

Endbericht 2013/2014 für das Projekt:

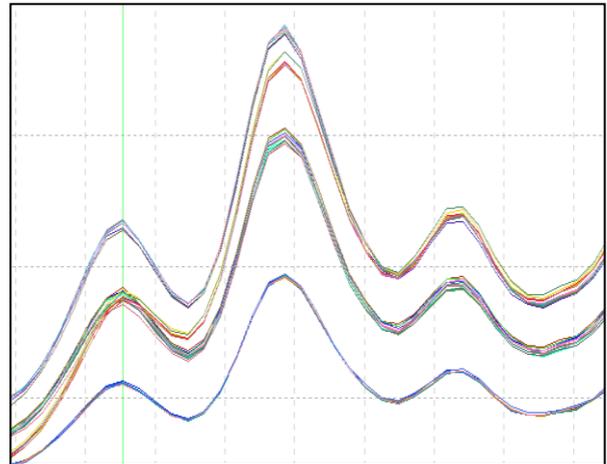
**Optimierung der N-Düngung in der
Tröpfchenbewässerung von
Intensivkulturen durch Online-
Bestimmung des pflanzenverfügbaren
Bodenstickstoffs:
Entwicklung einer innovativen *in situ*-
Mess- und Steuermethode**

Aktenzeichen: 28293-34

Endbericht an die DBU

Förderbereich 5: Umweltgerechte Landnutzung

Förderthema 1: Landwirtschaftliche Produktionsverfahren und Produkte



Bewilligungsempfänger:

Gutachterbüro TerrAquat
Inh.: Dr. Wolf-Anno Bischoff
Schellingstr. 43
72622 Nürtingen
07022-931 95 27
w.bischoff@terraquat.com

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS	2
1 ZIEL UND VERANLASSUNG DES PROJEKTS	3
2 ABGLEICH DES ARBEITS- UND ZEITPLANS AUS DEM PROJEKTANTRAG MIT DEN REALISIERTEN ERGEBNISSEN DES PROJEKTS	5
3 VORGEHENSWEISE BEI DER METHODENENTWICKLUNG	12
4 HAUPTERGEBNISSE DER METHODENENTWICKLUNG	15
4.1 ERGEBNISSE: ERSTE <i>IN-SITU</i> ANWENDUNG DES MESSSYSTEMS – GEWÄCHSHAUSVERSUCH I	15
4.2 ERGEBNISSE: GEFÄßVERSUCH ZUR NITRATDETEKTION UND ZUM EINFLUSS VON VERSCHIEDENEN DOC-QUALITÄTEN AUF DIE UV-NITRATMESSUNG	19
4.3 ERGEBNISSE: UNTERSUCHUNGEN ZU INTERFERENZEN BEI DER NITRATMESSUNG.....	24
4.3.1 <i>DOC: Untersuchung DOC-ähnlicher Strukturkomponenten auf ihre UV-Aktivität anhand einfacher organischer Verbindungen</i>	24
4.3.2 <i>Weitere potenzielle Interferenzen durch anorganische Ionen</i>	28
4.4 KALIBRIERUNG DER MESSMETHODE.....	29
4.4.1 <i>Konzept der Kalibrierung</i>	29
4.4.2 <i>Nanofiltration zur Entfernung von Nitrat aus der Bodenlösung</i>	31
4.5 ZWEITER PROTOTYP DES NITRAT-ONLINE-MESSSYSTEMS INKLUSIVE AUTOMATISCHER DÜNGESTEuerung.....	34
4.5.1 <i>Prinzip und Funktionsweise des NITROM</i>	34
4.5.2 <i>Schlussfolgerungen</i>	40
4.5.3 <i>Ausblick</i>	42
4.6 ERGEBNISSE: <i>IN-SITU</i> ANWENDUNG DES KOMPLETTEN NITROM-PROTOTYPS INKLUSIVE AUTOMATISCHER FERTIGATION MIT BEGLEITENDEN UNTERSUCHUNGEN – GEWÄCHSHAUSVERSUCH II.....	44
4.7 GEWÄCHSHAUSVERSUCH III: DAS NITROM IN EINEM PAPRIKAVERSUCH	57
5 ZUSAMMENFASSEND E DISKUSSION UND SCHLUSSFOLGERUNGEN	61
6 AUSBLICK	66
6.1 WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHER AUSBLICK.....	66
6.2 AUSBLICK ZUR VERWERTUNG	67
7 UMWELTRELEVANZ DES PROJEKTS	68
8 LITERATUR	69

1 Ziel und Veranlassung des Projekts

Ziel des Projekts war die Entwicklung einer *in-situ* Messmethode zur Bestimmung des pflanzenverfügbaren Nitrats in der Bodenlösung, die zur Steuerung der Düngung hauptsächlich im intensiven Gemüsebau dienen soll. Anhand dieser neuen Mess- und Steuermethode soll es möglich sein, die Nitratbelastung des Grundwassers durch den Gemüsebau deutlich zu reduzieren bzw. zu beseitigen.

Ein großer Teil der heutigen Stickstoffbelastung von Grund- und Oberflächengewässern geht von der Landwirtschaft aus. Besonders in Gebieten mit intensivem Gemüse-, Obst- oder Weinbau übersteigt in Deutschland die Nitratkonzentration im Grundwasser oft den Grenzwert von $50 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$. Das leicht lösliche Nitrat wird im Boden kaum sorbiert. Von Pflanzen und Mikroorganismen nicht aufgenommenes Nitrat ist daher stark auswaschungsgefährdet.

Bei Intensivkulturen, besonders im intensiven Gemüsebau, wird häufig bewusst im Überschuss gedüngt, um Qualitäts- und Ertragseinbußen durch N-Mangel vorzubeugen. Über $1000 \text{ kg N ha}^{-1}$ können auf diese Weise im Boden akkumuliert werden und eine potenzielle Gefahr für das Grundwasser darstellen. Auswaschungsraten zwischen 200 und $500 \text{ kg NO}_3^- \text{-N ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ in bewässertem Gemüsebau werden oft beobachtet.

Außer der Anreicherung von Stickstoff (N) in Grund- und Oberflächengewässern kann die Überdüngung in Trockengebieten eine Versalzung der Böden zur Folge haben.

Gemüse und Sonderkulturen werden meist bewässert. Eine effiziente Methode der Bewässerung ist die Tröpfchenbewässerung, häufig in Kombination mit der Düngerdosierung (Fertigation). Zurzeit richtet sich die Menge des zu dosierten Düngemittels nach den Ergebnissen der N_{min} -Analysen, die im Labor durchgeführt werden oder nach Erfahrungswerten der Praktiker. Da die N-Dynamik in Böden von vielen Faktoren abhängig ist, kann sie nur schwer vorhergesagt werden und ist häufig Grund für einen Überschuss an Nitrat im Boden.

Die wichtigste Maßnahme, Nitratüberschüsse und Nitratauswaschung zu minimieren, ist eine gezielte, dem Bedarf der Pflanze angepasste Düngung.

Ein besseres Verständnis der N-Mineralisation während der Wachstumsperiode einer Kultur würde eine angepasste und bedarfsgerechte Düngung deutlich erleichtern.

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.

Eine solche Methode wurde im Rahmen des Projekts entwickelt und auf ihre Feldtauglichkeit geprüft. Mit dieser neuen Mess- und Steuermethode lassen sich aktuelle Nitratwerte in der Bodenlösung *in-situ* bestimmen, um sie als Grundlage für eine kulturgerechte Düngung heranzuziehen.

2 Abgleich des Arbeits- und Zeitplans aus dem Projektantrag mit den realisierten Ergebnissen des Projekts

Projektjahr 1: Erstellung eines ersten Prototyps des Messsystems

- *Beschaffung von Saugkerze, Pumpe, Strahlenquelle, Detektor, Spektrometer*

Die Materialien zur Erstellung eines ersten Prototyps des Nitrat-Online-Messsystems (NITROM) konnten von verschiedenen Firmen beschafft werden:

- Saugkerzen wurden von der Firma ecoTech (Bonn) bezogen. Die Saugkerzen wurden nach eigenen Vorgaben angefertigt, um für die Gewinnung von Bodenlösung zur UV-Nitratmessung optimale Bedingungen zu schaffen.
- Eine Vakuumpumpe zur Erzeugung des nötigen Unterdruckes im Messsystem wurde von der Firma Timmer-Pneumatik GmbH (Neuenkirchen) bezogen.
- Ein miniaturisiertes, modular aufgebautes Vollspektrometer mit integrierter Lichtquelle und Detektor konnte von der Firma Ocean Optics (Ostfildern) bezogen werden. Mit diesem Spektrometer wurde die Entwicklung der UV-Nitratmessung zum größten Teil geleistet.

- *Umbau der Saugkerze, um die photometrische Messung der Bodenlösung zu ermöglichen*

Für die photometrische Messung der Bodenlösung wurde hier eine andere als im Projektantrag dargestellte Lösung gefunden. Anstatt des Umbaus einer Saugkerze, welcher aufgrund der Größe der Messtechnik nur schwer realisierbar gewesen wäre, wurde eine der Saugkerze externe Messzelle konzipiert, die an die Saugkerze direkt angeschlossen wird. Zwei weitere Anschlüsse an der Messzelle ermöglichen das Anbringen von Lichtleitfasern, die für die photometrische Messung an die Lichtquelle und den Detektor des Spektrometers angeschlossen werden. Somit ist die Messtechnik nicht in der Saugkerze selbst untergebracht, was die Wartung und Handhabung der einzelnen Komponenten vereinfacht.

- *Versuche zur Probenführung im gesamten Messsystem*

Mit entsprechenden Versuchen zur Probenführung im gesamten Messsystem konnten ein geeigneter Unterdruckbereich zur Gewinnung von Bodenlösung gefunden werden (-350 bis -450 mbar), das Totvolumen des System getestet und minimiert werden (4 – 6 mL) sowie der minimale Zeitabstand zwischen zwei Messungen in frischer, aktueller Bodenlösung ermittelt werden (1,5 – 2 Std.).

- *Kalibrierung der Messmethode und Erstellung eines Verfahrens zur Korrektur von Interferenzen (z.B. DOC)*

Zu diesem Punkt wurde eine Masterarbeit angefertigt, welche dem Zwischenbericht 2011 / 2012 beilag. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Messung unterschiedlicher Nitratkonzentrationen im UV-Bereich realisiert werden konnte und eine Wellenlänge gefunden wurde, die bei der Nitratmessung zur Eliminierung des Störsignals von gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC, engl.: dissolved organic carbon) geeignet ist. Eine Universalkalibrierung der Methode konnte jedoch nicht erstellt werden, da sich die Struktur von DOC von Standort zu Standort stark unterscheiden kann, was Auswirkungen auf dessen UV-Absorption und somit auf das Störsignal bei der Nitratmessung hat. Eine standortspezifische Kalibrierung der Methode ist deshalb unerlässlich.

Im ersten Projektjahr konnten die angestrebten Ziele erreicht werden. Der Arbeits-, Zeit- und Kostenplan konnte eingehalten werden. Im Entwicklungsbereich konnten wertvolle Kooperationen mit Ocean Optics für den Messbereich und dem Leibniz-Institut für Gemüse- und Zierpflanzenbau Großbeeren (IGZ e.V.) für den gemüsebaulichen Bereich etabliert werden.

Ebenso konnten zwei Ziele des zweiten Projektjahres schon bearbeitet und teilweise realisiert werden:

- *Erstellung eines Programmes zur automatischen Auswertung der Messsignale und zur automatischen DOC-Korrektur*

Für die Berechnung der Nitratkonzentration wurde eine Excel-Anwendung angelegt, die alle wichtigen Gleichungen beinhaltet. Mit dieser Anwendung kann aus den Messsignalen automatisch die Nitratkonzentration der Bodenlösung berechnet werden. Gleichzeitig wird die Interferenz von DOC während der Berechnung eliminiert.

- *Erstellung einer Datenbank für Nitrat-Sollwerte zum Vergleich mit den gemessenen Werten*

Die vom IGZ gepflegte Datenbank zu N-Aufnahme und N-Bedarf aller wichtigen Gemüsebaukulturen und der wichtigsten Sorten wurde als Grundlage für die zu entwickelnde automatisierte Düngesteuerung angedacht.

Projektjahr 2: Implementierung der Datenübertragung und der Steuerung

Im zweiten Projektjahr konnte das Hauptziel, die Implementierung der Datenübertragung und der Steuerung des NITROM noch nicht realisiert werden, da das für diesen Zweck angedachte Minispektrometer der Firma Ocean Optics extreme Verzögerungen im Markteintritt hatte. Der ursprüngliche Erscheinungstermin im August 2012 zögerte sich bis Januar 2014 hinaus. Da dieses Minispektrometer für die Ziele des Projekts optimal erschien, wurde es als sinnvoll erachtet, zuerst andere Projektziele zu bearbeiten und auf das Minispektrometer zu warten.

Ein Kontakt zu einem Ingenieurbüro, welches sich u.a. auf Datenübertragungstechniken sowie Softwareprogrammierung spezialisiert hat, bestand zu dieser Zeit bereits (Ingenieurbüro Kiselmann, Blieskastel). In Zusammenarbeit mit diesem Ingenieurbüro wurde später die komplette Datenübertragungstechnik, Steuerungssoftware und Programmierung der Mikrocontroller zur Steuerung der Messtechnik durchgeführt.

Es wurde noch ein zweites System zur Nitrat-Online-Messung verfolgt, welches aus einzelnen Teilen der Firma Hamamatsu konzipiert werden sollte. Dieser Messaufbau wäre am Ende jedoch wesentlich teurer und durch eine Vielzahl von Teilen fehler- und verschleißanfälliger als die Lösung von Ocean Optics. Daher wurde dieser Messaufbau nicht weiter verfolgt.

Des Weiteren wurde im zweiten Projektjahr die komplette Messkette zur Nitratmessung im Felde fertiggestellt sowie unter realen Bedingungen getestet. Auch Labortests wurden weiterhin durchgeführt, um Fragestellungen, die bei den Feldmessungen auftauchten, zu untersuchen und Lösungen zu finden. Somit wurde ein Teil der Ziele, die für das dritte Projektjahr vorgesehen waren, bereits im zweiten Jahr realisiert:

- *Erprobung des Messsystems im Gemüsebau (Ziel drittes Projektjahr)*

In zwei Feldversuchen (Sommer 2012 und Herbst / Winter 2012) konnte die komplette Messkette des NITROM getestet werden. Der erste Versuch zeigte bereits eine Grenze der Messtechnik auf: Aufgrund zu trockenem Boden unter sehr optimiert bewässerten Tomaten konnte mit den Saugkerzen keine Bodenlösung für eine UV-Nitratmessung gewonnen werden.

Im zweiten Feldversuch (Gewächshausversuch I) konnten in beliebigen Zeitabständen photometrische Messungen durchgeführt werden, so dass über einen Versuchszeitraum von zwei Monaten eine Zeitreihe mit optischen Messdaten

entstanden ist. Die Quantifizierung des Nitrats anhand der photometrischen Daten konnte unter Feldbedingungen noch nicht vollständig realisiert werden, da dort Probleme auftraten, die aus den Laborversuchen nicht absehbar waren.

Das Hauptproblem ist die Interferenz von DOC, welche daraufhin im Labor anhand einzelner organischer Verbindungen mit DOC-ähnlichen Strukturen noch eingehend untersucht wurde.

Aromatische Strukturen und C=C-Doppelbindungen wurden als haupt-UV-aktive Substanzen in DOC identifiziert. Alkoholische Verbindungen sowie gesättigte organische Verbindungen sind nicht UV-aktiv.

Die strukturelle Diversität des DOC, also unterschiedliche DOC-Qualitäten sowie eine Düngesteigerung und dessen Nachweisbarkeit mit dem NITROM wurden in einem Gefäßversuch mit fünf unterschiedlichen Substraten untersucht. Die ersten Ergebnisse, die am Ende des zweiten Projektjahres vorlagen, deuteten darauf hin, dass die unterschiedlichen DOC-Qualitäten mit dem NITROM sehr gut erfasst werden können. Weitere Ergebnisse dieses Gefäßversuchs wurden im dritten Projektjahr erzielt und sind weiter unten dargestellt.

Mit der Nanofiltration konnte eine geeignete mechanische Technik für die Störsignal-Kalibrierung der Methode gefunden werden, bei der es darauf ankommt, eine möglichst nitratfreie Bodenlösung des zu kalibrierenden Standortes zu erhalten. Über eine Diafiltration mittels Nanofiltration konnte in mehreren Schritten Nitrat aus der Kalibrierlösung abgereichert werden.

Aufgrund der langen Wartezeit auf das Minispektrometer konnten im zweiten Projektjahr nicht alle für dieses Jahr vorgesehenen Ziele erreicht werden. Allerdings konnten Ziele des dritten Projektjahres vorgezogen werden sowie andere wichtige, im Arbeits- und Zeitplan des Projektantrags nicht vorgesehene Entwicklungsschritte realisiert werden.

Projektjahr 3: Feldmessung und Marketing

Im dritten Projektjahr wurden die offenen Ziele des zweiten Projektjahres realisiert sowie die Ziele des dritten Projektjahres bearbeitet und weitgehend realisiert.

Des Weiteren wurde im dritten Projektjahr eine Dissertation an der Universität Hohenheim angefertigt, die die Methodenentwicklung dieses Projekts zum Thema hat. Der Titel der Dissertation lautet:

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

Offene Ziele des zweiten Projektjahres:

- *Installation des Datenübertragungssystem*

In Zusammenarbeit mit dem Ingenieurbüro Kiselmann aus Blieskastel konnte ein Datenübertragungssystem etabliert werden, mit dem es möglich ist, die im Feld gemessenen spektralphotometrischen Daten in Echtzeit auf einen zentralen Server zu übertragen. Kern dieser Übertragungstechnik ist ein Mikrocontroller mit integriertem Modem, welches mit einer einfachen Handy-SIM-Karte betrieben wird. Nach jeder spektralphotometrischen Messung der Bodenlösung verbindet sich der Mikrocontroller automatisch für eine kurze Zeit mit dem zentralen Server, um die erhobenen Daten zu übermitteln.

Der Mikrocontroller ist ebenfalls für die Steuerung der Messtechnik verantwortlich und führt Messungen in vorher definierten Zeitintervallen automatisch aus. Gesteuert werden das Spektrometer, die Lichtquelle und über einen Drucksensor die Vakuumpumpe, welche für die Aufrechterhaltung des Unterdrucks an der Saugkerze verantwortlich ist.

Über eine eigens dafür entwickelte Steuerungssoftware lässt sich die komplette Messtechnik vom zentralen Server aus steuern.

- *Steuerung der Düngerdosierung*

Die Düngung wird ebenfalls über einen Mikrocontroller gesteuert, welcher über ein Modem mit Handy-SIM-Karte verfügt. Auch dieser Mikrocontroller lässt sich vom zentralen Server aus über die Steuerungssoftware steuern. Düngebefehle lassen sich über die Steuerungssoftware oder per SMS definieren. Liegt ein Düngebefehl aufgrund niedriger Nitratmesswerte vor, wird dieser in den nächsten Bewässerungszyklus integriert, welcher von einem Durchflusssensor detektiert wird. Zurzeit müssen Düngebefehle noch manuell definiert und dem Düngemikrocontroller mitgeteilt werden. Die Verknüpfung des Düngemikrocontrollers mit dem Messmikrocontroller zur vollautomatischen Düngung nach dem Bedarf der Kultur wird künftig realisiert.

Ziele drittes Projektjahr:

- *Messungen mit herkömmlichen Methoden, z.B. N_{min} -Methode, um die Ergebnisse der zu entwickelnden Methode mit bestehenden Untersuchungen und Veröffentlichungen vergleichen zu können*

In einem Gewächshausversuch im Herbst / Winter 2013 / 2014 (Gewächshausversuch II) wurde die komplette Technik der neuen Methode getestet. In diesem Versuch wurden ebenfalls begleitende Untersuchungen durchgeführt wie z.B. eine Vergleich der Messwerte der entwickelten Methode mit Messwerten der N_{min} -Methode.

In einem dritten Gewächshausversuch im Sommer 2014 (Gewächshausversuch III) wurde das System in eine Paprikakultur integriert. Auch hier fanden N_{min} -Beprobungen statt, so dass diese mit den spektralphotometrischen Messwerten verglichen werden konnten.

Ferner wurden aus der Literatur Daten zum Vergleich der N_{min} -Methode mit der Saugkerzen-Methode gesammelt und ausgewertet.

- *Untersuchungen zur Standortwahl für den Einbau der Saugkerzen*

In dem Gewächshausversuch II im Herbst / Winter 2013 / 2014 zum Test der Technik wurde ebenfalls, anhand von mehreren über die Versuchsfläche verteilten Saugkerzen eine Abschätzung vorgenommen, wie viele Messstellen für eine gewünschte Aussagegenauigkeit der Messwerte nötig sind. Des Weiteren wurde recherchiert und erprobt, wo eine Saugkerze auf einem Beet mit Tröpfchenbewässerung die repräsentativste Bodenlösung zur Bestimmung des pflanzenverfügbaren Nitrats gewinnt.

- *Erprobung des Systems im Gemüsebau*

Genannter Gewächshausversuch II im Herbst / Winter 2013 / 2014 zum Test der Technik fand in einem gemüsebaulich genutzten Gewächshaus statt. Während des Versuchs wuchs auf den Versuchsbeeten eine Spinatkultur, so dass das System neben dem Test der Technik auch unter realen Anwendungsbedingungen in einer Gemüsekultur zum Einsatz kam. Die Düngung richtete sich nach den Messergebnissen sowie nach dem Bedarf der Kultur.

Bei dem dritten Gewächshausversuch mit der Paprikakultur im Sommer 2014 wurde ebenfalls nach den Messergebnissen und dem Bedarf der Kultur gedüngt.

- *Vorstellung des Systems auf Messen und Tagungen und Gewinnung von Vermarktungspartnern*

Im September 2013 und 2014 wurde das gesamte Messsystem auf dem Gemüsebautag der Versuchsstation für Gemüsebau der Universität Hohenheim vorgestellt. Dieser Gemüsebautag ist wie eine kleine Messe für praktische Anwendungen im Gemüsebau. 15 – 20 Firmen stellen ihre Technik für den Gemüsebau vor, welche von Landmaschinen über Reinigungssysteme bis Bewässerungssysteme reicht. Das Publikum besteht, neben der Presse, hauptsächlich aus Gemüsebaupraktikern. Aber auch Wissenschaftler aus diesem Bereich sind vertreten, so dass die neu entwickelte Methode einer breiten Interessensgruppe vorgeführt und zugänglich gemacht werden konnte.

Die neu entwickelte Methode wurde daraufhin in diversen Fachzeitschriften aufgegriffen und beschrieben (Kopien der Artikel liegen diesem Schreiben bei).

Weiterhin wurde die neu entwickelte Methode im Herbst 2013 auf der Tagung der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft (DBG) im Rahmen eines Vortrags vorgestellt und mit den anwesenden Wissenschaftlern diskutiert.

Eine Zusammenfassung des Vortrags ist als Veröffentlichung auf der Homepage der DBG deren Mitgliedern zugänglich und liegt als Kopie diesem Schreiben bei.

3 Vorgehensweise bei der Methodenentwicklung

- Literaturrecherche über bereits existierende Feldmethoden zur Nitratmessung
- Beschaffung eines geeigneten Spektrometers
- In Laborarbeit: Test des Spektrometers, Test der Messbarkeit von Nitrat in Reinstlösung (Nitratstandardreihen), Identifizierung geeigneter Wellenlängen für die Nitratmessung, Identifizierung von Störsignalen in Bodenlösung, Identifizierung eines Wellenlängenbereichs ohne Nitratabsorption zur Eliminierung der Störsignale
- Konstruktion eines ersten Prototyps des Messsystems für die Feldanwendung
- Test des ersten Prototyps unter realen Feldbedingungen (Gewächshausversuch I), Identifizierung messtechnischer und auswertetechnischer Fragestellungen, Versuch der Umrechnung des spektralphotometrischen Signals in Nitratkonzentrationen aufgrund des Störsignals von gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC) fehlgeschlagen
- Weitere Untersuchungen zu unterschiedlichen DOC-Qualitäten anhand verschiedener Böden und gärtnerischer Substrate (Gefäßversuch), Versuch anhand von Filter- und Sorptionsverfahren einen Großteil des DOC vor der Messung zu eliminieren
- Laboruntersuchungen zur UV-Aktivität DOC-ähnlicher Strukturkomponenten anhand verschiedener organischer Verbindungen, Identifizierung der haupt-UV-aktiven Substanzen des DOC
- Recherche nach geeigneten Auswerteverfahren, die komplexe Störsignale anhand einer geeigneten Kalibrierung berücksichtigen
- Test unterschiedlicher Kalibrierungsansätze, Beschaffung einer Nanofiltrationsanlage zur mechanischen Beseitigung von Nitrat aus der Kalibrierbodenlösung
- Vorstellung des Projekts und der bisherigen Projektergebnisse auf dem 36. Gemüsebautag der Versuchsstation für Gartenbau der Universität Hohenheim, Vortrag auf der Jahrestagung der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft
- Konstruktion des zweiten Prototyps (Mess- und Düngekomponente): Beschaffung der geeigneten Materialien (Spektrometer, Lichtquelle, Mikrocontroller, Vakuumpumpe...), Etablierung einer auf GPRS basierenden

Datenübertragungseinheit, Etablierung der automatischen Steuerung von Mess- und Düngekomponente, Entwicklung einer Steuerungs- und Auswertesoftware

- Einsatz des zweiten Prototyps in einem Gemüsebauversuch (Spinatkultur) (Gewächshausversuch II), Test der Technik, Untersuchungen zu Standortwahl der Saugkerzen, Vergleich von N_{\min} -Beprobungen mit den Messwerten der neuen Messmethode
- Anfertigung einer Dissertation mit dem Titel: Spektralphotometrische Bestimmung des pflanzenverfügbaren Nitrats in der Bodenlösung: Entwicklung einer *in-situ* Messmethode zur Optimierung der Fertigation im intensiven Gemüsebau
- Einsatz des zweiten Prototyps in einem dritten Gewächshausversuch (Gewächshausversuch III) in einer Paprikakultur, Vergleich von N_{\min} -Beprobungen mit den Messwerten der neuen Messmethode, weitere hard- und softwaretechnische Verfeinerungen an Mess- und Düngekomponente, Vorstellung des Versuchs und der Mess- und Düngetechnik auf dem 37. Gemüsebautag der Versuchsstation für Gartenbau der Universität Hohenheim
- Entwicklung eines Vorserienprototypen des NITROM: Technische Weiterentwicklung im November und Dezember 2014 aufgrund der Erfahrungen in Gewächshausversuch III, insbesondere Konstruktion der Messkomponente mit mehreren Messstellen im Boden. Bisher wurde nur die Bodenlösung gemessen, die aus einer einzelnen Saugkerze stammt. Bei dem Vorserienprototyp sind mindestens drei Messstellen im Boden vorgesehen, so dass die Bodenlösung aus drei Saugkerzen gemessen werden kann. Über entsprechend angebrachte Ventile und einer entsprechenden Steuerung soll die Bodenlösung der drei Saugkerzen nacheinander gemessen werden. Die Heterogenität des Bodens wird so noch besser berücksichtigt.
Des Weiteren wird das ganze Messsystem nun mit einem Akku betrieben. Um den Energiebedarf gering zu halten, wird ein sleep-Modus implementiert, welcher sich zu einer Messung automatisch beendet und nach der Messung wieder automatisch einstellt.
Die Berechnung der Düngemenge für eine bestimmte Kultur zu einem bestimmten Zeitpunkt anhand des Vergleichs der aktuellen Messwerte mit

einem Grenzwert oder dem Kulturspezifischen N-Bedarf sowie die Ausführung des eventuell daraus folgenden Düngeauftrags soll bei dem Vorserienprototyp vollautomatisch abgewickelt werden. Dazu werden in der Steuerungssoftware die entsprechenden Funktionen implementiert und Daten hinterlegt.

Die gemessenen und gedüngten N-Werte sollen protokolliert werden, so dass am Ende einer Kultur vom Betreiber einfach eine N-Bilanz erstellt werden kann.

Des Weiteren werden verschiedene Betriebszustände definiert, bei denen das Messsystem Warnsignale in Form einer SMS an den Betreiber sendet. Solche Betriebszustände sind z.B. allgemeine Funktionsstörungen des Messsystems oder der Messung an sich, wenn der Düngebehälter leer ist und aufgefüllt werden muss oder wenn die Sammelflasche für die Abfallbodenlösung voll ist und geleert werden muss.

Insgesamt soll das Messsystem durch eine neue Anordnung der Messinstrumente und kleinerer Steuerungseinheiten noch kompakter und handlicher werden.

Für eine detailliertere Ausführung der vorgesehenen softwaretechnischen Weiterentwicklungen vgl. Kapitel 4.5.3.

4 Hauptergebnisse der Methodenentwicklung

Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse der dreieinhalb jährigen Entwicklungsphase der neuen Messmethode dargestellt. Detailliertere Beschreibungen der Ergebnisse, Diskussionen sowie Material und Methoden sind der Dissertation von Stephan Mayer zu entnehmen.

4.1 Ergebnisse: erste *in-situ* Anwendung des Messsystems – Gewächshausversuch I

Abbildung 1 zeigt die hohe Zeitliche Messauflösung, die mit dem ersten Prototyp des Messsystems im Feld erreicht werden konnte. Die Zeitabstände zwischen den einzelnen Messungen betragen 2 Minuten bis 2 Stunden. Aufgrund der Durchflussgeschwindigkeit der Bodenlösung durch die Messzelle, konnte bei diesem System alle 2 Stunden eine Messung in frischer, aktueller Bodenlösung durchgeführt werden. Jedoch zeigten auch Messungen in kürzeren Zeitabständen unterschiedliche Signale. Eine sich ändernde Nitratkonzentration konnte somit verfolgt werden.

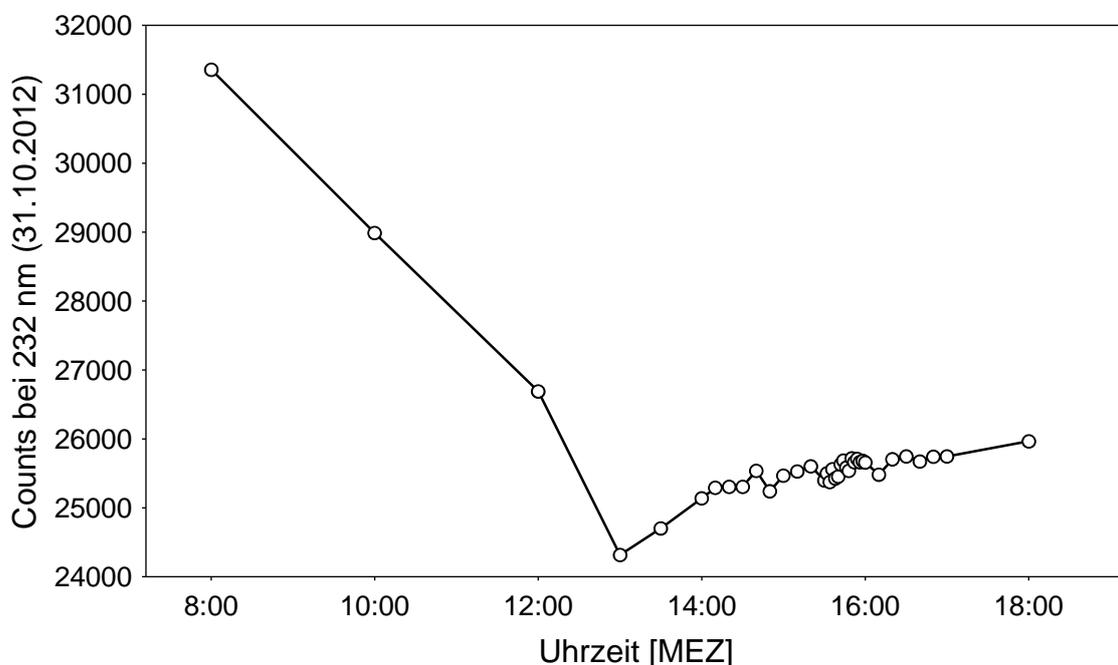


Abbildung 1: Hohe zeitliche Auflösung der spektralphotometrischen Messungen: Zeitabstände von 2 Minuten – 2 Stunden

Abbildung 2 zeigt die spektralphotometrischen Messungen und die zugehörigen Referenzwerte von DOC und Nitrat ($n = 43$, jeweils) für einen Zeitraum von 2 Monaten (02.10. – 02.12.). Die DOC-Konzentrationen bewegen sich zwischen 30 und 70 mg L^{-1} . Die Nitratkonzentrationen zeigen Werte von 15 – 225 mg L^{-1} , wobei die Werte im Zeitverlauf tendenziell ansteigen, während bei den DOC-Konzentrationen kein Trend sichtbar ist. Die Intensität des spektralphotometrischen Signals (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.

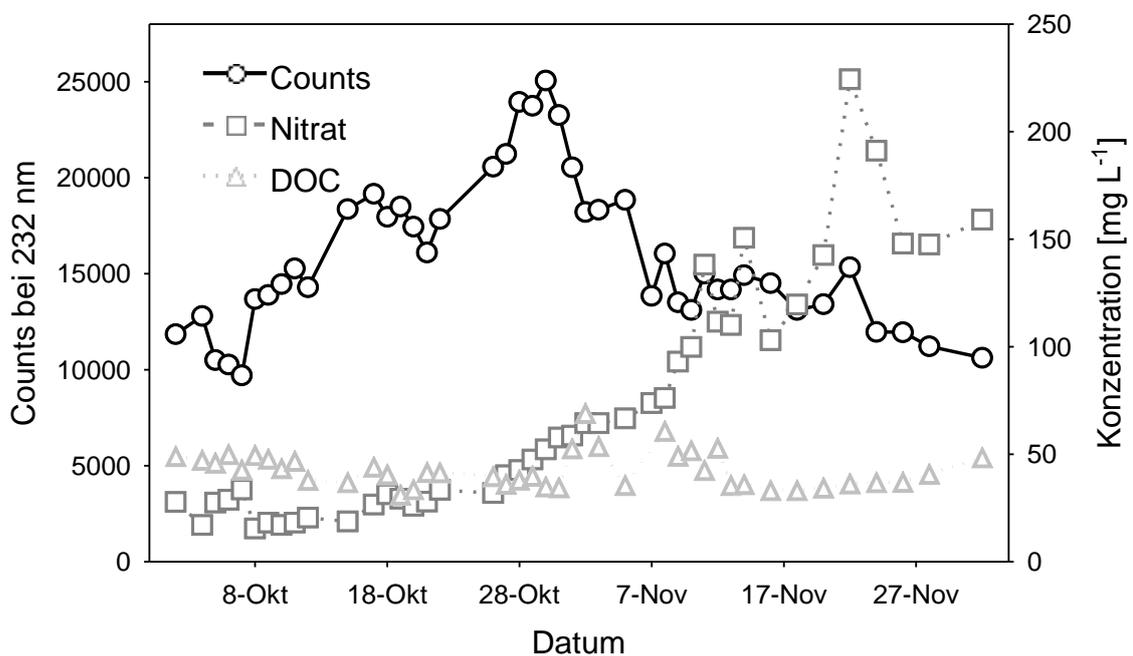


Abbildung 2: Spektralphotometrische Messungen mit dem ersten Prototyp des Messsystems und die zugehörigen Nitrat- und DOC-Referenzwerte (Messzeitraum 2 Monate). Die Punkte stellen die einzelnen Messungen dar ($n = 43$, jeweils).

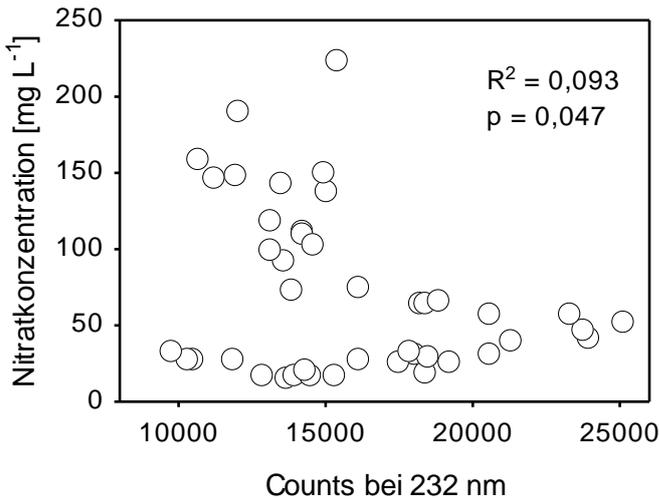


Abbildung 3: Plot der Nitratkonzentration gegen das spektralphotometrische Signal bei 232 nm ($n = 43$).

Abbildung 4 zeigt den Scatterplot der DOC-Konzentration gegen das spektralphotometrische Signal bei 256 nm. Eine Anpassung einer Einfachen Linearen Regression ist nicht signifikant ($p = 0,223$) und erklärt 4 % der Varianz der Daten ($R^2 = 0,037$).

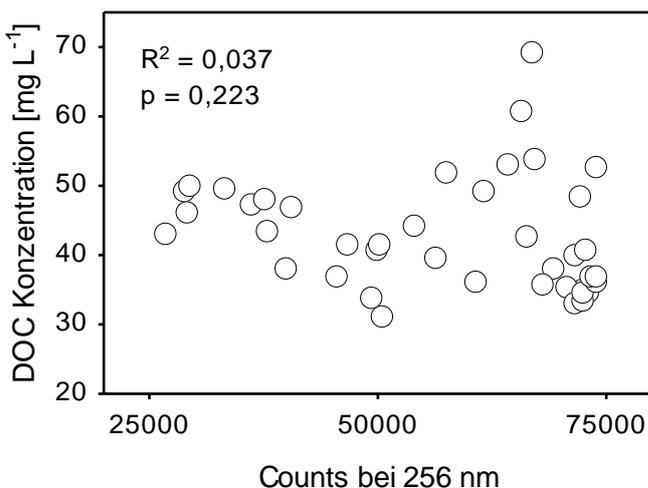


Abbildung 4: Plot der DOC-Konzentration gegen die gemessenen Counts bei 256 nm von SK1 ($n = 41$).

durchgeführte Validierung der Kalibrierung wies einen mittleren relativen Fehler von 31 % auf.

Noch besser als die Multiple Lineare Regression eignete sich eine Polynomiale Multiple Regression (PMR) zweiten Grades zur Schätzung der Nitratkonzentration aus den Spektraldaten: multiples $R^2 = 0,963$, $p < 0,001$ (Abbildung 5). Der mittlere relative Fehler der Kalibrierung lag bei 14,8 %. Die anhand von 15 Referenzwerten durchgeführte Validierung der Kalibrierung wies einen mittleren relativen Fehler von 25,6 % auf.

Abbildung 3 zeigt einen Scatterplot der Nitratkonzentration gegen das spektralphotometrische Signal bei 232 nm aus oben dargestellten Daten. Eine Anpassung einer Einfachen Linearen Regression ist signifikant ($p = 0,047$), erklärt jedoch nur 9 % der Varianz der Daten ($R^2 = 0,093$).

Abbildung 4 zeigt den Scatterplot der DOC-Konzentration gegen das spektralphotometrische Signal bei

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Einfache Lineare Regression für die Auswertung dieser Messdaten nicht geeignet ist.

Eine Multiple Lineare Regression mit 5 Wellenlängen als Prädiktorvariablen lieferte bessere Ergebnisse: multiples $R^2 = 0,948$, $p < 0,001$.

Der mittlere relative Fehler der Kalibrierung lag bei 17,5 %. Die anhand von 15 Referenzwerten

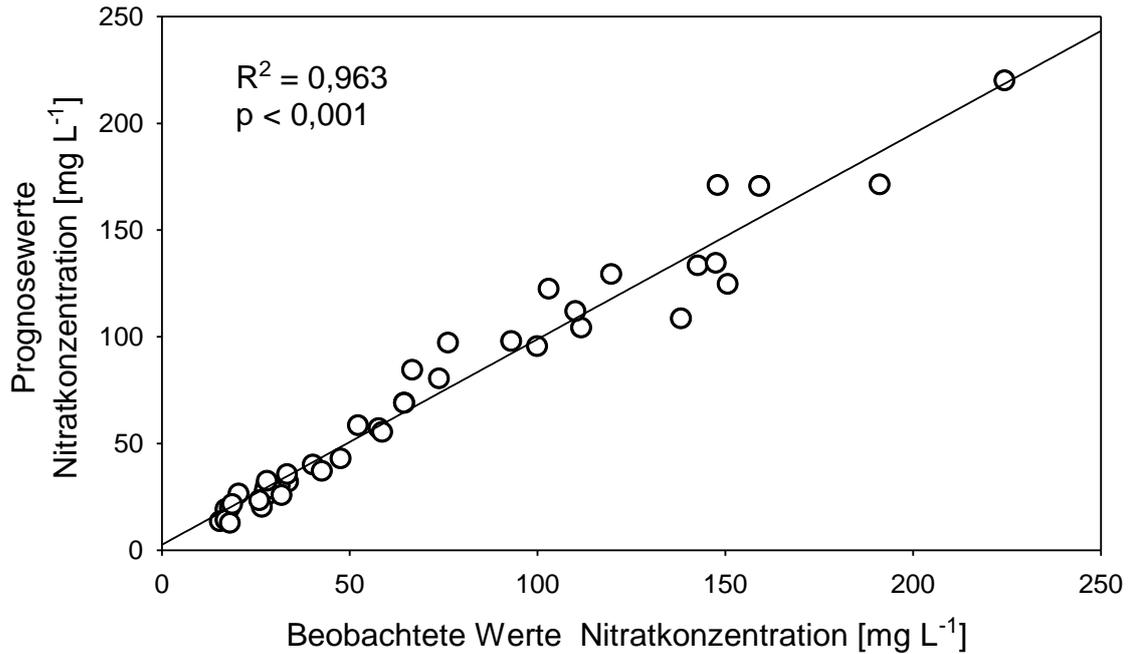


Abbildung 5: Polynomiale Multiple Regression: Plot der Prognosewerte gegen beobachtete Werte der Nitratkonzentration ($n = 43$)

Abbildung 6 zeigt noch einmal die beobachteten Nitratwerte und die anhand der Polynomialen Multiplen Regression geschätzten Nitratwerte im Zeitverlauf des Messzeitraums von 2 Monaten.

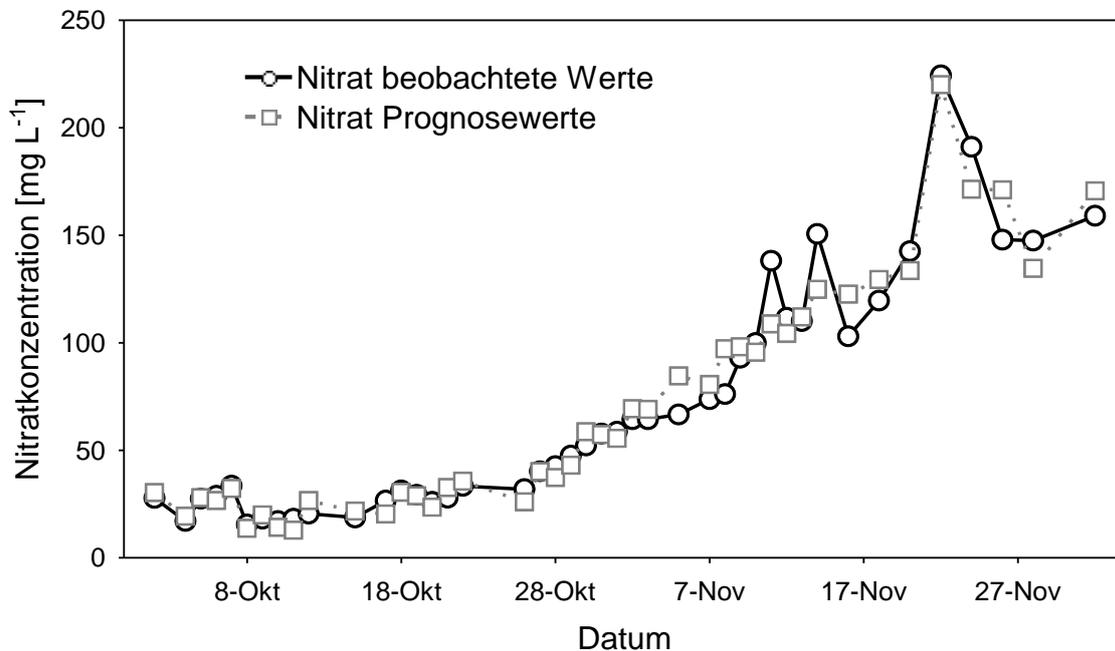


Abbildung 6: Polynomiale Multiple Regression: beobachtete Werte und Prognosewerte im Zeitverlauf des Messzeitraums ($n = 43$).

4.2 Ergebnisse: Gefäßversuch zur Nitratdetektion und zum Einfluss von verschiedenen DOC-Qualitäten auf die UV-Nitratmessung

Einfacher und komplizierter Fall der UV-Nitratmessung

Der Gefäßversuch wurde mit drei unterschiedlichen Böden und zwei unterschiedlichen gärtnerischen Substrate durchgeführt (nicht alle Ergebnisse dargestellt). Die folgenden vier Abbildungen zeigen die Absorption der Proben einer Humus-Braunerde (HB, Boden) und einer Bio-Universalerde (BU, gärtnerisches Substrat) bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen im Zeitverlauf. Dieser Boden und dieses Substrat sind jeweils exemplarisch für einen einfachen Fall (HB) und einen komplizierten Fall (BU) der UV-Nitratmessung mit dem Spektrometer. Im einfachen Fall können Nitratkonzentrationen problemlos detektiert werden, da die DOC-Konzentrationen der Bodenlösung dieses Bodens sehr gering waren ($1 - 8 \text{ mg L}^{-1}$). Im komplizierten Fall, mit höheren DOC-Konzentrationen ($20 - 73 \text{ mg L}^{-1}$), ist die Nitratdetektion nicht ohne weiteres möglich. Nitratkonzentrationen lassen sich hier nur über einen Multiwellenlängenansatz berechnen, der das Störsignal von DOC

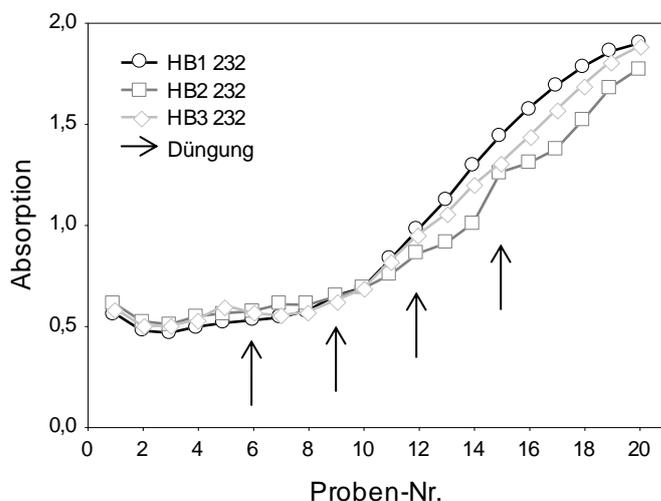


Abbildung 7: Absorption der Bodenlösungsproben der Humus-Braunerde im Zeitverlauf bei 232 nm, $n = 20$, jeweils. Pfeile markieren Düngung.

eliminieren kann. Abbildung 7 zeigt die Absorption der Humus-Braunerde im zeitlichen Verlauf der Probenahme bei 232 nm ($n = 20$, jeweils). Nach einer anfänglich niedrigen Absorption von 0,37 steigt diese nach der ersten Düngung (10 kg N ha^{-1} , nach Messung 6) bei allen drei Wiederholungen leicht an. Im weiteren Verlauf steigt die Absorption mit steigender Düngung (20 kg N ha^{-1} nach Messung 9, 30 kg N ha^{-1} nach Messung 12, 40 kg N ha^{-1} 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 8 zeigt die Absorption der Humus-Braunerde im zeitlichen Verlauf der Probenahme bei 254 nm. Auch hier zeigen die drei Wiederholungen über den gesamten Zeitraum einen ähnlichen Verlauf.

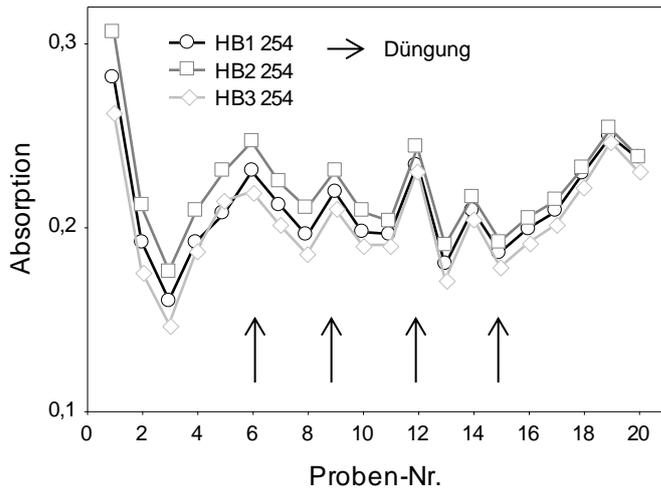


Abbildung 8: Absorption der Bodenlösungsproben der Humus-Braunerde im Zeitverlauf bei 254 nm, n = 20, jeweils. Pfeile markieren Düngung.

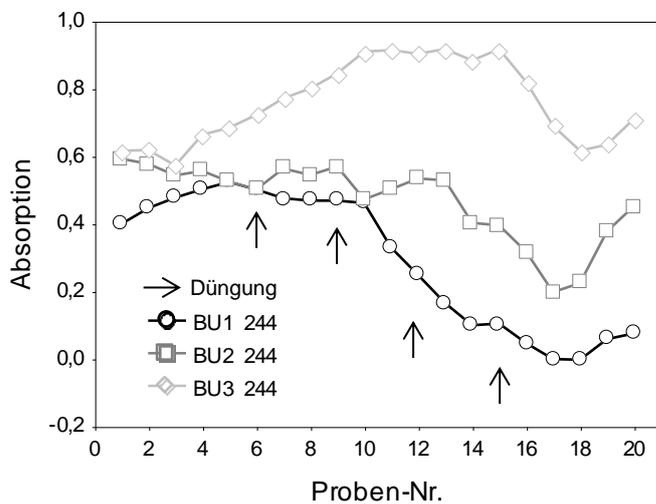


Abbildung 9: Absorption der Saugkerzenproben der Bio-Universalerde im Zeitverlauf bei 244 nm, n = 20, jeweils. Pfeile markieren Düngung.

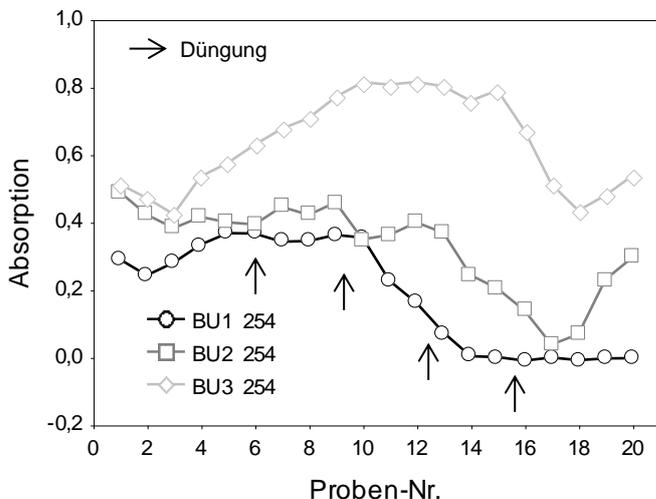


Abbildung 10: Absorption der Saugkerzenproben der Bio-Universalerde im Zeitverlauf bei 254 nm, n = 20, jeweils. Pfeile markieren Düngung.

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

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

In Abbildung 9 ist die Absorption der Saugkerzenproben der Bio-Universalerde 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-Universalerde 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 10 zeigt die Absorption der Saugkerzenproben der Bio-Universalerde 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⁻¹.

PMR-Kalibrierung

In den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse der PMR-Kalibrierungen der drei Böden und zwei Substrate dargestellt.

Abbildung 11 und Abbildung 12 zeigen die Kalibrier- und Validierungspunkte 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.

In Abbildung 11 sind die Daten der drei unterschiedlichen Böden dargestellt (FL = Filderlehm, SB = sandige Braunerde, HB = Humus-Braunerde).

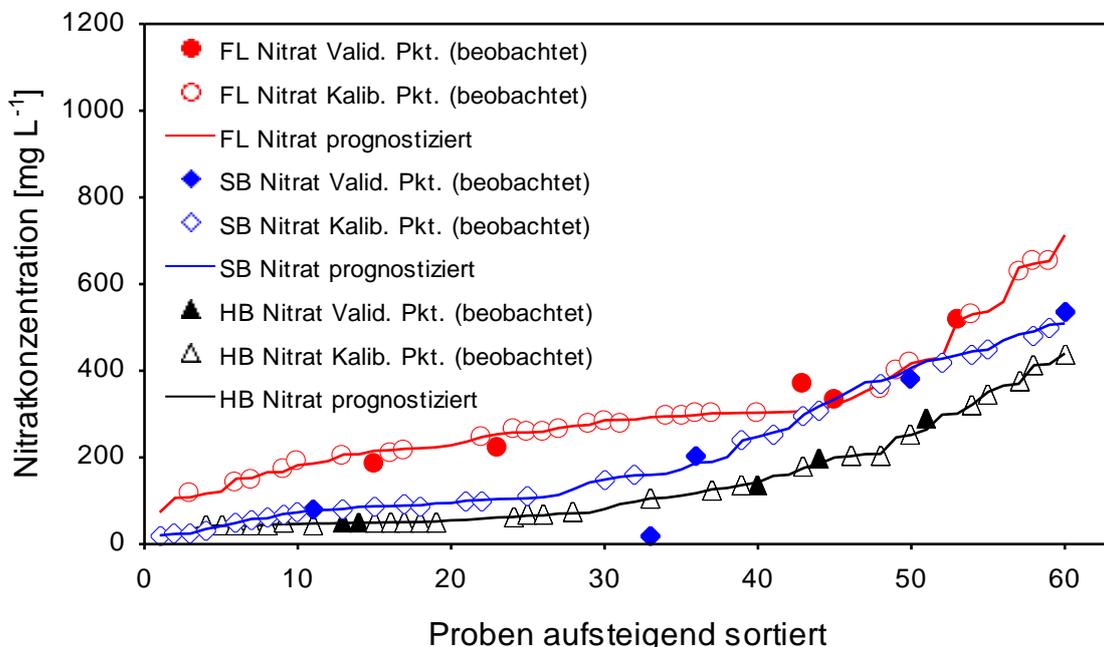


Abbildung 11: PMR-Kalibrierungen und deren Validierung sowie anhand der Kalibrierungen prognostizierte Nitratkonzentrationen der drei Böden FL, SB und HB. Werte aller drei Wiederholungen jeweils zusammengefasst und aufsteigend sortiert. Kalibrierung $n = 28$, Validierung $n = 5$, prognostizierte Werte $n = 60$, jeweils für FL, SB und HB.

Der Kalibrierbereich reicht für FL von 119 – 654, für SB von 21 – 501 und für HB von 42 – 439 mg NO₃⁻ L⁻¹. 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 %.

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 NO₃⁻ L⁻¹ liegt somit 141,2 mg NO₃⁻ L⁻¹ über dem beobachteten Wert von 18,6 mg NO₃⁻ L⁻¹. 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 %. Die mittleren absoluten Schätzfehler der Kalibrierungen liegen bei 4,6 mg NO₃⁻ L⁻¹ für FL und bei 1,9 mg NO₃⁻ L⁻¹ für SB und HB. Die mittleren absoluten Schätzfehler der Validierungen liegen bei 28,2, 42,0 und 9,6 mg NO₃⁻ L⁻¹ jeweils für FL, SB und HB. Die PMRs haben ein multiples R² von 0,998, > 0,999 und > 0,999 jeweils für FL, SB und HB. Alle Regressionen sind höchst signifikant (p < 0,001).

Abbildung 12 zeigt die Daten der zwei Substrate BU und EC. Der Kalibrierbereich für BU reicht von 230 – 1005, der für EC von 18 – 234 mg NO₃⁻ L⁻¹.

Im Vergleich zu den drei Böden weisen die Kalibrier- und Validierpunkte 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 %.

Die mittleren absoluten Schätzfehler der Kalibrierungen liegen bei 17 und 8,2 mg NO₃⁻ L⁻¹ für BU und EC, die der Validierung jeweils bei 78,5 und 54,9 mg NO₃⁻ L⁻¹ für BU und EC.

Die PMRs haben ein multiples R² 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).

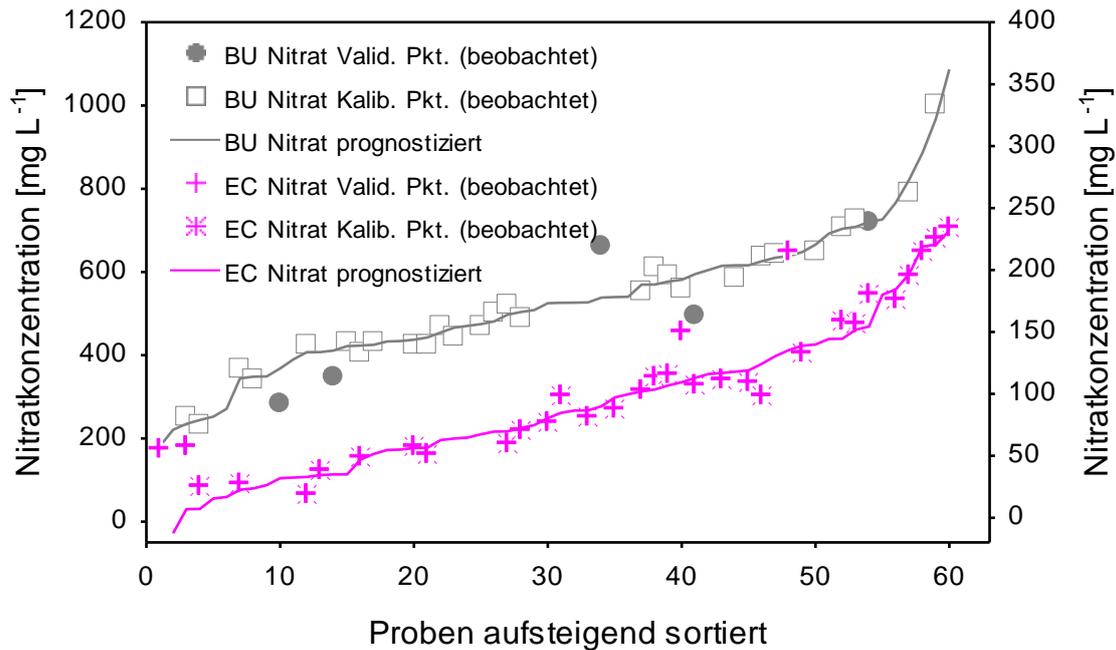


Abbildung 12: PMR-Kalibrierung und deren Validierung sowie anhand der Kalibrierung prognostizierte Nitratkonzentrationen der zwei Substrate BU und EC. Werte aller drei Wiederholungen jeweils zusammengefasst und aufsteigend sortiert. Kalibrierung $n = 28$, Validierung $n = 5$, prognostizierte Werte $n = 60$, jeweils. EC auf rechter y-Achse dargestellt.

Vorsäulenversuche

In einer fortgeschrittenen Phase des Gefäßversuchs wurde hier ein weiterer Versuch zur Vorreinigung der Bodenlösung vor der Messung integriert. Diese Vorreinigung sollte anhand von positiv geladenen und neutralen Adsorbentien, die sich in einer Vorsäule (VS) am probenführenden Schlauch befanden, einen Teil des DOC vor der spektralphotometrischen Messung aus der Bodenlösung entfernen.

Abbildung 13 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^{-1} (mit VS) und 35,9 und 81,4 mg L^{-1} (ohne VS). Der Mittelwert über alle drei Wiederholungen der Saugkerzenproben liegt bei 43,1 mg L^{-1} (mit VS) und 49,4 mg L^{-1} (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.

Die Ergebnisse des Bodens FL und des Substrats BU waren ähnlich.

Insgesamt konnte keine deutliche Vorreinigung der Bodenlösung durch die Vorsäulen beobachtet werden.

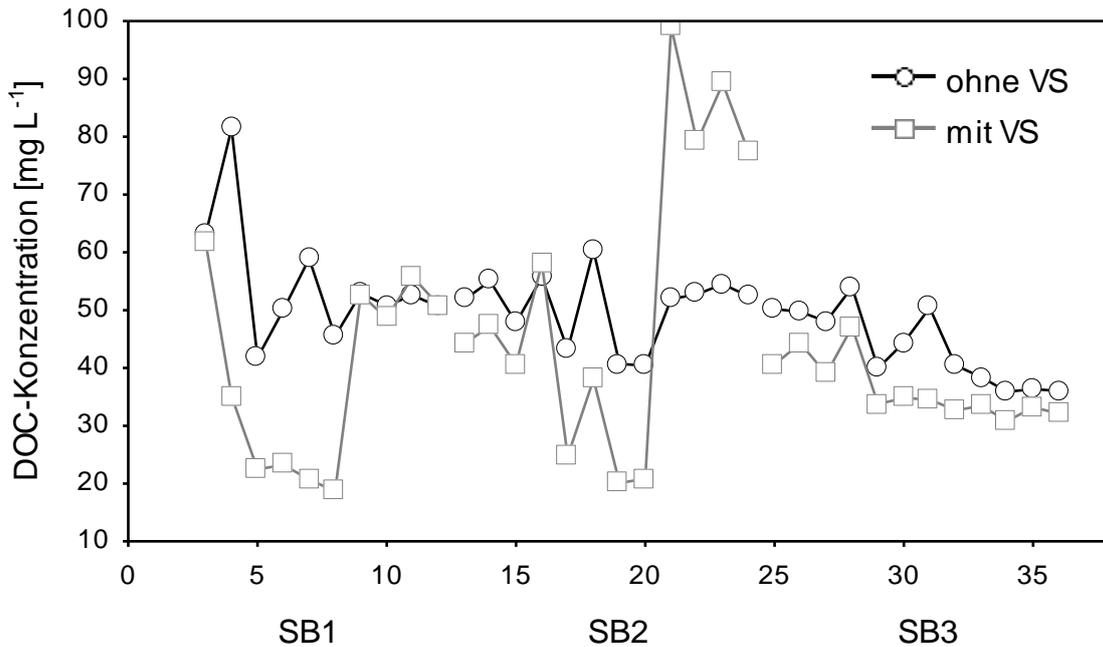


Abbildung 13: DOC-Konzentrationen der Saugkerzenproben der drei Wiederholungen des Bodens SB jeweils mit und ohne Vorsäulen (SB2 und SB3 n = 12, SB1 n = 10), jeweils dargestellt im zeitlichen Verlauf der Messungen. Nummer 13 und Nummer 25 auf der x-Achse sind jeweils der Anfang der nächsten Wiederholung.

4.3 Ergebnisse: Untersuchungen zu Interferenzen bei der Nitratmessung

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

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.

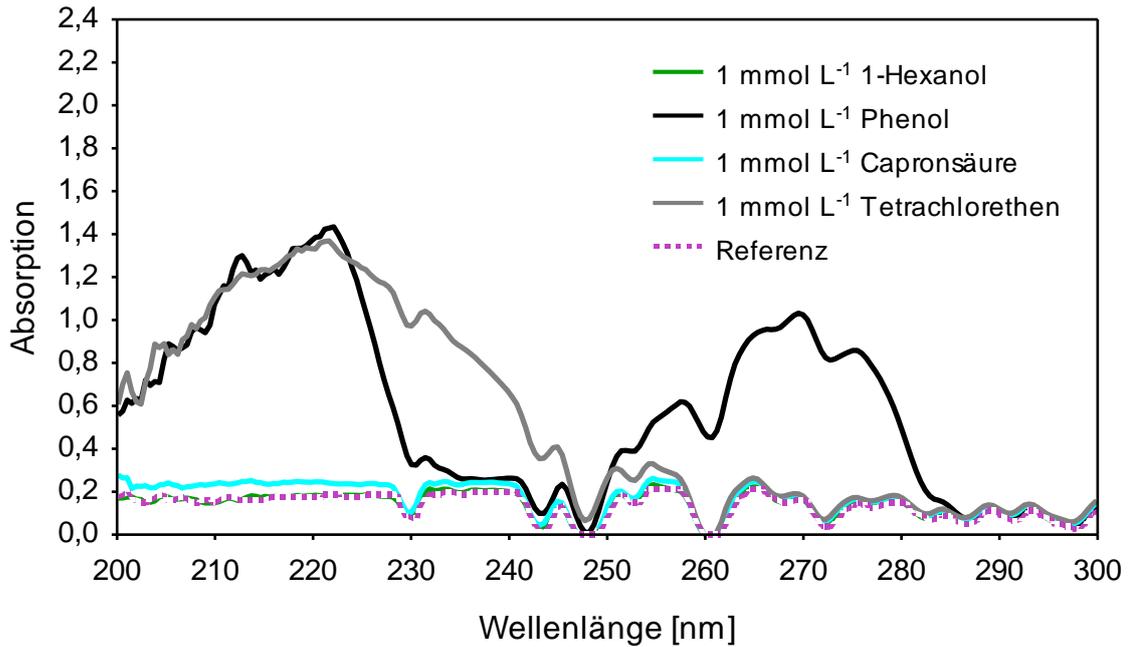


Abbildung 14: UV-Absorption: Vergleich DOC-ähnlicher Strukturen.

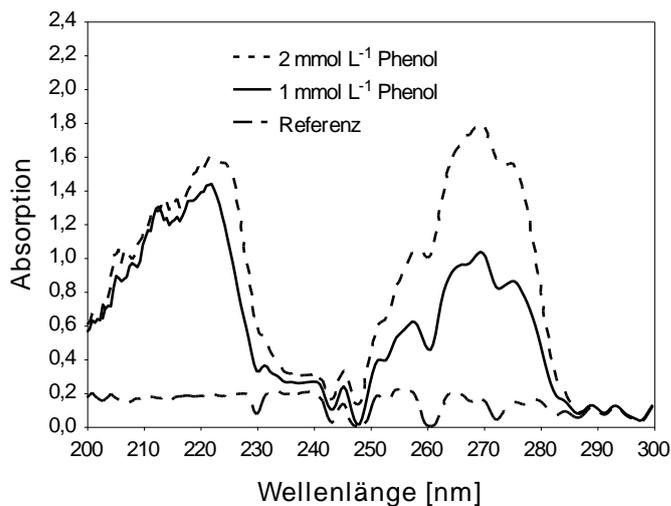


Abbildung 15: UV-Absorption von Phenol. Konzentrationen: 1 und 2 mmol L⁻¹ Phenol plus eine Referenz

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 absorbieren dagegen 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).

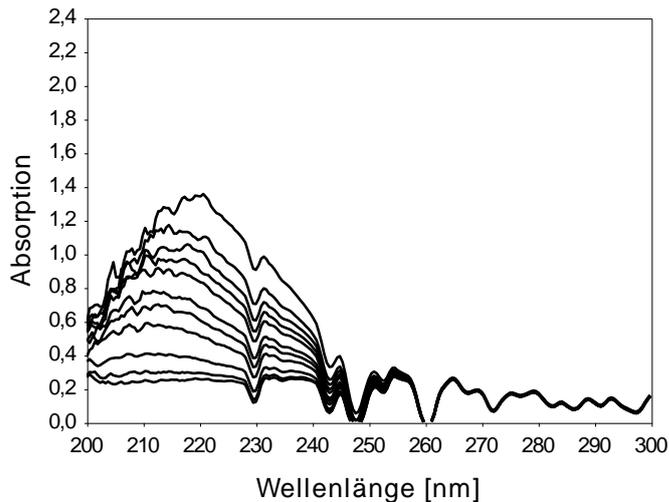


Abbildung 16: UV-Absorption von Tetrachlorethen. Konzentrationen von 0,1–1 mmol L⁻¹ plus eine Referenz

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.

Kombinationen von Phenol und Tetrachlorethen in verschiedenen Konzentrationen zeigen eine Addition der Absorption beider

Komponenten, da beide im betrachteten UV-Bereich absorbieren (Abbildung 17).

Eine Verschiebung der Spektren oder ein nicht lineares Verhalten der Spektren durch die künstlich erzeugte höhere strukturelle Diversität der Lösung konnte nicht beobachtet werden.

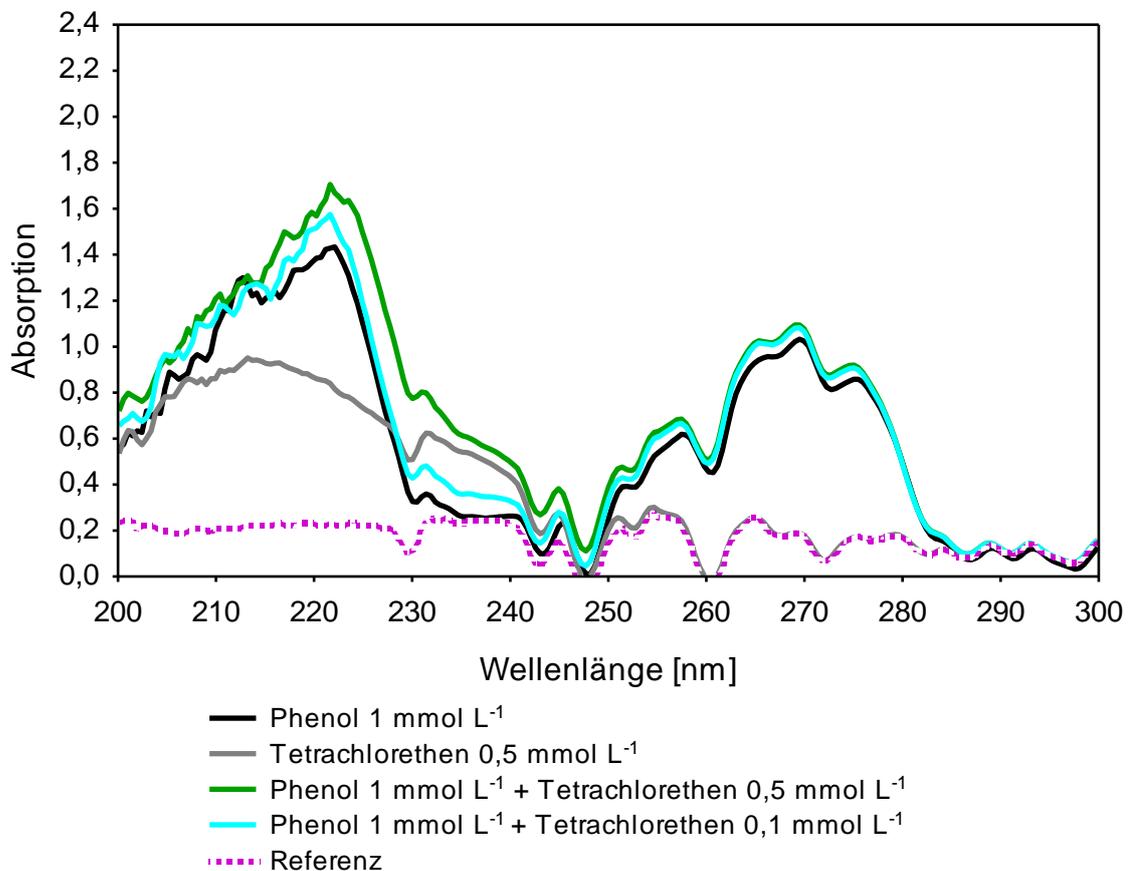


Abbildung 17: Einfluss struktureller Diversität von DOC auf das UV-Spektrum: Kombination von Phenol und Tetrachlorethen in verschiedenen Konzentrationen

Um den Einfluss unterschiedlicher Aromatizität auf die UV-Nitratmessung zu untersuchen, wurde eine Phenolaufstockung in Anwesenheit von $50 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ vorgenommen (Abbildung 18). Bei steigenden Phenolkonzentrationen steigt auch die Absorption über das gesamte Spektrum linear an ($R^2 = 0,998$ für 245 nm und $R^2 = 0,997$ für 255 nm). Dies macht eine Quantifizierung von Nitrat möglich, da das Störsignal hier über einen Multiwellenlängenansatz einfach eliminiert werden kann.

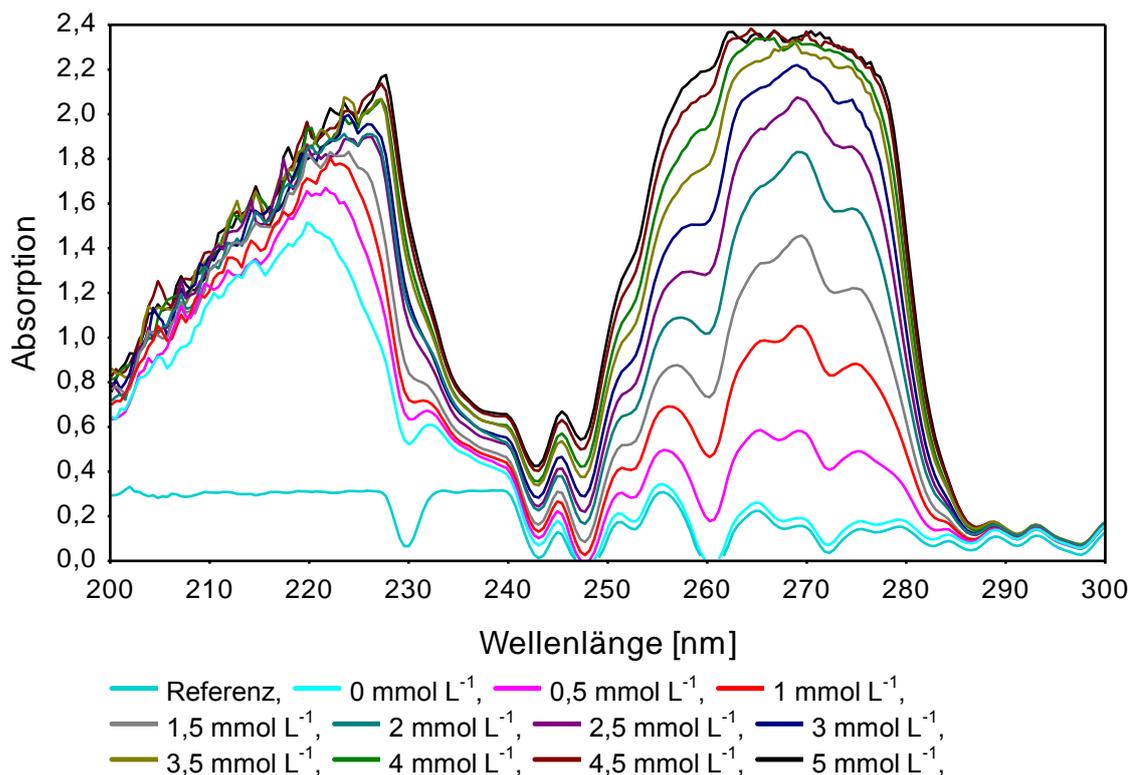


Abbildung 18: Nachweisbarkeit von Nitrat: Phenolaufstockung in Anwesenheit von $50 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$. Phenolkonzentrationen in mmol L^{-1} : 0, 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5.

Der Einfluss unterschiedlicher Gehalte an aliphatischen C=C-Doppelbindungen auf die UV-Nitratmessung ist in Abbildung 19 dargestellt. Die Aufstockung mit Tetrachlorethen in Anwesenheit von $50 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ zeigt einen linearen Anstieg der Absorption zwischen 230 und 245 nm mit steigender Tetrachlorethenkonzentration ($R^2 = 0,993$ für 230 nm und $R^2 = 0,990$ für 244 nm). Zwischen 250 und 260 nm ist jedoch kaum ein Anstieg der Absorption zu verzeichnen. Dies macht eine Quantifizierung von Nitrat schwierig, da das Störsignal im Referenzbereich ($250 - 260 \text{ nm}$) kaum erfasst werden kann.

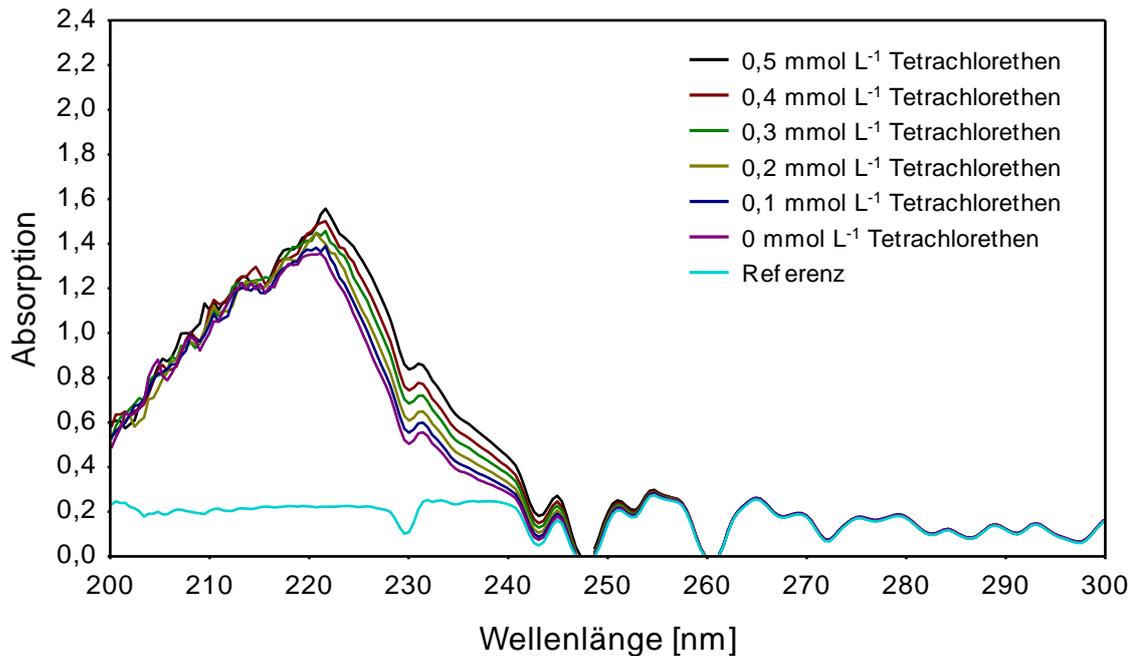


Abbildung 19: Nachweisbarkeit von Nitrat: Tetrachlorethenaufstockung in Anwesenheit von $50 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$. Tetrachlorethenkonzentrationen in mmol L^{-1} : 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5.

4.3.2 Weitere potenzielle Interferenzen durch anorganische Ionen

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, Chlorid, Kalium und Sulfat. 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 $> 220 \text{ nm}$ 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^{2+} und Na^+ und Collos et al. (1999) für SO_4^{2-} .

4.4 Kalibrierung der Messmethode

Eine Universalkalibrierung der Messmethode war nicht möglich, wie aus Mayer (2012) hervorgeht. Aus diesem Grund muss die Methode standortspezifisch kalibriert werden.

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.

4.4.1 Konzept der Kalibrierung

Für die standortspezifische Kalibrierung wird Bodenlösung benötigt, die genau von diesem oder einem vergleichbaren Standort stammt, um die DOC-Hintergrundkonzentration 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 weiter unten kurz beschrieben ist.

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 mg NO₃⁻ L⁻¹ reichen, wobei eine Kalibrierung bis 2000 oder 3000 mg NO₃⁻ L⁻¹ eine höhere Sicherheit gibt, dass Messwerte nicht den Kalibrierbereich verlassen.

Die auf diese Weise erstellten einzelnen Kalibrierpunkte müssen mit dem Spektrometer gemessen werden. Nach Auswahl der Wellenlängen für die Kalibrierung können über einen Multiwellenlängenansatz (z.B. Polynomiale Multiple Regression (PMR)) die Parameter zur Berechnung der Nitratkonzentration aus Spektraldaten generiert werden.

Eine dafür aus einer PMR abgeleitete Formel sieht folgendermaßen aus:

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

mit

N = Nitratkonzentration

c_n = n-ter Koeffizient der PMR

$c_{n.n}$ = n-ter quadrierter Koeffizient der PMR

$k \lambda_n$ = n-te Kalibrierwellenlänge

$k \lambda_n^2$ = 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.

4.4.2 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.

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 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 angefertigt, die für diesen Zweck extra konzipiert wurde und mit der im Labormaßstab gearbeitet werden kann (Abbildung 20). Mit dieser Anlage kann in Zukunft die Nitratentfernung aus Bodenlösungen, die zur Kalibrierung dienen soll, vorgenommen werden.



Abbildung 20: 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.

4.5 Zweiter Prototyp des Nitrat-Online-Messsystems inklusive automatischer Düngesteuerung

4.5.1 Prinzip und Funktionsweise des NITROM

Die folgende Beschreibung des NITROM ist die Weiterentwicklung des Prototyps, der im Zwischenbericht 2012 /2013 beschrieben ist und stellt den endgültigen Prototyp des entwickelten Messsystems dar, wie er im Laufe der dreieinhalb Projektjahre realisiert werden konnte. Der Gewächshausversuch II, der im nächsten Kapitel (4.6) beschrieben ist, wurde mit diesem End-Prototyp des NITROM durchgeführt.

Dieser Prototyp des NITROM besteht aus zwei Komponenten: der Messkomponente und der Düngekomponente. Diese mikrocontrollergestützten Komponenten können über eine Steuerungssoftware auf einem zentralen Server gesteuert werden. (Abbildung 21).

Die Messkomponente

Die Messkomponente des NITROM übernimmt die spektralphotometrische *in-situ* Messung der Bodenlösung. Diese dient der Quantifizierung des darin befindlichen Nitrats.

Die Messkomponente besteht im Wesentlichen aus einem Minispektrometer, 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, wo die spektralphotometrischen Messungen 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 1,5 cm und ein Totvolumen 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 einer Minivakuumpumpe erzeugt und bei -400 mbar eingestellt. 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. Eine Beschreibung der Software findet sich weiter unten.

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 Totvolumen 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.

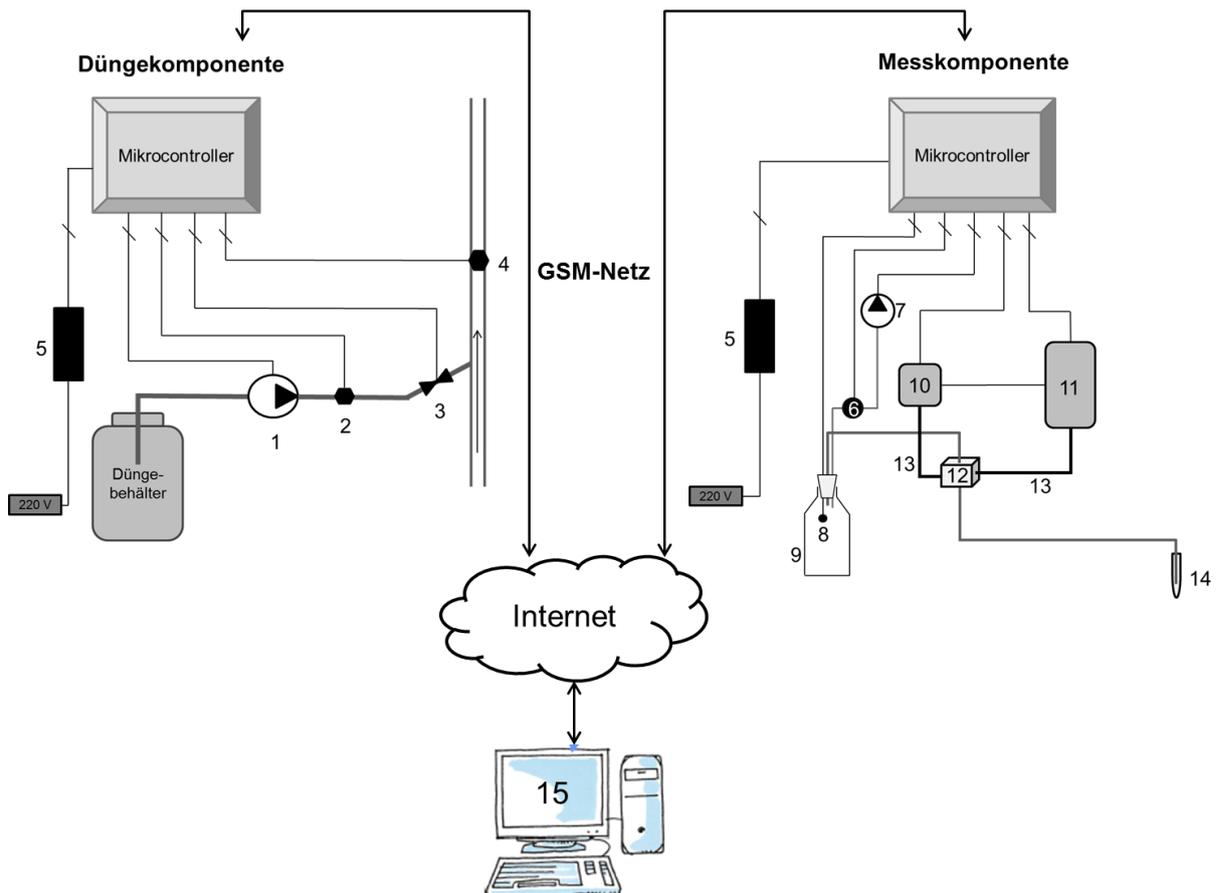


Abbildung 21: Das NITROM mit Düngekomponente und Messkomponente: 1 Düngepumpe, 2 Durchflusssensor Düngeleitung, 3 Ventil Düngeleitung, 4 Durchflusssensor in Bewässerungsleitung, 5 Netzstecker 12 Volt, 6 Drucksensor, 7 Vakuumpumpe, 8 Füllstandsmelder in Sammelflasche, 9 Sammelflasche, 10 UV-Spektrometer, 11 Xenonlampe, 12 Messzelle, 13 Lichtleitfasern, 14 Saugkerze, 15 zentraler Server mit Steuerungssoftware, Düngerechner

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.

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.

Die Steuerungssoftware

Die Steuerungssoftware auf dem zentralen Server dient 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 22).

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.

Im 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.

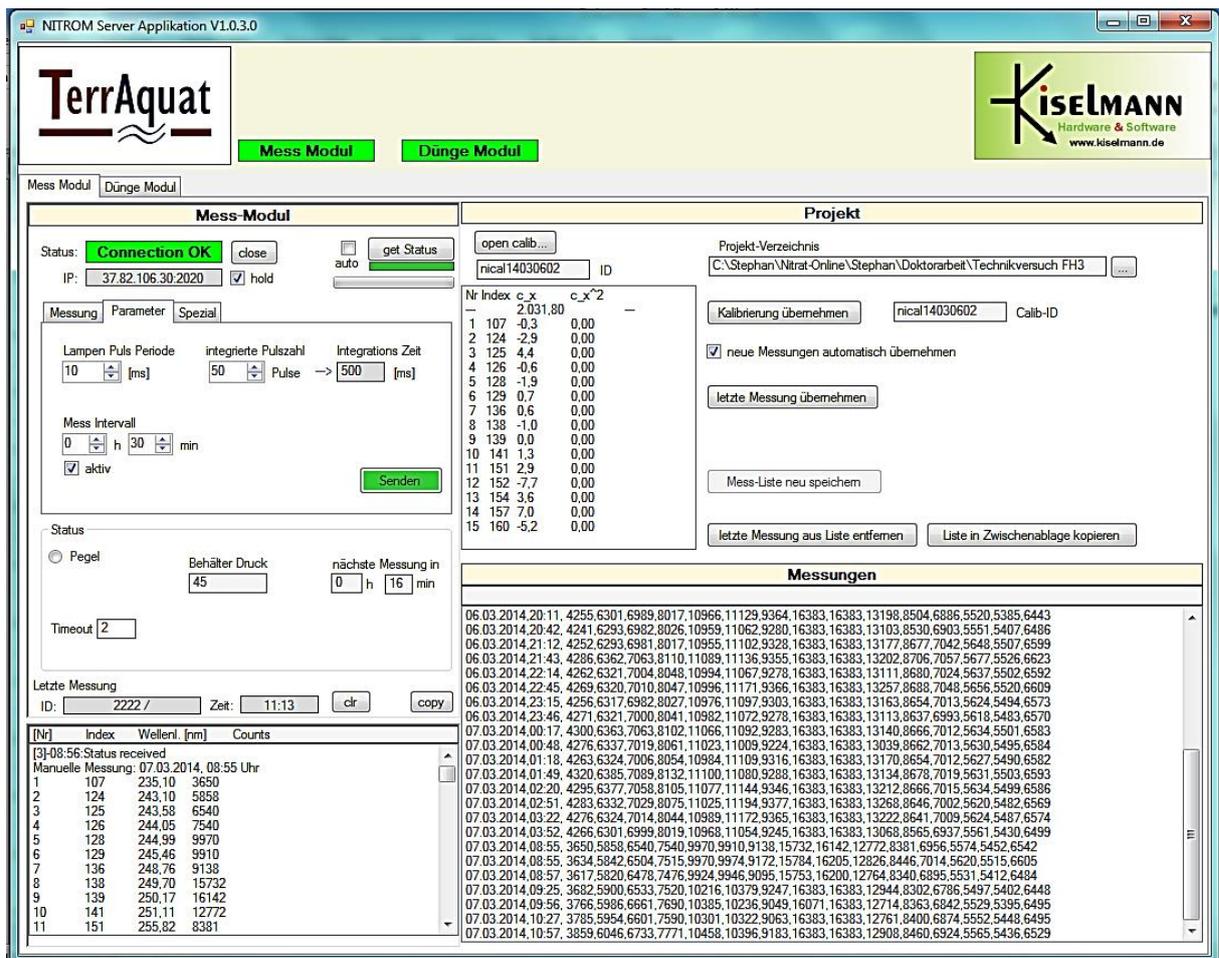


Abbildung 22: Steuerungssoftware für das NITROM, Softwareteil Messkomponente, Fenster „Parameter“. Grüne Felder zeigen eine aktive Verbindung zu den einzelnen Komponenten.

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.

4.5.2 **Schlussfolgerungen**

In Tabelle 1 sind die Aufgaben der Mess- und Düngekomponente sowie der Steuerungssoftware des NITROM noch einmal dargestellt.

Mit dem in diesem Projekt 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 1: 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

4.5.3 Ausblick

In der Testphase des NITROM-Prototyps wird das gesamte System permanent mit Strom versorgt (220 V). Dies ist in Gewächshäusern mit einer Netzanbindung auch sinnvoll und kein Problem. Bei einem Feldeinsatz ohne Anbindung an ein Stromnetz soll das System jedoch mit einem Akku betrieben werden. Daher werden alle stromzehrenden Teile des NITROM mit einer maximalen Spannung von 12 V betrieben. Um eine möglichst lange Lebensdauer des Systems zu garantieren, können 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 Düngesystematik 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 Düngbehälters. 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 Düngbehälter einen kritischen Füllstand erreicht hat 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.

Diese weiteren Entwicklungsschritte sind alle recht einfach zu realisieren, da sie zum größten Teil softwaretechnisch gelöst werden können. Die Kooperation mit dem Ingenieurbüro Kiselmann besteht weiterhin, um solche Schritte nach und nach in der Soft- und Hardware zu implementieren.

4.6 Ergebnisse: *In-situ* Anwendung des kompletten NITROM-Prototyps inklusive automatischer Fertigation mit begleitenden Untersuchungen – Gewächshausversuch II

Abbildung 24 zeigt den Versuchsaufbau des kompletten NITROM-Prototyps. In diesem Versuch wurde die Technik der Mess- und Düngekomponente getestet und zum Teil weiterentwickelt.

Daneben wurden weitere Versuche zur räumlichen Variabilität bezüglich der Nitratkonzentration in den Befeuchtungszwiebeln der Tröpfchenbewässerung durchgeführt, um die benötigte Anzahl Saugkerzen für eine bestimmte Genauigkeit der Messergebnisse zu ermitteln. Des Weiteren wurde ein Vergleich der Nitratgehalte von N_{\min} -Proben mit den Nitratgehalten aus Saugkerzenproben und den Messwerten des NITROM durchgeführt.

In Abbildung 23 sind die einzelnen Schritte und Maßnahmen des Versuchs zum Test der Technik des NITROM sowie der Begleituntersuchungen im Zeitverlauf dargestellt.

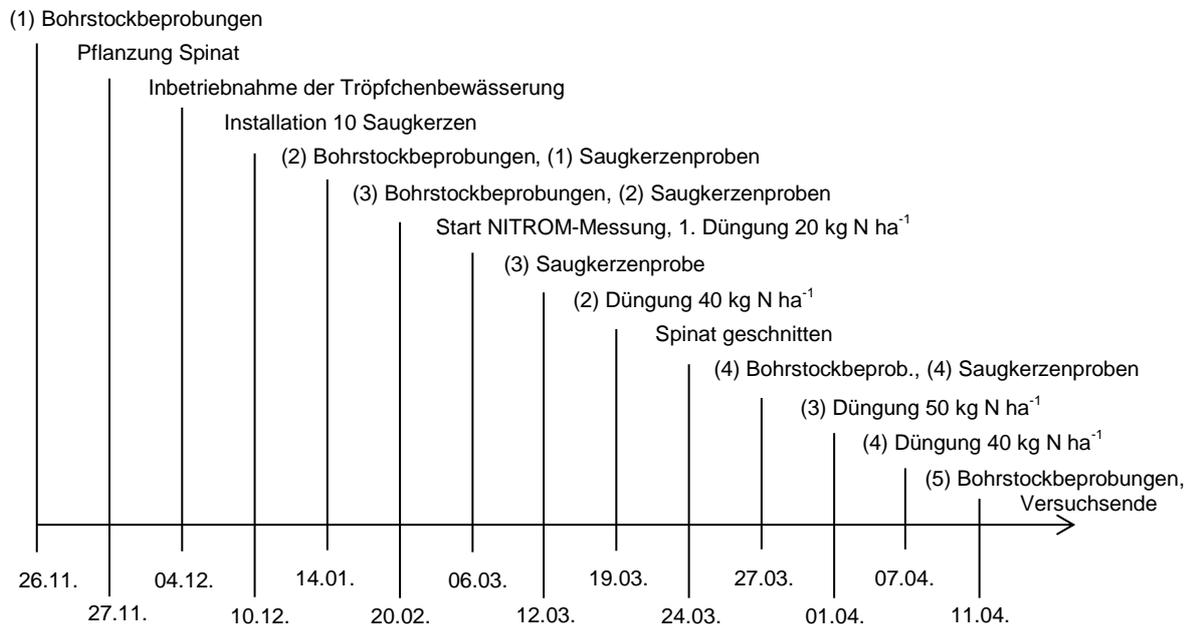


Abbildung 23: Einzelne Schritte und Maßnahmen des Versuchs zum Test der Technik des NITROM sowie der Begleituntersuchungen im Zeitverlauf



Abbildung 24: Versuchsaufbau im Gewächshaus mit Messkomponente (1), Düngekomponente (2), Düngebehälter (3), Vakuumbehälter für Saugkerzen (4), Sammelflaschen für Saugkerzen (5).

Die Dünge- bzw. Messkomponente im Detail sind in Abbildung 25 und Abbildung 26 dargestellt.

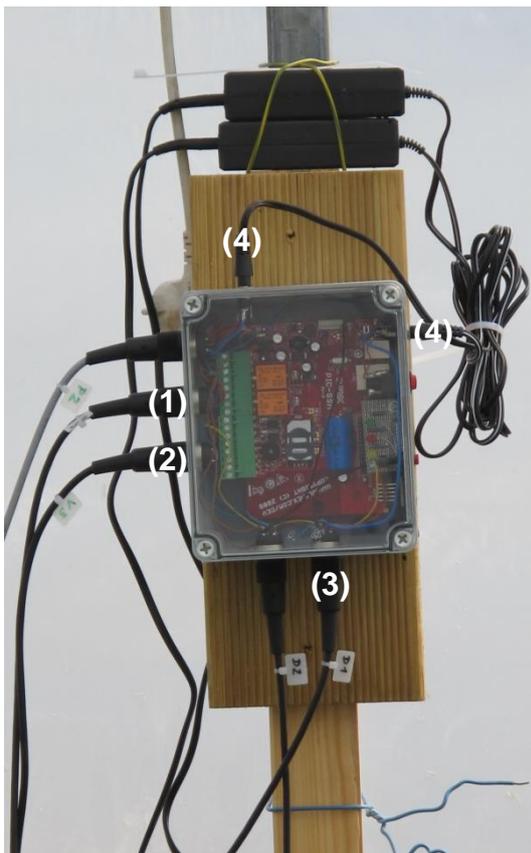


Abbildung 25: Mikrocontroller der Düngekomponente im Detail: Anschlüsse für Ventile (1), Durchflusssensoren (2), Düngepumpe (3) und 12 V-Netzstecker (4)

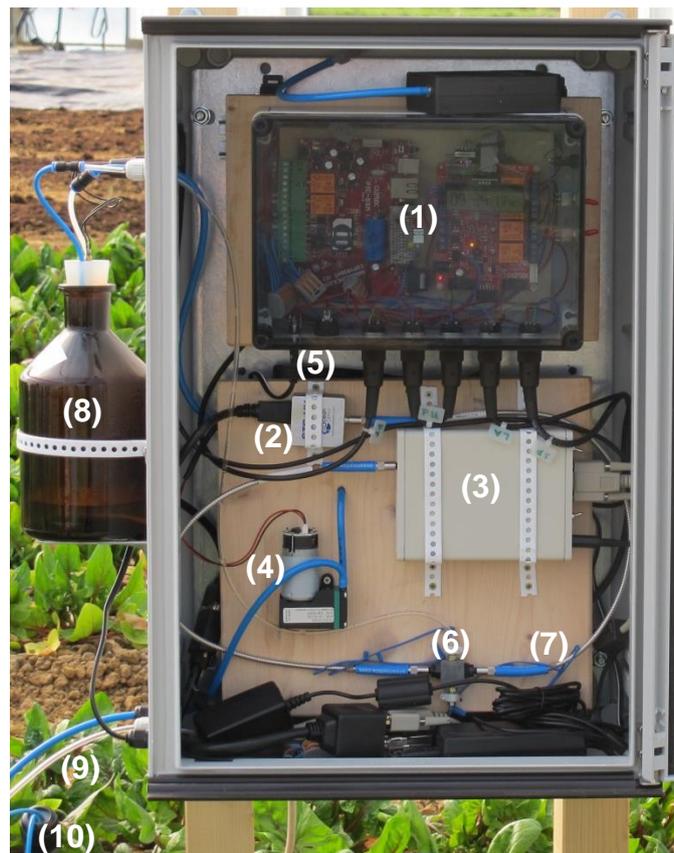


Abbildung 26: Messkomponente im Detail: Mikrocontroller (1), Spektrometer (2), Xenonlichtquelle (3), Minivakuumpumpe (4), Drucksensor (5, hinter Holzbrett), Messzelle (6), Lichtleitfasern (7), Sammelflasche mit Füllstandsmelder (8), Schlauch zur Saugkerze (9), Saugkerze (10)

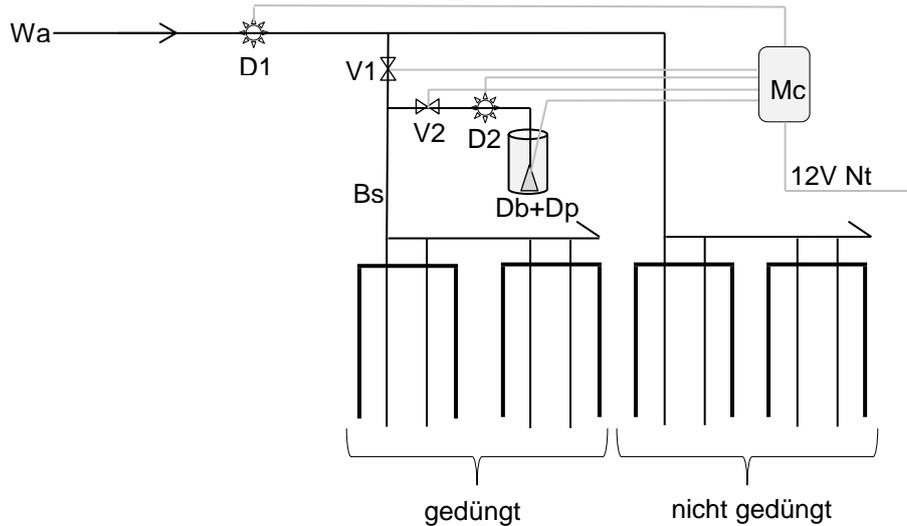


Abbildung 27: Düngekomponente mit Düngeführung in die Bewässerung und Steuerung mittels verschiedener Ventile und Durchflusssensoren. Wa: Wasseranschluss, D1 und D2: Durchflusssensoren, V1 und V2: Magnetventile, Bs: Bewässerungsschlauch, Db+Dp: Düngebehälter und Düngepumpe, Mc: Mikrocontroller, 12V Nt: 12 V-Netzteil.

Die Düngekomponente mit Düngeführung in die Bewässerung und Steuerung mittels verschiedener Ventile und Durchflusssensoren ist schematisch in Abbildung 27 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. Zwei Beete, die nicht gedüngt werden, 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 für diesen Versuch so berechnet, dass nach einem Düngeauftrag die Bewässerung noch mindestens eine Minute den restlichen Dünger aus dem Bewässerungsschlauch spülen konnte.

Kalibrierung des Messsystems für diesen Versuch

Auch in diesem Versuch wurde die Messung standortspezifisch kalibriert.

Im Gegensatz zu den vorherigen Versuchen, 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 und eingeschlämmt. Zwei Wochen lang wurde daraus mit Saugkerzen Bodenlösung gesammelt. Um für die Kalibrierung eine möglichst nitratarmer Bodenlösung zu erhalten, wurde diese in mehreren Durchläufen mit der dafür vorgesehenen Nanofiltrationsanlage diafiltriert.

Die Nitrat- und DOC-Konzentrationen der einzelnen Filtrationsschritte zur Entfernung des Nitrats aus der Kalibrierlösung über die Nanofiltration sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Nitratentfernung aus der Kalibrierbodenlösung mittels Nanofiltration (DW = destilliertes Wasser)

Probe	Nitrat- konzentration im Konzentrat [mg L⁻¹]	Nitrat- abnahme im Konzentrat [mg L⁻¹]	DOC- Konzentration im Konzentrat [mg L⁻¹]	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⁻¹. 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 Abnahme der Nitratkonzentration um 54 % (von 137,3 auf 63,1 mg L⁻¹). 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 NO₃⁻ L⁻¹ 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⁻¹ ab.

Das Konzentrat, welches nun an Nitrat abgereichert war, konnte für die standortspezifische Kalibrierung verwendet werden.

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. Insgesamt wurden 40 Kalibrierpunkte erstellt.

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. Abbildung 28 zeigt das Kalibrierdiagramm, in dem die unterschiedlichen Nitratkonzentrationen bei den jeweiligen DOC-Verdünnungsschritten dargestellt sind.

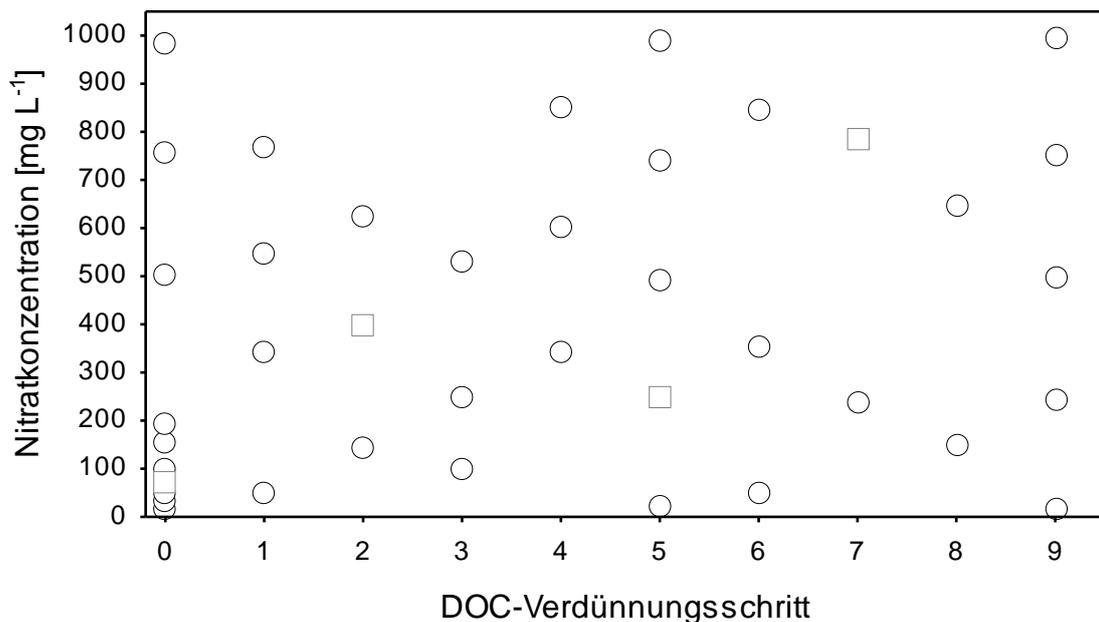


Abbildung 28: Kalibrierdiagramm mit Kalibrierpunkten (O) und Validierpunkten (□).

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 blieben. 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.

Der Austausch von Wellenlängen in der Kalibrierung war nötig, da einige Wellenlängen der ersten Kalibrierung keine guten Daten lieferten.

Die Wellenlängen der beiden Kalibrierungen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Wellenlängen für Kalibrierung 1 und 2 der Feldmessung im Gewächshausversuch II

Wellenlängen	
Kalibrierung 1	Kalibrierung 2
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

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 28 als Validierpunkte kenntlich gemacht.

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 übermittelt.

Die Wellenlängen der zwei Kalibrierungen sind in Abbildung 29 als Punkte und Dreiecke auf dem Emissionsspektrum der Kalibrierbodenlösung dargestellt und in Tabelle 3 aufgelistet.

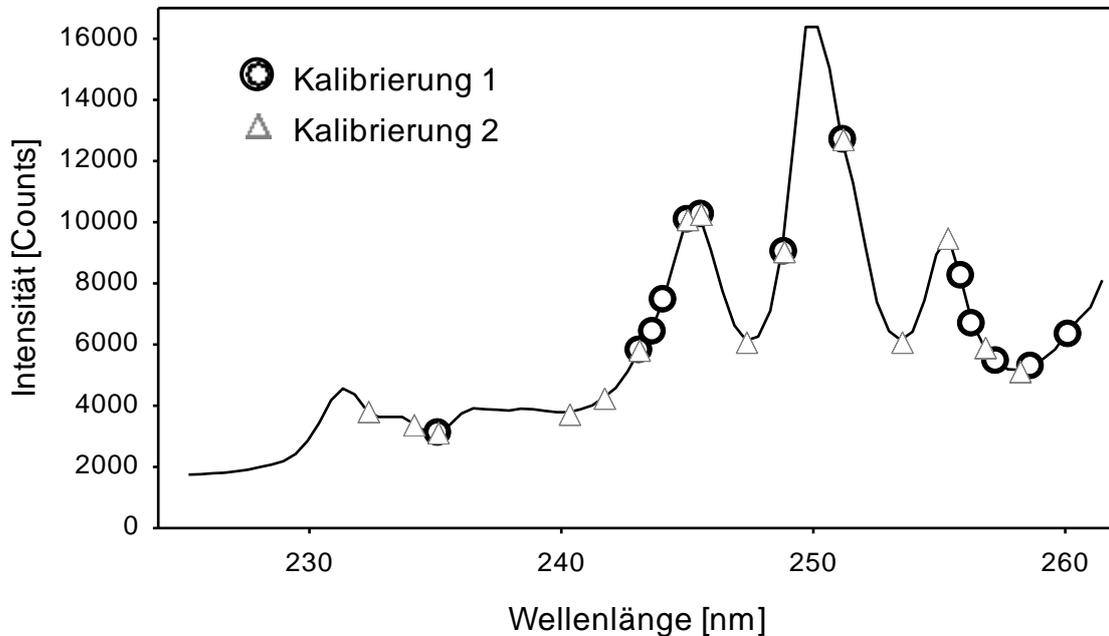


Abbildung 29: Wellenlängen für Kalibrierung 1 und 2 der Feldmessungen im Gewächshausversuch II

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 Darstellung 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 Daten, die während der sechswöchigen Messperiode mit dem NITROM erhoben wurden, sind in Abbildung 30 dargestellt ($n = 998$).

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 ($p < 0,001$).

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 $\text{kg NO}_3^- \text{-N ha}^{-1}$ dargestellt.

Aufgrund von Messunterbrechungen und Luftblasendurchgängen in der Messzelle kam es gelegentlich zu Datenlücken und falschen Messwerten. In Abbildung 30 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 30 mit einem Pfeil gekennzeichnet ((1) 06.03. 20 kg N ha^{-1} , (2) 19.03. 40 kg N ha^{-1} , (3) 01.04. 50 kg N ha^{-1} , (4) 07.04. 40 kg N ha^{-1}).

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.

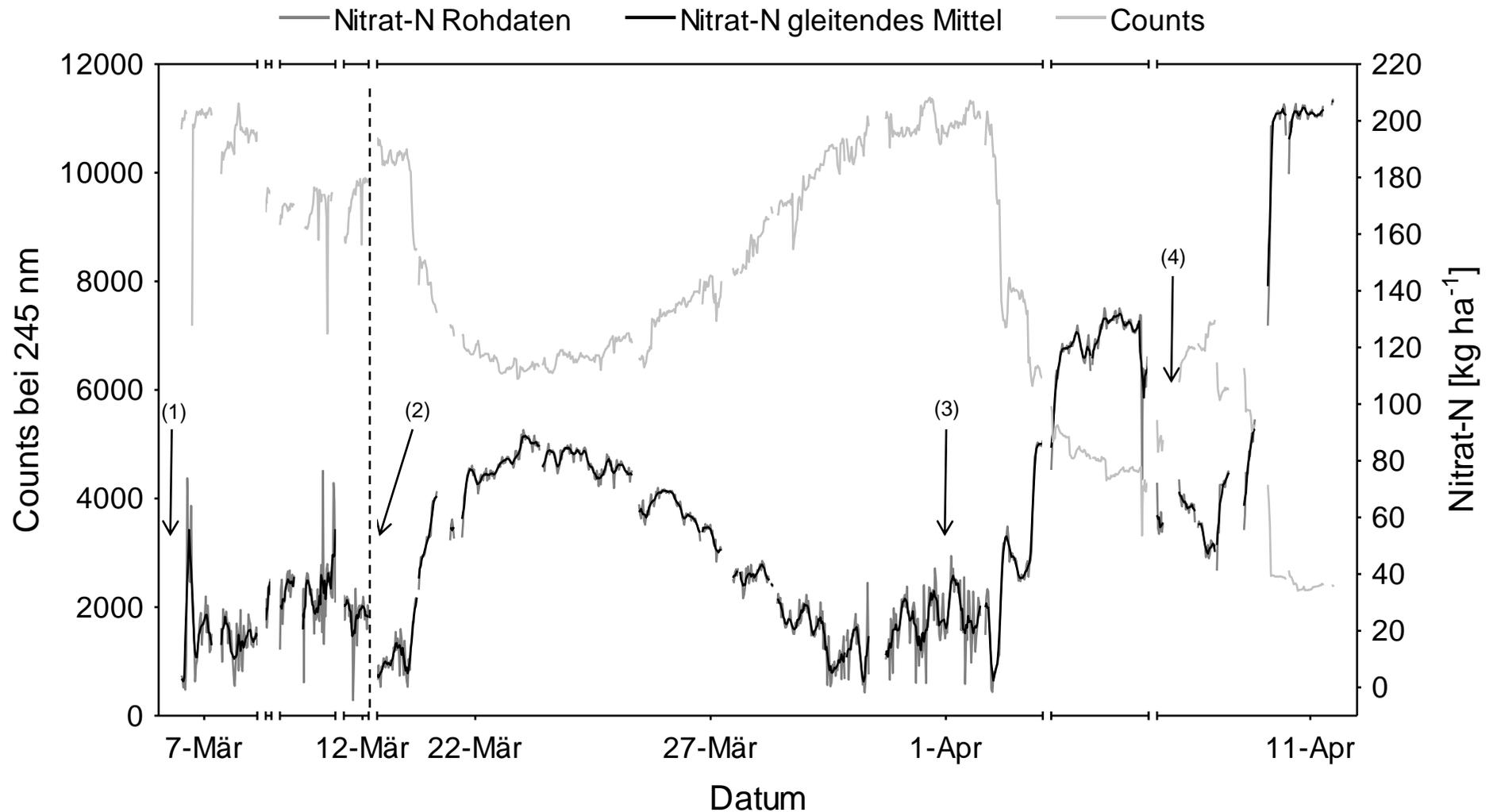


Abbildung 30: NITROM-Messwerte (Counts, linke y-Achse, $n = 998$) und berechneter Nitrat-N-Gehalt in $\text{kg NO}_3^- \text{-N ha}^{-1}$ (Rohdaten und gleitendes Mittel, rechte y-Achse) von Kalibrierung 1 ($n = 172$) und Kalibrierung 2 ($n = 826$). Datenlücken > 9 Stunden sind durch eine x-Achsenunterbrechung gekennzeichnet. Die Pfeile markieren die Düngetermine.

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.

Mit Hilfe 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.

Die Ergebnisse zu der Untersuchung der räumlichen Variabilität bezüglich der Nitratkonzentration in den Befeuchtungszwiebeln der Tröpfchenbewässerung mittels Saugkerzen sind in Abbildung 31 dargestellt ($n = 40$, ein Mittelwert besteht aus zehn

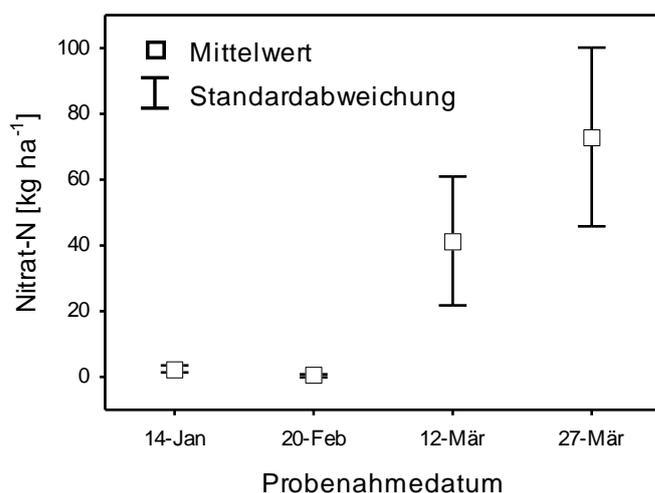


Abbildung 31: Mittelwert und Standardabweichung der 10 Saugkerzen in den zwei gedüngten Beeten zu den vier Probenahmetermine ($n = 40$).

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^{-1} 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 Probenahmetermine (12.03. bzw. 27.03.) steigen die mittleren Nitrat-N-Gehalte auf 41,4 bzw. 82,2 kg ha^{-1} 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 Streuung um den Mittelwert liegt 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 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 m²) benötigt. Für eine Genauigkeit von 20 % würden 6 Saugkerzen benötigt

Die DOC-Konzentrationen der Proben der ersten Probenahme liegen zwischen 8,4 und 16,5 mg L⁻¹ mit einem Mittelwert von 12 mg L⁻¹ und einer Standardabweichung von 2,4.

Die Ergebnisse der Bohrstockbeprobungen zur Überprüfung der Nitrat-N-Gehalte in den gedüngten Beeten sind in Abbildung 32 dargestellt (n = 30, ein Mittelwert besteht aus drei Messwiederholungen) und in Tabelle 4 detailliert aufgeführt.

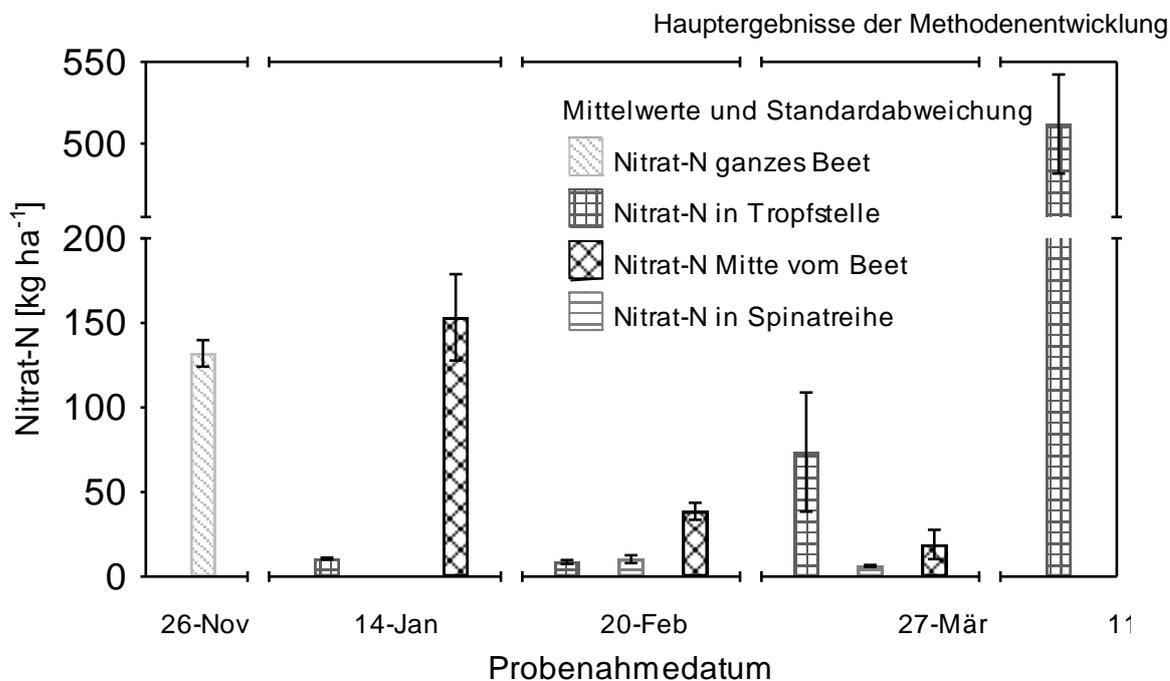


Abbildung 32: Mittelwert und Standardabweichung der Nitrat-N-Ergebnisse aus den Bohrstockbeprobungen der zwei gedüngten Beete zu den fünf Probenahmeterminen ($n = 30$).

Tabelle 4: Mittelwerte und Standardabweichung des Nitrat-N-Gehalts sowie mittlerer Wassergehalt der Bodenproben aus den Bohrstockbeprobungen.

Probenahmebereich	Probenahmedatum	Mittlerer Nitrat-N-Gehalt [kg ha ⁻¹]	Standardabweichung	Mittlerer Wassergehalt [%]
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 33 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⁻¹ um 8,2 und 8,3 kg ha⁻¹ höher als die mittleren Nitrat-N-Gehalte der Saugkerzenproben (2,5 und 0,3 kg ha⁻¹). Der Unterschied ist höchst signifikant ($p = 0,00017$, jeweils). Am dritten

Probenahmetermin zeigen die Saugkerzenproben mit $82,2 \text{ kg NO}_3^- \text{-N ha}^{-1}$ einen mit $8,6 \text{ kg NO}_3^- \text{-N ha}^{-1}$ nicht signifikant höheren Wert ($p = 0,85$) als das Ergebnis der Bohrstockbeprobung ($73,7 \text{ kg NO}_3^- \text{-N ha}^{-1}$).

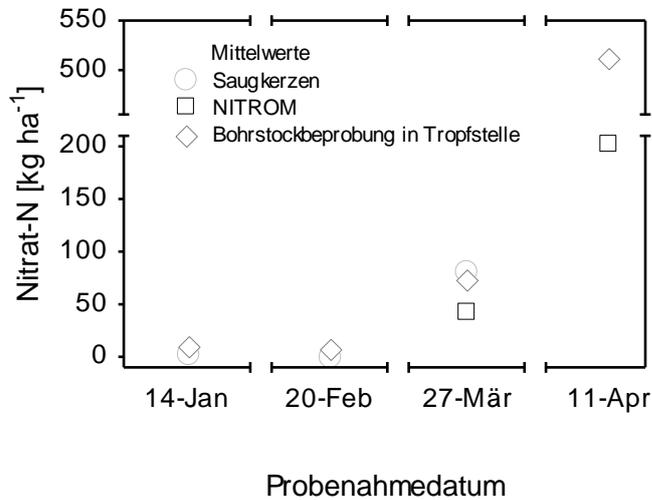


Abbildung 33: Vergleich der mittleren Nitrat-N-Gehalte in den Tropfstellen mit den jeweils gemittelten Ergebnissen der Saugkerzenproben und der NITROM-Messwerte.

Die NITROM-Messwerte am dritten Probenahmetermin sind mit $42,5 \text{ kg NO}_3^- \text{-N ha}^{-1}$ deutlich niedriger als die Vergleichswerte der Saugkerzenproben ($82,2 \text{ kg NO}_3^- \text{-N ha}^{-1}$, höchst signifikant mit $p = 0,0002$) und der Bohrstockbeprobung ($73,7 \text{ kg NO}_3^- \text{-N ha}^{-1}$, nicht signifikant mit $p = 0,12$). Auch am vierten Probenahmetermin sind die NITROM-Messwerte mit $203,4 \text{ kg NO}_3^- \text{-N ha}^{-1}$ deutlich niedriger als der Vergleichswert der Bohrstockbeprobungen ($512 \text{ kg NO}_3^- \text{-N ha}^{-1}$, höchst signifikant mit $p = 0,00016$).

Die Mittelwerte und Signifikanzen sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Mittlere Nitrat-N-Gehalte (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.

Probenahmedatum	Beprobungsart		
	Bohrstock	Saugkerze	NITROM
Nitrat-N [kg ha^{-1}]			
14.01.	10,7 ^a	2,5 ^b	
20.02.	8,7 ^a	0,3 ^b	
27.03.	73,7 ^a	82,2 ^a	42,5 ^b
11.04.	512 ^a		203,4 ^b

4.7 Gewächshausversuch III: Das NITROM in einem Paprikaversuch

In einem dritten Gewächshausversuch konnte das NITROM, wie es in Kapitel 4.6 beschrieben und verwendet wurde, 5 Monate lang in einem Paprika-Sortenversuch der Versuchsstation für Gartenbau der Universität Hohenheim nochmals getestet werden. Es wurden weitere Verfeinerungen und Anpassungen der Messtechnik sowie der Steuerungssoftware vorgenommen, was die erste Hälfte der Versuchszeit beanspruchte. Danach konnten mit dem NITROM während der restlichen Versuchszeit von 10 Wochen plausible Daten erhoben werden. Drei von elf Beeten wurden nach den NITROM-Messwerten gedüngt, die restlichen acht nach der herkömmlichen N_{\min} -Methode. Die NITROM-Messungen fanden im Stundentakt statt. Insgesamt wurden 1374 verwertbare Datenpunkte erhoben, aus denen die aktuelle Nitratkonzentration berechnet werden konnte. Die in mg L^{-1} berechnete Nitratkonzentration wurde anhand eines Wassergehalts von 40 % und einer Tiefe des Hauptwurzelraums von 30 cm in die praxisrelevante Einheit kg N ha^{-1} umgerechnet. Abbildung 34 zeigt den Verlauf dieser umgerechneten Nitratkurve. Die Düngung am 27.08. von 20 kg N ha^{-1} konnte in den darauf folgenden Tagen mit dem NITROM detektiert werden und auch die N_{\min} -Probe vom 02.09. zeigt mit $27,8 \text{ kg N ha}^{-1}$ einen plausiblen Wert. Der nachfolgende Anstieg der NITROM-Nitratkurve auf knapp 60 kg N ha^{-1} lässt sich u.a. mit Priming-Effekten, ausgelöst durch die Düngung, erklären.

Da die Bodenlösung aus diesem Boden durch die Torfballen der Paprikastecklinge stark beeinflusst wurde und infolgedessen einen hohen DOC-Gehalt aufwies, ist der Verlauf der Kurve deutlich zackiger, als es bei dem vorherigen Versuch in der Spinatkultur der Fall war. Dazu kommt, dass DOC aus Torfsubstraten aufgrund seiner Struktur die spektralphotometrische Messung mehr negativ beeinflusst, als es bei Bodenlösung aus mineralischen Böden der Fall ist (siehe Kapitel 4.2).

Die letzten 9 Wochen des Versuchs musste nicht mehr gedüngt werden, da die Paprikapflanzen ausreichend mit Stickstoff versorgt waren. Dies konnte über die NITROM-Messkurve, aber auch anhand der Paprikapflanzen selbst festgestellt werden, welche keinerlei Mangelerscheinungen aufwiesen.

Nitrat-Online Messung mit NITROM in Paprika -stündliche Messung-

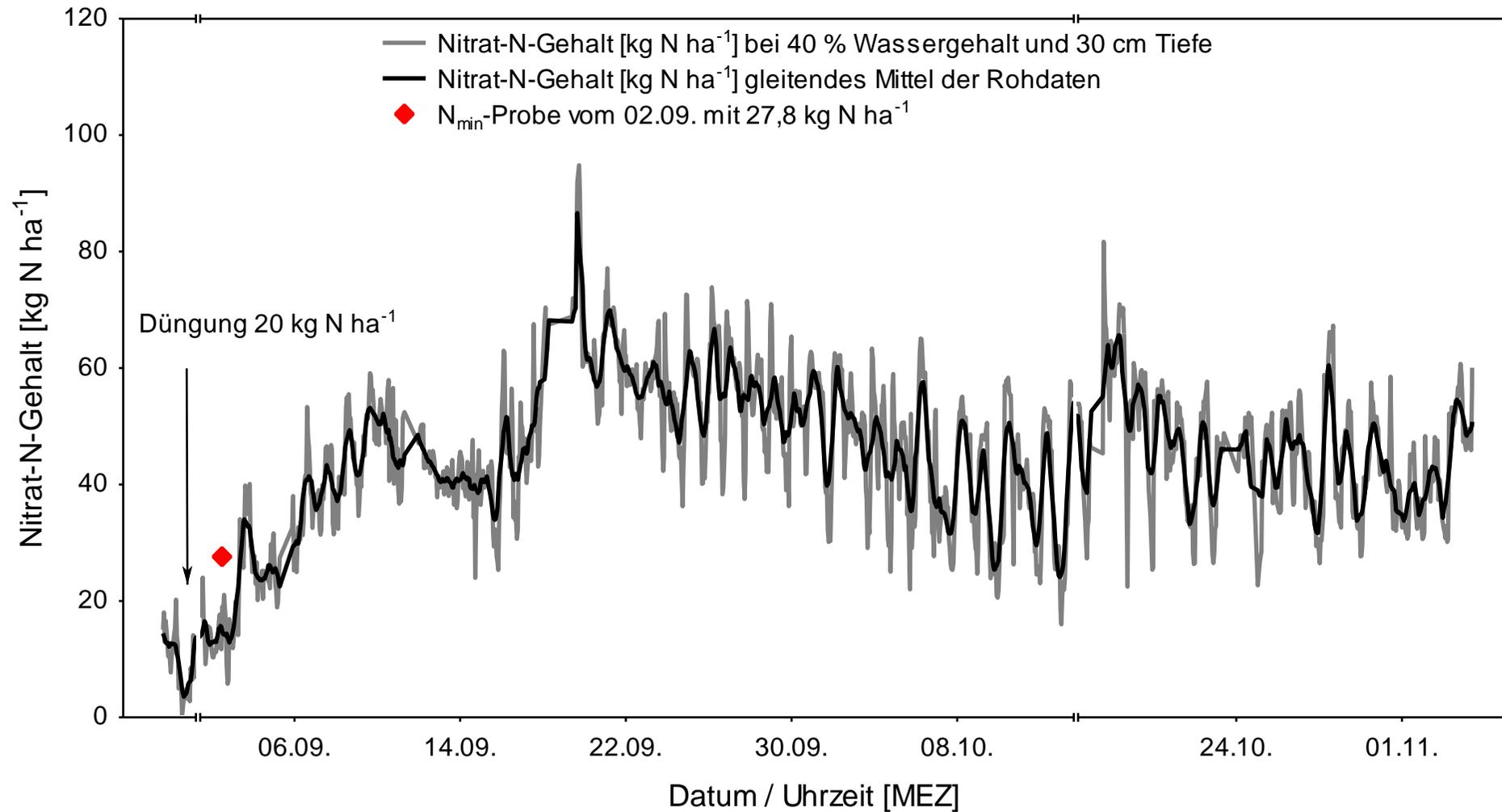


Abbildung 34: Aus NITROM-Messwerten berechneter Nitrat-N-Gehalt in $\text{kg NO}_3^- \text{N ha}^{-1}$ der Nitrat-Online-Messung in Paprika (Rohdaten und gleitendes Mittel, $n = 1374$, jeweils). Datenlücken > 9 Stunden sind durch eine x-Achsenunterbrechung gekennzeichnet. Der Pfeil markiert den letzten Düngetermin.

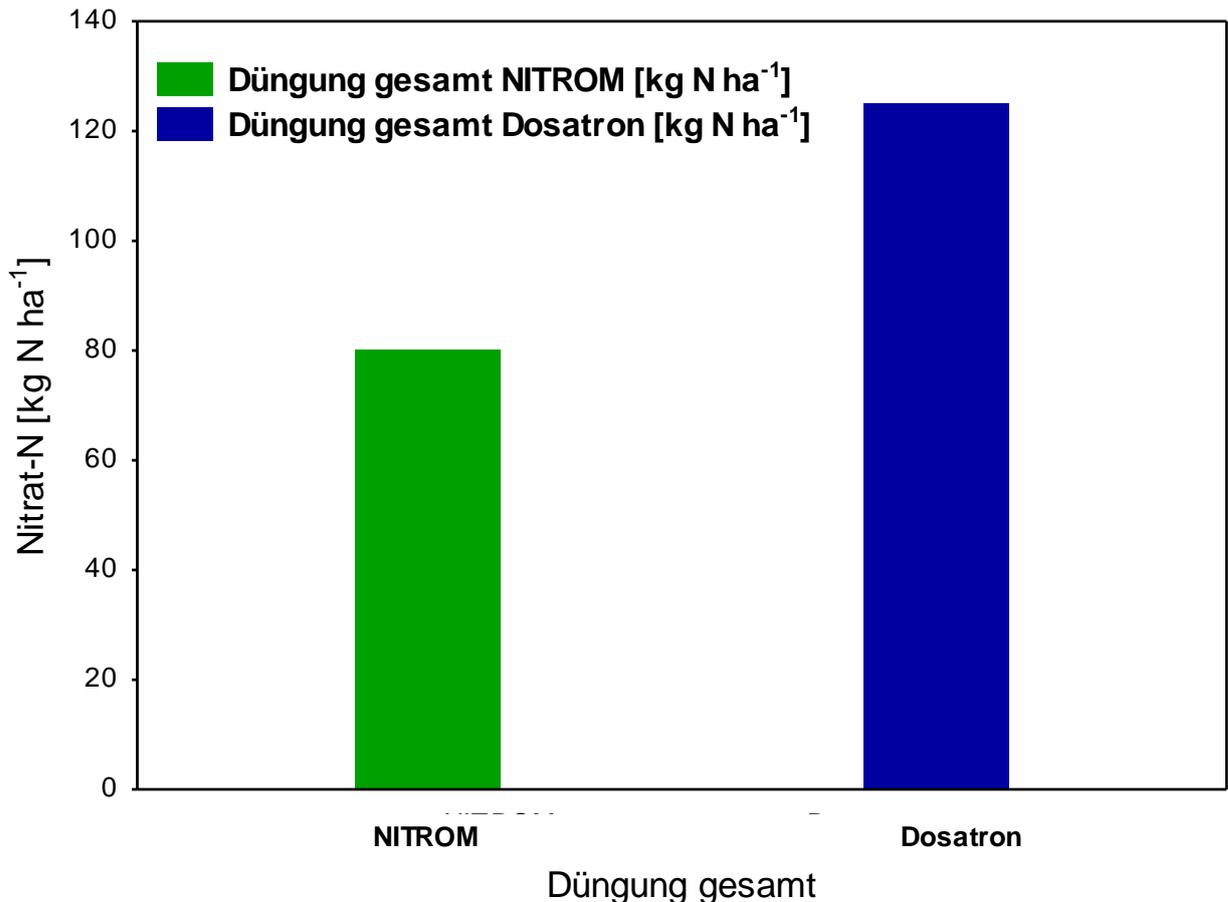


Abbildung 35: Vergleich der gesamten Düngung der Paprikakultur über den gesamten Versuchszeitraum: NITROM vs. N_{min} -Methode (Dosatron).

Im Vergleich zu der herkömmlichen Düngung mit einem Dosatron nach der N_{min} -Methode, konnten mit dem NITROM letztendlich 30 % N-Dünger eingespart werden (Abbildung 35).

Die N_{min} -Werte der einzelnen N_{min} -Beprobungen liegen bei den nach NITROM-Messwerten gedüngten Beeten tendenziell niedriger als die Werte der Beete, die mit dem Dosatron nach der N_{min} -Methode gedüngt wurden (Abbildung 36). Im Mittel weisen die NITROM-Beete mit $22,5 \text{ kg N ha}^{-1}$ 4 kg N ha^{-1} weniger auf, als die Beete der N_{min} -Methode mit $26,5 \text{ kg N ha}^{-1}$.

Die erste Probe vom 05.05. ist der Startwert vor dem Versuch.

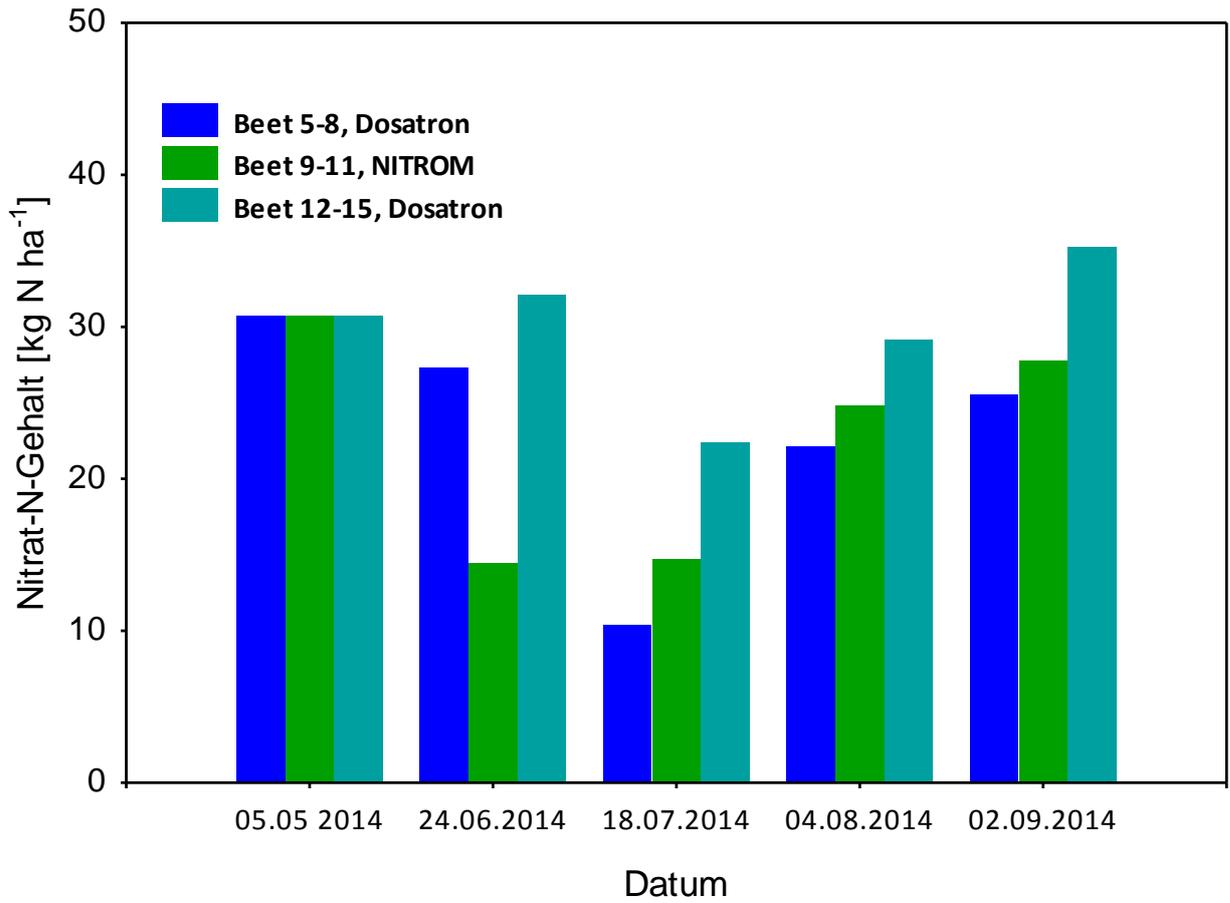


Abbildung 36: Vergleich N_{min} -Werte NITROM vs. N_{min} -Methode (Dosatron)

5 Zusammenfassende Diskussion und Schlussfolgerungen

Mit der in diesem Projekt entwickelten Methode (NITROM) konnte, in aufeinander aufbauenden Experimenten, die fortlaufende *in-situ* online-Bestimmung des aktuell verfügbaren Nitratgehalts in der Bodenlösung und Steuerung eines Fertigationssystems auf Basis von Messdaten und N-Sollwerten erreicht werden.

Die Nitratbestimmung anhand der UV-Absorption des Nitrations konnte dabei 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 Einfache Lineare Regression zur Kalibrierung der Methode konnte deswegen nicht angewandt werden, wie in Mayer (2012) gezeigt wurde und in Kapitel 4.1 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 Validierungen eliminieren.

Der Hauptgrund für die komplexe Interferenz ist die unterschiedliche Absorption von Aromaten und Alkenen, wie in Kapitel 4.3.1 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 4.2 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.

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 kg N ha^{-1} das Signal zuerst auf 50 kg N ha^{-1} stieg, kurz darauf auf 38 kg N ha^{-1} sank, um dann in den folgenden 6 Tagen auf über 130 kg N ha^{-1} anzusteigen (Kapitel 4.6, Abbildung 30). 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 4.6) 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, 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.

Mit der Entwicklung des NITROM steht nun eine Methode zur Verfügung, die in der Düngepraxis 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). 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 mg L^{-1} . N-Gehalte in 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 schwankt und nicht an jedem Punkt gemessen werden kann, ist eine solche 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 konnten 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.

6 Ausblick

6.1 Wissenschaftlich-technischer 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.

In Abbildung 37 ist eine PMR-Kalibrierung auf DOC dargestellt. Die Daten für diese Kalibrierung stammen aus dem Gefäßversuch (Kapitel 4.2) und sind eine Mischung

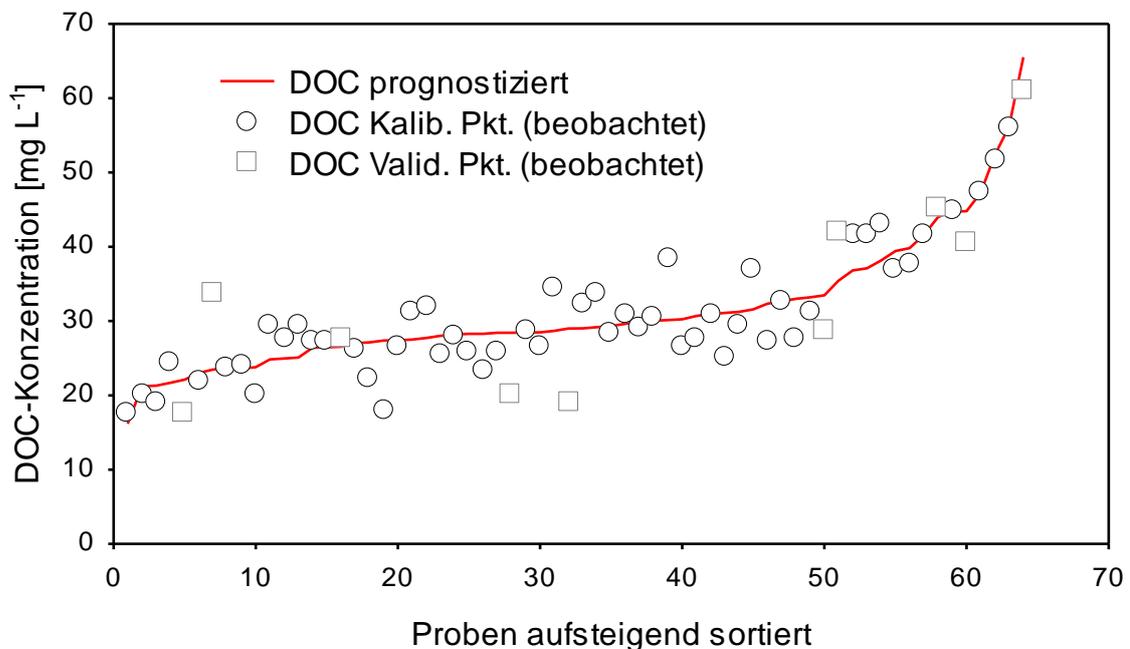


Abbildung 37: DOC-Kalibrierung des NITROM an Daten von FL und SB aus der ersten Phase des Gefäßversuchs (Kapitel 4.2), $n = 64$, davon 54 für die Kalibrierung und 10 für die Validierung.

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 mg L^{-1} .

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.

In einem BMBF-Projekt wurde das NITROM in die Antragstellung mit aufgenommen, um damit über DOC-Messungen gelösten organischen Phosphor bestimmen zu können.

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.

6.2 Ausblick zur Verwertung

Für das NITROM wurde wie geplant ein Gebrauchsmusterschutz beim Deutschen Patent- und Markenamt angemeldet (Aktenzeichen 20 2015 000 747.3).

Das Messgerät zur Bestimmung der Nitratkonzentration in der Bodenlösung eignet sich hervorragend zur Bearbeitung wissenschaftlicher Fragestellungen, z.B. zum N-Kreislauf im Boden. In diesem Zusammenhang bestehen intensive Kontakte zur Firma ecoTech Umwelt-Meßsysteme GmbH in Bonn als möglichem Vertriebspartner. Verschiedene Forschungseinrichtungen und Universitäten haben bereits großes Interesse am Einsatz des NITROM angemeldet, z.B. das Forschungszentrum Jülich und die Universitäten Mainz und Hohenheim.

Zur Vermarktung des Gesamtsystems wurden Kontakte zu den Firmen RAM GmbH Mess- und Regeltechnik (Herrsching) sowie Kresko GmbH Fachhandel für Gartentechnik (Stuttgart) geknüpft.

7 Umweltrelevanz des Projekts

Mit der in diesem Projekt entwickelten Mess- und Steuermethode lässt sich die Nitratkonzentration in der Bodenlösung spektralphotometrisch bestimmen. Die Auswertung der Spektraldaten erfolgt dabei über einen Multiwellenlängenansatz, der potenzielle Störsignale berücksichtigt und während der Berechnung der Nitratkonzentration eliminiert. Grundlage dafür ist eine spezielle Kalibrierung der Methode. Somit kommt diese Messmethode gänzlich ohne chemische Reagenzien aus, welche oft für photometrische Methoden zur Bestimmung von Nitrat benötigt werden.

Die Verknüpfung der Messmethode mit einem automatischen Düngesystem erlaubt die bedarfsgerechte, einer Kultur angepasste Düngung. Vor allem im intensiven Gemüsebau können so hohe Nitratüberschüsse eingedämmt oder vermieden werden. Die Nitratauswaschung ins Grundwasser kann so deutlich reduziert oder vermieden werden sowie angrenzende Oberflächengewässer vor einer N-Eutrophierung geschützt werden. Gleichzeitig wird Dünger eingespart.

Über die Messung von DOC soll es bald auch möglich sein, mit dem NITROM Frachten von gelöstem organischem Phosphor (DOP) zu quantifizieren (ein entsprechendes Projekt befindet sich in der Antragsphase). Die Identifizierung von DOP-Frachten in an landwirtschaftliche Flächen angrenzende Gewässer oder Biotopie ermöglicht es, Maßnahmen zum Schutz dieser Gewässer und Biotopie einzuleiten und durchzuführen.

Mit der Messmethode können Nitrifikations- und Denitrifikationsprozesse nun *in-situ* und in Zukunft auch in Verknüpfung mit DOC als Nährsubstrat zeitlich hoch aufgelöst gemessen werden. Durch diese hohe Zeitauflösung und die Kombination der wesentlichen Zielgrößen Nitrat und DOC können die zu Grunde liegenden Prozesse des N-Zyklus identifiziert werden. Dadurch lassen sich wichtige Ratenkoeffizienten und damit wichtige Informationen zur Prozesskinetik bestimmen. In Kombination mit anderen Messtechniken können in diese Untersuchungen zur Vertiefung des Verständnisses auch Umweltbedingungen wie Temperatur, pH-Wert, Bodenfeuchte usw. einbezogen werden.

8 Literatur

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 NO₃ and NH₄ 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 NO₃- und NH₄-Werte und Aussagegenauigkeit der Messmethoden.) *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 165 (5): 648 – 657.

Blume, H.-P., G. W. Brümmer, et al. (2010). Scheffer / Schachtschabel, Lehrbuch der Bodenkunde (16. Aufl.). Heidelberg, Spektrum, 570.

Cawse, P. A. (1967). "The determination of nitrate in soil solutions by ultraviolet spectrophotometry." *The Analyst* 92 (1094): 311 – 315.

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.

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.

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.

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.

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.

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. and P. Udluft (1991). "The extraction of soil water by the suction-cup method: A review." Journal of Soil Science 42 (1): 83 – 93.

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.

Hartz, T. K. (2004). Drip Irrigation and Soil Fertility Management. Plant & Soil Conference 2004.

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.

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.

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.

Kaiser, K., G. Guggenberger, et al. (1997). "Dissolved organic matter sorption on subsoils and minerals studied by ¹³C-NMR and DRIFT spectroscopy." *European Journal of Soil Science* 48 (2): 301 – 310.

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.

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.

Mayer, S. (2012, unveröffentlicht). „Methodenentwicklung: Direkte spektralphotometrische Quantifizierung von Nitrat in DOC-haltigen Bodenlösungen unterschiedlicher Herkunft“. Masterarbeit, Institut für Kulturpflanzenwissenschaften, Universität Hohenheim

Kontakt: s.mayer@terraquat-gmbh.com, www.terraquat-gmbh.com.

Mayer, S. (2015). „Spektralphotometrische Bestimmung des pflanzenverfügbaren Nitrats in der Bodenlösung : Entwicklung einer in-situ Messmethode zur Optimierung der Fertigation im intensiven Gemüsebau“. Dissertation, Institut für Kulturpflanzenwissenschaften, Universität Hohenheim, 222 S.
Download: <http://opus.uni-hohenheim.de/volltexte/2015/1061/>

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

Von Wirén, N., S. Gazzarrini, et al. (1997). "Regulation of mineral nitrogen uptake in plants." *Plant and Soil* 196 (2): 191 – 199.

Weihermüller, 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.

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.

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.