



Verfahren zur Bestimmung des Nitratstickstoffgehaltes in Böden im Rahmen des Nitrat-Informationsdienstes NID

Der Nitratstickstoffgehalt in Böden kann zum einen aus getrockneten Proben (nach SchALVO) oder direkt aus feldfeuchten Proben (in Anlehnung an die VDLUFA-Methode) bestimmt werden. Die Entscheidung, welches der beiden Verfahren zur Anwendung kommt, ist der Untersuchungsstelle überlassen.

Inhalt

| | |
|---|---|
| 1. Probentransport / Probenlagerung..... | 3 |
| 2. Probenbeschreibung..... | 3 |
| 3. Bestimmung der Rohdichte des trockenen Bodens (ρ_d) | 3 |
| 4. Bestimmung des Nitratstickstoffgehaltes nach SchALVO in getrockneten Böden | 4 |
| 4.1. Probenaufbereitung..... | 4 |
| 4.1.1. Tiefgefrorene Proben | 4 |
| 4.1.2. Feldfrische Proben | 4 |
| 4.1.3. Trocknung der Probe | 4 |
| 4.1.4. Zerkleinern der Probe..... | 4 |
| 4.1.5. Homogenisieren der Probe - Bildung von Analysenprobe und Rückstellmuster | 4 |
| 4.2. Extraktion | 4 |
| 4.2.1. Standardverfahren | 4 |
| 4.2.2. Alternatives Verfahren | 4 |
| 4.3. Filtration..... | 4 |
| 4.3.1. Standardverfahren | 4 |
| 4.3.2. Alternatives Verfahren | 5 |
| 4.4. Nitratbestimmung in der Messlösung..... | 5 |
| 4.4.1. Standardverfahren | 5 |
| 4.4.2. Alternatives Verfahren | 5 |

| | | |
|---------------|---|---|
| 4.5. | Kalibrierung und Messergebnisse | 5 |
| 4.6. | Berechnung des Nitratstickstoffgehaltes im Boden je Bodenschicht | 5 |
| 5. | Bestimmung des Nitratstickstoffgehaltes in feuchten Böden | 6 |
| 5.1. | Probenaufbereitung | 6 |
| 5.1.1. | Tiefgefrorene Proben | 6 |
| 5.1.2. | Feldfrische Proben | 6 |
| 5.1.3. | Entnahme einer Teilprobe für die Bestimmung der Bodenfeuchte | 6 |
| 5.2. | Bestimmung der Bodenfeuchte und der Trockenmasse | 6 |
| 5.3. | Extraktion | 7 |
| 5.4. | Filtration - Bildung von Messlösung und Rückstellmuster | 7 |
| 5.5. | Nitratbestimmung im Filtrat | 7 |
| 5.6. | Kalibrierung und Messergebnisse | 7 |
| 5.7. | Berechnung des Nitratstickstoffgehaltes im Boden je Bodenschicht | 7 |
| 6. | Angabe der Ergebnisse | 8 |
| 7. | Sicherung der Analysenqualität | 8 |

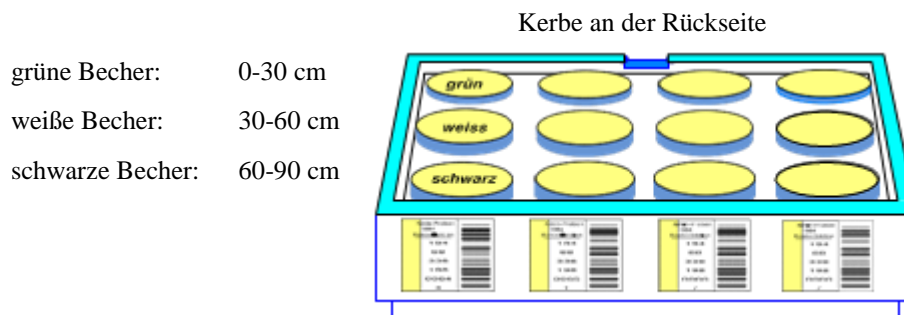
1. Probentransport / Probenlagerung

Bei beiden Methoden werden die Proben in Styroporkisten transportiert, entweder bei kurzen Transportwegen kühl feldfrisch oder bei längerem Transport tiefgefroren. Eine Probenlagerung über 4 °C ist grundsätzlich zu vermeiden. Müssen Proben über längere Zeit (> 12 h) gelagert werden, muss dies tiefgefroren geschehen.

2. Probenbeschreibung

Die feldfrischen oder tiefgefrorenen Proben stehen geordnet nach Standort und Bodenschicht in Bechern, die zur Kühllhaltung in Styroporkisten stehen. Der grüne Becher enthält die Schicht 0-30 cm, der weiße Becher 30-60 cm und der schwarze Becher die Schicht 60-90 cm. Die Becher sind in der Regel halb bis dreiviertel gefüllt. Zu jedem Standort (je 1 bis 3 Schichten) dieser Laborproben gehört ein Probenahmeprotokoll bzw. ein Erhebungsbogen. Hier ist auch vermerkt, wenn die Rohdichte des trockenen Bodens (ρ_d) zu bestimmen ist. Hierzu befindet sich dann rechts neben der dazugehörigen Laborprobe eine besonders gekennzeichnete Probe in der Styroporkiste (siehe hierzu 3.).

Die Probenkiste ist mit maximal vier Standorten bestückt.



3. Bestimmung der Rohdichte des trockenen Bodens (ρ_d)

Zur Bestimmung der Rohdichte des trockenen Bodens (ρ_d) ist das Bodenmaterial von fünf Stechzylindern (je 100 cm³) bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz zu trocknen, die gesamte Bodentrockenmasse (m_t) festzustellen und die Rohdichte ρ_d in g/cm³ nach folgender Gleichung zu berechnen.

$$\rho_d = \frac{m_t}{500} \text{ [g/cm}^3\text{]}$$

Wobei: ρ_d = Rohdichte_{trocken} des Bodens [g/cm³]
 m_t = Bodentrockenmasse [g]

- 4. Bestimmung des Nitratstickstoffgehaltes nach SchALVO in getrockneten Böden**
- 4.1. Probenaufbereitung**
Die Gesamtmenge der Probe ist grundsätzlich umgehend aufzuarbeiten. Ist in Ausnahmen eine Lagerung erforderlich, muss dies tiefgefroren geschehen.
- 4.1.1. Tiefgefrorene Proben**
Tiefgefrorene Proben lässt man solange antauen, bis sie aus dem Becher entnommen werden können und flach in einer Trockenschale ausbreitbar sind. Hier kann gegebenenfalls ein Gummihammer (Achtung: Probenverschleppung vermeiden) zur Hilfe genommen werden.
- 4.1.2. Feldfrische Proben**
Werden Proben feldfrisch angeliefert, sind diese umgehend nach 4.1.3 zu verarbeiten. Ist dies nicht möglich müssen die Proben umgehend tiefgefroren werden. Hierzu ist der Deckel der Styroporkiste zu öffnen, um ein schnelles Gefrieren zu ermöglichen.
- 4.1.3. Trocknung der Probe**
Die Probe (gefroren oder feldfrisch) ist komplett in einen auf 140 °C vorgeheizten Abluft-Trockenschrank zu überführen und bei 105 °C bis zur Trockene zu trocknen.
- 4.1.4. Zerkleinern der Probe**
Die gesamte Probe wird auf einen Siebdurchgang < 2 mm vermahlen. Steine sind hierbei mit zu vermahlen. Feinstaubverluste sind nach Möglichkeit zu vermeiden. Die Zerkleinerungsmaschine ist nach jeder Probe so zu reinigen, dass eine Verschleppung vermieden wird.
- 4.1.5. Homogenisieren der Probe - Bildung von Analysenprobe und Rückstellmuster**
Das gemahlene Material ist anschließend zu homogenisieren und dann eine Teilmenge als Analysenprobe zu entnehmen. Der Rest ist trocken als **Rückstellmuster** eindeutig zuordenbar aufzubewahren und gegebenenfalls zur Verfügung zu stellen.
- 4.2. Extraktion**
- 4.2.1. Standardverfahren**
- 25,0 g getrocknete Probe werden in eine verschließbare Weithals-Kunststoffflasche (300 ml) gegeben.
 - Als Extraktionslösung werden 100 ml einer 0,0125 molaren (mol/l) Calciumchloridlösung zugegeben.
 - Die Suspension wird mit einem Überkopfschüttler 30 min bei ca. 30 U/min geschüttelt.
- 4.2.2. Alternatives Verfahren**
Die Menge der Analysenprobe kann zwischen 25 g und 60 g variiert und mit einer entsprechenden Menge Lösungsmittel extrahiert werden. Andere Schüttel- und Rührvorrichtungen sind einsetzbar. In beiden Fällen ist von der Untersuchungsstelle die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit denen des Standardverfahrens durch Vergleichsuntersuchungen nachzuweisen.
- 4.3. Filtration**
- 4.3.1. Standardverfahren**
Um aus der oben gewonnen Bodensuspension die Messlösung zu gewinnen, wird über nitratfreie Faltenfilter (fein bis mittelporig) filtriert, wobei die ersten 10 ml verworfen werden. Bei der Gewinnung des Filtrates sind gegebenenfalls nötige Verdünnungen und Wiederholungsmessungen zu berücksichtigen.

4.3.2. Alternatives Verfahren

Wird die Messlösung durch Zentrifugieren oder Sedimentieren gewonnen, ist die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit denen des Standardverfahrens durch Vergleichsuntersuchungen zu belegen.

4.4. Nitratbestimmung in der Messlösung

4.4.1. Standardverfahren

Zur Bestimmung von Nitrat in Lösungen wird die photometrische Bestimmung mittels eines kontinuierlichen Durchflussverfahrens (Continuous-Flow Analysis, Flow Injection Analysis, SFA) mit Dialysator und Cd/Cu-Reduktionssäule als Standardverfahren betrachtet. Dies zeigt sich unter anderem in Standardverfahrensanweisungen nach DIN 38 406-E5, VDLUFA-Methode Band I A 6.1.4.1 oder am akkreditierten Labor des Landwirtschaftlichen Technologiezentrums Augustenberg.

4.4.2. Alternatives Verfahren

Andere in der Ergebnisqualität gleichwertige Analysenverfahren sind zulässig, müssen jedoch angegeben werden. Die Gleichwertigkeit muss durch Ringversuche bestätigt worden sein.

4.5. Kalibrierung und Messergebnisse

Nach Standardverfahren erfolgt die Kalibrierung mit Hilfe einer Standardreihe, die durch Vorlage von Nitratlösungen mit definierten Konzentrationen (Standards) erstellt wurde. Sind die Konzentrationen der Standardlösungen auf den Stickstoffgehalt (N) bezogen, liegen die Ergebnisse der Messungen als Massenkonzentration an Nitratstickstoff ($\text{NO}_3\text{-N}$) in den vorliegenden Filtraten (aus 4.3) in mg N/l vor. Eine Umrechnung von Nitrat (NO_3) zu Nitratstickstoff ($\text{NO}_3\text{-N}$) erübrigt sich. Sind die Standardlösungen auf Nitrat bezogen, liegen die Messergebnisse in mg NO_3 /l Filtrat vor. Es muss eine Umrechnung von Nitrat (NO_3) auf Nitratstickstoff ($\text{NO}_3\text{-N}$) erfolgen (Faktor 0,2259). Die Nitratstickstoffkonzentration der Messlösung in mg N/l wird als β_N bezeichnet.

4.6. Berechnung des Nitratstickstoffgehaltes im Boden je Bodenschicht

Die flächenbezogene Menge an Nitratstickstoff (m_N) in der jeweils untersuchten Bodenschicht in kg $\text{NO}_3\text{-N/ha}$ berechnet sich für getrocknete Böden nach folgender Gleichung:

$$m_N = \beta_N \cdot F \cdot d \cdot \rho_d \quad [\text{kg NO}_3 \text{ N/ha}]$$

Wobei:

m_N = Nitratstickstoffgehalt der Bodenschicht [kg $\text{NO}_3\text{-N/ha}$]

β_N = Nitratstickstoffkonzentration in der Messlösung [mg N/l]

F = Faktor für das Ausschüttelverhältnis [ml/g];

F ist der Quotient aus dem Volumen der Extraktionslösung (V_E) in ml und der Bodeneinwaage (m_B) in g ($F = V_E/m_B$);

in der Regel 25 g Boden mit 100 ml Extraktionslösung ($\Rightarrow F = 4$)

d = Mächtigkeit der beprobten Bodenschicht [dm] (meist d = 3 dm).

ρ_d = Rohdichte_{trocken} des Bodens [g/cm³].

Meist $\rho_{d0-3dm} = 1,3 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{d3-6dm} = 1,5 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{d6-9dm} = 1,5 \text{ g/cm}^3$ sofern ρ_d nicht anderweitig bestimmt wurde bzw. im Probenahmeprotokoll anders angegeben ist.

5. Bestimmung des Nitratstickstoffgehaltes in feuchten Böden

5.1. Probenaufbereitung

5.1.1. Tiefgefrorene Proben

Tiefgefrorene Proben lässt man solange antauen, bis sie aus dem Becher entnommen werden können und eine Teilprobe für die Bestimmung der Trockenmasse entnommen werden kann.

5.1.2. Feldfrische Proben

Werden Proben feldfrisch angeliefert, sind diese umgehend zu verarbeiten. Ist dies nicht möglich müssen die Proben sofort tiefgefroren werden. Hierzu ist der Deckel der Styroporkiste zu öffnen um ein schnelles gefrieren zu ermöglichen.

5.1.3. Entnahme einer Teilprobe für die Bestimmung der Bodenfeuchte

Hierzu wird eine Teilprobe von etwa 30 bis 50 g aus dem Transportbecher durch Einstechen eines Bohrstocks mit kleiner Nut im Zentrum der Probe bis zum Probengrund gezogen. Die gesamte restliche Probe ist für die Extraktion zu verwenden.

Hinweis: In der entsprechenden VDLUFA-Methode (VDLUFA Methodenbuch Band I, A 6.1.4.1) wird von einem homogenen, frischen bzw. tiefgefrorenen Probenmaterial ausgegangen und eine Teilmenge der Gesamtprobe für die Extraktion verwendet. **Die NID- und SchALVO-Proben sind in der Regel nicht homogenisiert.** Deshalb muss das gesamte Probenmaterial extrahiert werden.

5.2. Bestimmung der Bodenfeuchte und der Trockenmasse

Die Bodenfeuchte (Wassergehalt) bzw. die Trockenmasse wird durch Differenzwiegung der feuchten und getrockneten Probe bestimmt. Hierzu wird die Probe bei 105 °C im Trockenschrank bis zur Trockene in einem Wägegefäß getrocknet und abkühlen gelassen. Nach VDLUFA (Methodenbuch Band I, A 2.1.1) bezieht sich die Bodenfeuchte von Böden auf den getrockneten Boden und nicht auf den feuchten Boden.

Die Bodenfeuchte ergibt sich aus folgenden Werten und folgender Gleichung:

$$w_W = \frac{m_2 - m_3}{m_3 - m_1} \cdot 100 \text{ [%]}$$

Wobei:

| | | |
|-------|---|--|
| w_W | = | Bodenfeuchte bezogen auf den Trockenboden [%] |
| m_1 | = | Gewicht Wägegefäß leer [g] |
| m_2 | = | Gewicht Wägegefäß mit feuchter Probe [g] |
| m_3 | = | Gewicht Wägegefäß mit trockener Probe [g] |

Die Trockenmasse w_{TM} berechnet sich **aus der, auf den trockenen Boden bezogenen, Bodenfeuchte** nach folgender Formel:

$$w_{TM} = \frac{100}{(100 + w_W)} \cdot 100 \text{ [%]}$$

Wobei:

| | | |
|----------|---|--|
| w_{TM} | = | Trockenmasse [%] |
| w_W | = | Bodenfeuchte bezogen auf den Trockenboden [%] |

Bodenfeuchte und Trockenmasse werden in % mit einer Nachkommastelle angegeben.

5.3. Extraktion

- Das gesamte, nach Entnahme der Teilmenge für die Trockenmassebestimmung zurückbleibende Material wird in eine Weithals-Kunststoffflasche (ca. 2 l) gegeben und seine Masse bestimmt.
- Als Extraktionslösung wird die doppelte Menge an Volumen in ml des Zahlenwertes der Masse der Probe in g einer 0,0125 molaren (mol/l) Calciumchloridlösung zugegeben. Die Genauigkeit der Masse bzw. des Volumens soll mindesten 1 %_{relativ} sein.
- Die Suspension wird mit einem Überkopfschüttler 30 min bei ca. 30 U/min geschüttelt. Die Schüttelzeit wird gegebenenfalls verlängert, wenn die Bodenaggregate noch nicht vollständig zerfallen sind.
Alternativ kann die Bodensuspension mit einem Rührgerät so gerührt werden, dass eine gleich intensive Durchmischung von Probe und Extraktionsmittel erfolgt.

5.4. Filtration - Bildung von Messlösung und Rückstellmuster

- Um aus der oben gewonnen Bodensuspension die Messlösung zu gewinnen, wird über nitratfreie Faltenfilter (fein bis mittelporig) filtriert, wobei die ersten 10 ml verworfen werden. Bei der Gewinnung des Filtrates sind gegebenenfalls nötige Verdünnungen und Wiederholungsmessungen zu berücksichtigen.
- Des Weiteren muss ausreichend Filtrat (min. 30 ml) als Rückstellprobe aufgehoben werden. Die Rückstellprobe ist eindeutig zuordenbar aufzubewahren. Um deren Stabilität zu garantieren muss die Lösung bei mindestens – 18 °C tiefgefroren und luftdicht verschlossen werden. Alternativ kann der Rückstellprobe zur Konservierung konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt werden (etwa 0,5 %_{voll} der Rückstellprobe) und die Lösungen luftdicht verschlossen, kühl und dunkel aufbewahrt werden. Hierbei ist zu beachten, dass vor einer erneuten Messung, je nach verwendeter Analysetechnik, der pH-Wert eingestellt werden muss.

5.5. Nitratbestimmung im Filtrat

Die Nitratbestimmung erfolgt analog 4.4.

5.6. Kalibrierung und Messergebnisse

Die Kalibrierung erfolgt analog 4.5.

5.7. Berechnung des Nitratstickstoffgehaltes im Boden je Bodenschicht

Die flächenbezogene Menge an Nitratstickstoff (m_N) in der jeweils untersuchten Bodenschicht in kg NO₃-N/ha berechnet sich, für feuchte Böden, nach folgender Gleichung:

$$m_N = \beta_N \cdot \frac{V_E + m_B \cdot \frac{w_W}{100}}{m_B \cdot \frac{w_{TM}}{100}} \cdot d \cdot \rho_d \quad [kg \text{ NO}_3 \text{ N/ha}]$$

Wobei:

m_N = Nitratstickstoffgehalt der Bodenschicht [kg NO₃-N/ha]

β_N = Nitratstickstoffkonzentration in der Messlösung [mg N/l]

V_E = Volumen der Extraktionslösung [ml]

m_B = Feuchtmasse der Bodenprobe [g]

w_W = Wassergehalt der Probe nach 5.2 [%]

w_{TM} = Trockenmasseanteil der Probe nach 5.2 [%]

d = Mächtigkeit der beprobten Bodenschicht [dm] (meist $d = 3$ dm).

ρ_d = Rohdichte_{trocken} des Bodens [g/cm³].

Meist $\rho_{d0-3dm} = 1,3 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{d3-6dm} = 1,5 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{d6-9dm} = 1,5 \text{ g/cm}^3$ sofern ρ_d nicht anderweitig bestimmt wurde bzw. im Probenahmeprotokoll anders angegeben ist.

6. **Angabe der Ergebnisse**

Die berechneten Nitratstickstoffgehalte der jeweiligen Bodenschicht werden in kg NO₃-N/ha ohne Nachkommastelle angegeben.

7. **Sicherung der Analysenqualität**

Um eine interne Laborkontrolle zu realisieren sind von der Untersuchungsstelle zu Beginn der Untersuchungsperiode zwei lufttrockene, homogene Standard-Vergleichsböden mit einem Nitratstickstoffgehalt von etwa 25 bzw. 70 kg/ha in ausreichender Menge bereit zu halten, und täglich ein- bis zweimal zu untersuchen. Bei einem größeren Probendurchsatz sind die beiden Standardböden nach jeweils 100 Proben mit zu messen. Die Untersuchungsergebnisse sind fortlaufend in einer Kontrollkarte zu dokumentieren und bei Anforderung durch den Auftraggeber zur Einsicht vorzulegen.

IMPRESSUM

Herausgeber:

Landwirtschaftliches Technologiezentrum
Augustenberg (LTZ)
Neßlerstr. 25
76227 Karlsruhe

Bearbeitung und Redaktion:

LTZ Augustenberg
Dr. Ralf Käsmarker

Referat 22: Anorganische Analytik

Tel.: 0721 / 9468-0
Fax: 0721 / 9468-209
eMail: poststelle@ltz.bwl.de
Internet: www.ltz-augustenberg.de

Stand: April 2018