit den Skalar-Messungen deutlich. Nitratgehalte bis 50 kg N/ha wurden mit dem Reflektometer systematisch unterschätzt, in den CaCl₂-Extrakten im Mittel um fast 10 kg N/ha und in den H₂O-Extrakten im Mittel um fast 6 kg N/ha verglichen mit der Skalar-Messung (Tabellen 3 und 4). In der Klasse der Böden mit sehr hohen Nitratgehalten war die systematische Abweichung dagegen umgekehrt. Die RQeasy-Messung ergab im Mittel zu hohe Werte. Dieser Trend war bei den CaCl₂- und den H₂O-Extrakten vorhanden, aber nur bei letzteren statistisch signifikant. Da für die Skalar-Messung durch die Verdünnung in einem sehr engen Messbereich operiert wurde (in den verdünnten Prüflösungen maximal 3 mg Nitrat-N/Liter) ist es wahrscheinlich, dass für die systematische Abweichung zwischen RQeasy-Messung und Skalar-Messung im hohen bzw. niedrigen Messbereich die Kalibrierung des Reflektometers verantwortlich ist. Das könnte durch eine Nachjustierung der vom Hersteller des Reflektometers fest eingestellten Kalibrierung korrigiert werden.

Für die Praktikabilität des Reflektometers wäre es eine wesentliche Vereinfachung, wenn auf die Filtration verzichtet werden könnte. Die Nitratgehalte, gemessen mit dem Reflektometer in der unfiltrierten Suspension, korrelierten auch sehr eng mit der Skalar-Messung die auf den filtrierten Extrakten basierte ($r = 0,988$ bzw. $0,964$). Die hohen Korrelationskoeffizienten kommen allerdings vor allem durch das weite Spektrum an Nitratgehalten in den für diese Untersuchung verwendeten Bodenproben zustande. Bei Betrachtung der in der Praxis vor allem relevanten Gehaltsklasse bis 50 kg N/ha zeigt sich für die H₂O-Extraktion allerdings, dass - wenn auf die Filtration verzichtet wird - keine Beziehung zwischen RQeasy- und Skalar-Messung bestand ($r = 0,073$, Tabelle 6 und Abbildung 4). Bei den CaCl₂-Extrakten ergab sich bei Verzicht auf die Filtration immerhin eine lose Beziehung ($r = 0,737$, Tabelle 5 und Abbildung 3). Dieses Ergebnis zeigt, dass das Reflektometer in den unfiltrierten H₂O-Extrakten nicht sinnvoll eingesetzt werden kann. Als Ursache kann angenommen werden, dass die Tonpartikel der Böden ohne die Zugabe von Ca²⁺-Ionen (oder anderen die Flockung der Tonminerale befördernden Substanzen) in der Suspension nur sehr langsam sedimentieren. Dies dürfte auch die Ursache dafür sein, dass die Filtration der H₂O-Extrakte nicht zu klaren Eluaten führte. Dispergierte Tonpartikel in den H₂O-Extrakten wurden offenbar durch die Poren der Faltenfilter geschlämmt. Ohne eine Filtration ist die Konzentration an dispergiertem Ton in den H₂O-Extrakten offenbar zu hoch für eine RQeasy-Messung. Möglicherweise führen die dispergierten Tonpartikel auf dem Messstäbchen zu einem Niederschlag, der von dem

Reflektometer gemessen und dann als Nitrat interpretiert wird. Dies würde die systematisch zu hoch geschätzten Nitratmengen erklären (Abbildung 6 und Tabelle 4).

Durch die Extraktion mit 0,01 M CaCl_2 wird der Dispergierung der Tonkolloide offenbar ausreichend entgegen gewirkt, um brauchbare Resultate der RQeasy-Messung im unfiltrierten CaCl_2 -Extrakt zu ermöglichen und die systematische Überschätzung des Nitratgehaltes zu verhindern (Tabelle 5, Abbildung 3). Mit Abweichungen von bis zu 36 kg N/ha in der Nitratgehaltsklasse bis 50 kg N/ha ist die Präzision jedoch - wenn auf die Filtration verzichtet wird - auch in den CaCl_2 -Extrakten gering. Eine höher CaCl_2 -Konzentration oder wirksamere Flockungsmittel könnten hier möglicherweise eine Besserung bewirken.

6 Fazit

- Die RQeasy-Messungen wichen im Mittel nur wenig von den Skalar-Messungen ab und sie korrelierten eng mit den Ergebnissen der Skalar-Messungen. Dies gilt sowohl für die H_2O -Extrakte als auch die CaCl_2 -Extrakte, vorausgesetzt die Extrakte wurden vor der Nitratbestimmung filtriert. In dem Fall kann also auch H_2O anstelle von 0,01 M CaCl_2 als Extraktionsmittel verwendet werden.
- Die RQeasy-Messung unterschätzte im niedrigen und überschätzte im hohen Konzentrationsbereich die Nitratgehalte im Boden. Eine Nachjustierung der RQeasy-Kalibrierung könnte diesen systematischen Fehler möglicherweise beseitigen.
- Die Präzision der RQeasy-Messung sinkt drastisch, wenn auf die Filtration der Extrakte verzichtet wird und stattdessen in der unfiltrierten Suspension gemessen wird. In dem Fall ist die Verwendung von H_2O als Extraktionsmittel ausgeschlossen.

gez. Prof. Dr. habil. Thomas Appel