

Fließ-Injektions-Analyse von Stickstoff und Phosphor in Bodenproben

Einleitung

Die landwirtschaftliche Universität in Posen ist eine von mehreren Universitäten in Polen, die sich auf die Ausbildung und Forschung in Bereichen der Land- und Forstwirtschaft und der Tierzucht konzentriert. Sie wurde im Jahre 1870 von August Cieszkowski, einem bekannten Förderer der Wissenschaft, gegründet. Nach der Unabhängigkeit Polens im Jahr 1919 wurde sie zum Fachbereich für Land- und Forstwirtschaft der Universität Posen. Die dynamische Entwicklung in diesem Fachbereich führte dazu, dass 1951 eine unabhängige Institution unter dem Namen August Cieszkowski Agricultural University (ACAU) gebildet wurde.

Die ACAU setzt sich aus den Fakultäten für Landwirtschaft, Forstwirtschaft, Tierzucht, Holzverarbeitung, Bodensanierung und Umwelttechnologie zusammen. Die Universität hat etwa 10.000 - 11.000 Studenten und hält eine Spitzenposition bei der Forschung in den Bereichen Land- und Forstwirtschaft sowie der Lebensmittelwissenschaft. Die bedeutendste Fakultät für Landwirtschaft bietet nicht nur Kurse auf dem Gebiet der Landwirtschaft an, sondern auch in Bereichen wie Biotechnologie, Betriebswirtschaft und Umweltschutz. Die Fakultät hat mehrere unabhängige Forschungseinrichtungen, unter anderem den Fachbereich landwirtschaftliche Chemie (Department of Agricultural Chemistry - DAC) unter Prof. Witold Grzebisz. Das DAC ist seit 2004 mit einem FIAsTM 5000 Fließ-Injektions-System von FOSS ausgestattet.

Forschungsbereiche

Das DAC beschäftigt sich hauptsächlich mit den Nährstoffanforderungen verschiedener Feldfrüchte. Es nimmt zudem ausgiebig an der Lehre und der Forschung auf dem Gebiet des Umweltschutzes teil. Gegenwärtig laufen folgende Projekte:

- Optimierung der Düngung von Feldfrüchten (hauptsächlich Zuckerrüben, Raps, Weizen und Braugerste)
- Nährstoffe und deren Umwandlung im Boden
- Einfluss von Schwefel auf Böden und Feldfrüchte
- Nährstoffgleichgewichte in landwirtschaft-

lich genutzten und in naturbelassenen Gebieten

- Umwandlung von Schwermetallen in Böden und Pflanzen, deren Phytotoxizität und Wege des Abbaus
- Erfassung von umweltgefährdeten Zonen

Stickstoff ist der wichtigste Nährstoff für Feldfrüchte und bestimmt deren Ausbeute und Qualität. Er kommt in Böden in organisch gebundener Form (90-95%) und in mineralischer Form (1-5%) vor. Pflanzen nehmen hauptsächlich Stickstoff in Form von Nitrat (NO_3) oder als Ammonium-Ionen (NH_4) auf. Der Gehalt und die Verteilung dieser beiden Stickstofffraktionen zeigt erhebliche Schwankungen und hängt von einer Vielzahl von Faktoren ab (Bodenart, pH-Wert, Temperatur, Regen/Bewässerungsbedingungen, Kulturwechsel etc.). Für eine optimale Stickstoffdüngung ist die Kenntnis des mineralisch gebundenen Stickstoffs im Boden unabkömmlich.

Hinzu kommt, dass eine optimale Stickstoffdüngung auch mögliche Umweltbelastungen begrenzt.

Untersuchungen zur Stickstoffbilanz in der Landwirtschaft schätzen die Stickstoffausnutzung auf nur 20% bei den Produkten, die von landwirtschaftlichen Betrieben verkauft werden, im Verhältnis zu denen, die von auswärts kommen.

Dieses wird hauptsächlich auf den niedrigen Nutzungsgrad bei der Tierhaltung zurückgeführt, während von Pflanzen 60-80% des zugänglichen Stickstoffs genutzt werden können. Die Stickstoffverluste führen zu einer Belastung der Umwelt durch:

- (1) Auswaschung von Nitraten in das Grundwasser und Oberflächengewässer
- (2) Verlust von Ammoniak an die Atmosphäre
- (3) Verlust von Denitrifikationsprodukten (NO , N_2O , N_2) an die Atmosphäre

Eine der bekanntesten Konsequenzen der Umweltbelastungen durch die Landwirtschaft ist die Erhöhung des Nitratgehaltes im Grundwasser und in Oberflächengewässern. In Polen stehen Haushaltsabfälle für den größten Teil der Stickstoffbelastung von Oberflächengewässern (ca. 224.000 Tonnen/Jahr oder 55%).

Danach kommt die Landwirtschaft mit 39%.

Die hauptsächlichen Ursachen für diese Belastung sind Lagerstätten für natürliche Düngemittel in landwirtschaftlichen Betrieben (Gülle, Düngehaufen), die punktförmig zu hohen Belastungen führen können und die Anwendung von Düngemitteln auf die landwirtschaftlichen Nutzflächen. Nitratverluste durch Auswaschung sind direkt von den Wetterverhältnissen abhängig. In Polen sickern im Allgemeinen 20-30% des gesamten Niederschlags (500-600 mm) in das Grundwasser oder laufen in Oberflächengewässer ab.

Nach Stickstoff ist Phosphor das zweitwichtigste Element für die Ausbeute und Qualität von Pflanzen. Phosphorüberschüsse führen zu einer negativen Beeinflussung der Umwelt, z.B. der Eutrophierung von Oberflächen- und Küstengewässern. Ost- und Nordsee enthalten eine der höchsten Konzentrationen an Phosphor. Allein die Ostsee wird jährlich mit etwa 13.000 Tonnen Phosphor von polnischem Gebiet gespeist. Die Landwirtschaft steht für etwa 50% dieses Beitrages und ist damit die wichtigste Quelle für die Phosphorbelastung der Umwelt.

Methoden

Diese Forschungsprojekte benötigen für ihre Umsetzung leistungsfähige analytische Methoden mit angemessener Genauigkeit und Wiederholbarkeit, die einen hohen Probenumsatz erlauben. Wegen des hohen Probenumsatzes ist gerade im Frühjahr ein hoher Probenumsatz von ausschlaggebender Bedeutung, zumal eine sofortige Bestimmung der Stickstofffraktionen wegen der intensiven Bodenbearbeitung und der sich schnell ändernden Wachstumsbedingungen notwendig ist. Die Kontrolle der landwirtschaftlichen Produktion und der Auswaschung von Nährsalzen erfordern eine schnelle und zuverlässige Analytik. Bevor wir das FIAs 5000 hatten, haben wir bei der DAC die mineralischen Stickstoffverbindungen hauptsächlich mit Hilfe der Dampfdestillation mit MgO durchgeführt. Für die Reduktion von NO_3 wurde die Devardalegierung verwendet. Das destillierte Ammoniak wurde in 2 - 4% Borsäure aufgefangen und anschließend mit einer Mineralsäure gegen Methylrot/Bromkresolgrün Indikatoren titriert. Die



Nachweisgrenze hängt vom Verhältnis Boden/Extraktionslösung und der Konzentration der zur Titration verwendeten Mineralsäure ab. Theoretisch liegt die Nachweisgrenze bei 0,79 bzw. 0,32 kg N/ha (B/E Verhältnis 1:5 und mit 0,0025 bzw. 0,0010 M H₂SO₄ für die Titration; Auflösung der Bürette: 0,050 cm³). Typische Wiederholbarkeiten werden in der Tabelle 1 angegeben.

Im Vergleich zur Destillationsmethode zeigt die FIA-Methode eine bessere Wiederholbarkeit und eine geringere Standardabweichung (Tabelle 1). Die größten Vorteile des FIAstar 5000 Systems liegen jedoch in dem geringeren Arbeitsaufwand bei wesentlich höheren Probendurchsätzen und dem geringeren Verbrauch an chemischen Reagenzien. Die wirtschaftlichen Aspekte sind in der Tabelle 2 zusammengefasst.

Heute werden die mineralischen Stickstoffverbindungen (NO₃-N, NH₄-N) und Phosphor (PO₄-P) bei uns mit dem FIAstar 5000 System der Firma FOSS bestimmt. Der standardmäßige Ablauf einer Analyse besteht aus den folgenden Schritten:

- (1) Einsammlung von Proben aus verschiedenen Schichten, z.B. 0 - 30, 31 - 60 cm
- (2) Bestimmung des Feuchtegehaltes und der Bodenbeschaffenheit (bei großen Probenmengen verwenden wir eine organoleptische Methode)
- (3) Extraktion der Nährstoffe (nach Houba et al. 1986: 0,010 M CaCl₂, Verhältnis* Boden/Extraktionslösung = 1:10, Extraktionszeit 2 h)
- (4) Filtration (Filter von verschiedenen Herstellern; das Filtrat muss klar sein)
- (5) Photometrische Bestimmung von NO₃-N,

- NH₄-N und PO₄-P mit dem FIAstar 5000
 (6) Wann immer möglich: Gleichzeitige Bestimmung von K, Mg und Na mit Hilfe der AAS.

In den Applikationshinweisen (Application Notes) des FIAstar 5000 wird die Verwendung von 2 M KCl für die Extraktion von Nitrat und Ammonium in Bodenproben empfohlen. Für uns erwies sich jedoch eine 0,010 M CaCl₂ Lösung als wesentlich effizienter, zumal auch P, K, Mg und pH simultan im gleichen Extrakt bestimmt werden können, was zu einer substantiellen Reduktion des Arbeitsaufwandes und der Anwendung von Reagenzien führt. Wir verwenden eine 40 µl Einspritzschleife für die Bestimmung von NH₄-N und NO₃-N

Weiter auf Seite 22

Bodenprobe	Destillationsmethode				FIAstar™ 5000			
	N-NH ₄		N-NO ₃		N-NH ₄		N-NO ₃	
	kg/ha	SD ^A	kg/ha	SD ^A	kg/ha	SD ^A	kg/ha	SD ^A
1	5,54	0,71	25,20	7,13	6,24	0,34	24,40	1,13
2	3,02	0,00	9,83	1,07	3,15	0,08	9,49	0,59
3	2,22	1,43	11,09	1,43	2,51	0,08	5,60	1,13
4	3,33	0,43	8,37	1,00	3,41	0,08	9,95	0,07
5	1,76	1,07	13,86	2,49	2,75	0,07	14,35	0,07
6	2,02	0,29	22,78	1,43	2,45	0,07	19,00	0,42
7	0,91	0,14	14,01	0,14	0,95	0,07	9,70	0,85
8	23,63	2,23	204,75	22,27	22,73	0,89	186,41	0,80
9	14,18	2,23	110,25	22,27	17,42	1,40	94,70	0,29
10	22,05	4,45	55,13	11,14	27,56	2,26	63,63	0,83
Mittel	7,86	1,30	47,53	7,04	8,91	0,53	43,72	0,62

Tabelle 1: Methodenvergleich anhand des Stickstoffgehaltes (N_{min}) im Frühjahr (Bodenschicht 0-30 cm)

^A – Wiederholbarkeit für n = 2 (FIAstar™: Keine 2-fache Injektion desselben Extraktes sondern zufällige Verteilung von separaten Extrakten auf dem Probenteller)
 Extraktion mit 0,010 M CaCl₂; Verhältnis Boden/Extraktionslösung = 1:10. Korrelationskoeffizienten zwischen den beiden Methoden: 0,971 für N-NH₄ und 0,991 für N-NO₃.

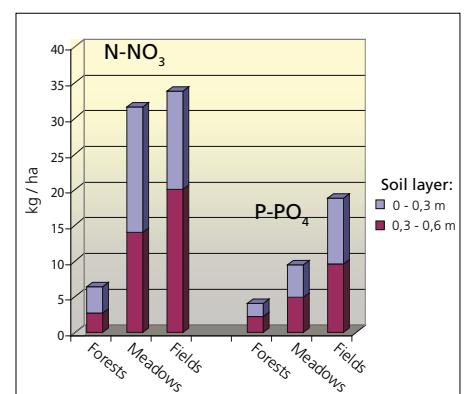


Abb. 2: Nitrat- und Phosphat-Gehalte in Böden von verschiedenen Ökosystemen (Wasserscheide des Flusses Wyskocz in der Nähe von Posen, Mai 2005).

Methode	Stickstoff-Verbindung	Wichtigster Kostenfaktor	Reagenz-kosten ¹ (g/100 Proben)	Analysen-Kosten für 100 Proben ¹ (PLN)	Analysenzeit für 100 Proben ¹ (min)
Destillation	N-NH ₄	Magnesiumoxid Borsäure Ethanol	20,0 20,0 5,0	38,40	500
	N-NO ₃	Devardalegierung Borsäure Ethanol	10,0 20,0 5,0	42,40	500
	Totals	-----		80,80	1 000
FIAstar™ 5000	N-NH ₄	Indikator Natriumhydroxid Calciumchlorid	0,021 1,033 3,189	3,35	107
	N-NO ₃	N-(1-Naphtyl) Ethylen-Diamin Dichlorid Sulfanilamid Ammoniumchlorid Calciumchlorid	0,114 0,643 5,889 3,091	4,04 (18,04) ²	126
	Totals	-----		7,39	233 (260-270) ³

Tabelle 2: Vergleich des Kosten- und Zeitaufwandes bei der Bestimmung des mineralischen Stickstoffgehaltes in Bodenproben (Destillation vs. FIAstar 5000)

¹ Für FIA mit nur 1 Injektion pro Probe

² Einschließlich der Kosten für den Austausch von Cadmiumsäulen

³ Einschließlich des Austausches von Methodenkassetten und Kalibrierungszeit

Fortsetzung von Seite 21

(Messbereich 0,1-5 mg/dm³). Für P verwenden wir häufig eine 400 µl Schlaufe, insbesondere wenn ungedüngte Böden analysiert werden (Messbereich 0,005 - 1,0 mg/dm³).

Ergebnisse

In weniger als einem Jahr haben wir mit dem FIAstar 5000 ca 14.600 Bodenproben auf

Ammonium und Nitrat analysiert. Allein im Frühjahr wurden 4.500 Proben innerhalb von 6 Wochen untersucht. Die Ergebnisse stellen die Basis für Düngeempfehlungen auf der Basis des Nährstoffhaushaltes, der gegebenen Bodenart und der gewählten Bodenfrucht dar. Seit dem Mai 2004 haben wir das Tal zweier kleinerer Flüsse in einem Gebiet mit intensi-



Abb. 1: Dr Barłóg bei der Bedienung des FIAstar™ 5000

vem landwirtschaftlichen Anbau untersucht. Die eingesammelten Proben wurden auf PO₄-P als auch auf die Stickstoffparameter untersucht. Vorläufige Ergebnisse bestätigen die Bedeutung von landwirtschaftlicher Produktion auf das Entweichen dieser Nährsalze in die Umwelt. Typische NO₃ und PO₄-Gehalte von Böden mit verschiedener Anwendung sind in Abb. 2 dargestellt.

Unser FIAstar 5000 System wurde gelegentlich auch für die Untersuchung des Stickstoffgehaltes von Pflanzen sowie von Oberflächengewässern eingesetzt. Wir haben unter anderem den Einfluss der Düngung auf die Qualität von Kartoffeln untersucht (Nitratgehalt in frischen Knollen) und den Einfluss der Nährsalzzugabe bei Zuckerrübenpflanzen (Nitratgehalt in den Stängeln zwischen dem 5-ten und 7-ten Blatt). In beiden Fällen wurde Nitrat in einem 2%igen Essigsäureextrakt bestimmt.

Schlussbemerkungen

Wir verwenden gegenwärtig nur ein einziges FIAstar 5000 Modul. Dadurch wird ein häufiger Wechsel der Methodenkassetten notwendig, je nach den Ionen, die bestimmt werden. Trotzdem ist das FIAstar-System in Bezug auf die Analysenzeit und den Probendurchsatz, die Wiederholbarkeit der Ergebnisse und den reduzierten Reagenzverbrauch ohne Zweifel weitaus vorteilhafter als früher verwendete Methoden. Durch Anwendung des FIAstars haben wir eine größere Analysenanzahl als je zuvor durchführen können. Wir haben auch unsere Forschungsbereiche, insbesondere in Hinsicht auf Umweltschutz, ausdehnen können. Der Kauf eines weiteren FIAstar 5000 Moduls ist geplant. Dadurch können wir weitere Parameter, vor allem Bor, untersuchen.

von Dr Przemysław Barłóg, Abteilung Agricultural Chemistry, August Cieskowski Agricultural University, Poznań