

**Lysimeterstudien zu Abbau, Verlagerung
und Pflanzenverfügbarkeit von
¹⁴C/¹⁵N-markiertem Ethylendiharnstoff und Acetyldiharnstoff
(Langzeitdünger)
in einer schwach pseudovergleyten sauren Braunerde**

Inaugural-Dissertation

zur
Erlangung des Grades

Doktor der Agrarwissenschaften
(Dr.agr.)

der
Hohen Landwirtschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Bonn

vorgelegt am 15. Februar 2005

von
Dipl.-Agr. Ing. Michael Krajewski
aus Brühl

Referent:	<u>Prof. Dr. F. Führ</u>
Korreferent 1:	<u>Prof. Dr. H. Goldbach</u>
Korreferent 2:	<u>Prof. Dr. A. Wissemeier</u>
Tag der mündlichen Prüfung:	<u>07. Juni 2005</u>
Gedruckt bei:	<u>Forschungszentrum Jülich GmbH</u>

Für

Renuka, Julian Anand & Anna Mira

Zusammenfassung

Lysimeterstudien zu Abbau, Verlagerung und Pflanzenverfügbarkeit von $^{14}\text{C}/^{15}\text{N}$ -markiertem Ethylendiharnstoff und Acetyldiharnstoff (Langzeitdünger) in einer schwach pseudovergleyten sauren Braunerde

In der vorliegende Studie wird das Schicksal der $^{14}\text{C}/^{15}\text{N}$ -markierten Harnstoffderivate Acetyldiharnstoff (ADH), Ethylendiharnstoff (EDH) und ^{15}N -Harnstoff in 5 Lysimetern (1 m^2 , $1,1\text{ m}$ Profiltiefe) mit ungestörten Bodenmonolithen (schwach pseudovergleyte saure Braunerde aus Flugsand über Löß) unter Freilandbedingungen untersucht.

Die Sickerwässer wurden, soweit vorhanden, in einem Abstand von etwa 4 Wochen entnommen. Im Beprobungszeitraum (12.04.2000 - 08.05.2001 EDH und 12.04.2000 - 05.03.2003 ADH und Harnstoff) betrug die Sickerwassermenge im Mittel bei den EDH-Lysimetern ca. $409,7\text{ L}$ (= 44 % des Jahresniederschlags), bei den ADH-Lysimetern ca. $1114,3\text{ L}$ (= 46 % der 3 Jahresniederschläge) und beim Harnstoff-Lysimeter ca. $1073,0\text{ L}$ (= 44 % der 3 Jahresniederschläge). Mit dem Sickerwasser wurden aus den EDH-Lysimetern (L218/L219) 3,40 %/2,56 % und aus den ADH-Lysimetern (L226/L227) 0,17 %/0,20 % der applizierten ^{14}C -Aktivität ausgetragen. Im Durchschnitt ergaben sich über die spezifische Radioaktivität berechnete nicht flüchtige Harnstoffderivat-Äquivalente in Höhe von $1,345\text{ mg L}^{-1}$ / $0,897\text{ mg L}^{-1}$ bei den EDH-Lysimetern (L218/L219) und $0,064\text{ mg L}^{-1}$ / $0,067\text{ mg L}^{-1}$ bei den ADH-Lysimetern (L226/L227). Der Austrag an Dünger-N liegt bei ADH mit ca. 7-8 % ADH-N in der gleichen Größenordnung wie beim Harnstoff mit ca. 6 % in drei Sickerperioden. Im Vergleich hierzu ist der Austrag an EDH-N mit ca. 61 % nach einer Sickerperiode sehr hoch.

Aus den Ergebnissen der Bodenbeprobungen der EDH-Lysimeter konnte eine Verlagerung der ^{14}C -Aktivität und des ^{15}N -Isotops aus der 0-10 cm Bodenschicht in die 10-20 cm und 20-30 cm Bodenschicht abgeleitet werden. Dabei wurde bis zum 4. Beprobungstermin am 28.06.2000 kein Rückgang der wiedergefundenen Radioaktivität beobachtet. Erst danach reduzierte sich die wiedergefundene Radioaktivität bis zur Ernte am 01.08.2000 auf ca. 16 % in der Krumenschicht. Im Fall von ADH fand nur eine geringe Verlagerung in der 0-30 cm Krumenschicht statt. Die wiedergefundene Radioaktivität nahm überwiegend zwischen dem 1. (05.05.2000) und 2. Beprobungstermin (18.05.2000) von ca. 80 % auf 25 % ab. Bis zur Haferernte verringerte sich die ^{14}C -Aktivität in der 0-30 cm Schicht bis auf 15 % der applizierten Radioaktivität. Nach der zweiten Applikation zu Wintergerste wurde ein ähnliches Abbauverhalten und Verlagerungsverhalten beim ADH beobachtet.

Der Anteil der applizierten Radioaktivität im Hafer der EDH-Studie (Stroh, Spreu und Korn) betrug zur Ernte 0,25 % AR. Die Aufnahme an Radiokohlenstoff durch den Hafer in den ADH-Lysimetern lag mit 0,18 % AR und durch die Wintergerste mit 0,13 % AR in der gleichen Größenordnung. Im Nachbau Winterweizen konnten noch 0,002 % der zu Hafer und Wintergerste applizierten ^{14}C -Aktivität in Weizen bestimmt werden. Der Radiokohlenstoffgehalt der Pflanzen in der ADH-Variante konnte in hohem Maße auf reassimiliertes $^{14}\text{CO}_2$ zurückgeführt werden. Es ist nicht auszuschließen, dass neben der $^{14}\text{CO}_2$ -Assimilation auch $[^{14}\text{C}]\text{ADH}/[^{14}\text{C}]\text{EDH}$ oder Metabolite in geringen Spuren in die Pflanzen aufgenommen wurden. Der EDH-gedüngte Hafer enthielt zur Ernte 17 % des gedüngten EDH-Stickstoffs. Der Gehalt an Stickstoff aus der ADH- und Harnstoffdüngung lag im Hafer bei 42 % bzw. 29 %. Im zweiten Jahr enthielt die mit ADH gedüngte Wintergerste 38 % des ADH-N.

Die Bilanzverluste der applizierten ^{14}C -Aktivität können einem Gesamtabbau zum $^{14}\text{CO}_2$ der Harnstoffderivate zugeordnet werden. Beim EDH wurden keine ^{15}N -Verluste festgestellt. Im ADH-Versuch betrugen die ^{15}N Verluste ca. 25 % des applizierten Stickstoffs, bei alleiniger Harnstoff-Düngung ca. 31 %.

Es konnte gezeigt werden, dass EDH ein weitaus höheres Verlagerungspotential als ADH aufweist.

Abstract

The aim of the study was to examine the $^{14}\text{C}/^{15}\text{N}$ labeled urea derivatives ethylene diurea (EDH), acetylene diurea (ADH) and ^{15}N -urea in 5 lysimeters with soil monoliths of undisturbed gleyic cambisol under open field conditions.

The leachate was collected at intervals of about four weeks. During the sampling period (12 April 2004 – 08 May 2001 for EDH and 12 April 2000 – 05 March 2003 for ADH and urea) the mean total leachate was 409.7 L for EDH, 1114.3 L for ADH and 1073.0 L for urea. This corresponds to 44 %, 46 % and 44 % of the annual precipitate, respectively. The ^{14}C discharged with the leachate was 3.40 %/2.56 % of the applied radiocarbon (AR) for the EDH lysimeters (L218/L219) and 0.17 %/0.20 % for the ADH lysimeters (L226/L227). The concentrations of active substance equivalents amounted to as much as 1.345 mg L⁻¹/0.897 mg L⁻¹ (EDH lysimeters 218/219) and 0.064 mg L⁻¹/0.067 mg L⁻¹ (ADH lysimeters 226/227) during the study period. The discharge of fertilizer-N was in the case of ADH about 7-8 % ADH-N, i.e. similar to the amount of the urea control, which was 6 % in three leachate periods. In comparison, the discharged EDH-N was very high at 61 % after one leachate period.

The soil sampling results of the EDH lysimeters indicated a translocation of the ^{14}C activity from the 0-10 cm soil layer into the 10-20 cm and 20-30 cm soil layers. No reduction of radioactivity was observed before the fourth sampling day (28.06.2000) in the 0-30 cm soil layer. Only later was the recovered radioactivity reduced to 16 % AR in the 0-30 cm soil layer at harvest time (01.08.2000). In the ADH experimental variant, the major fraction of the AR was located in the 0-10 cm layer. The detected radioactivity mainly decreased between the first (05.05.2000) and second (18.05.2000) sampling days from about 80 % to 25 % of the AR. 15 % AR was measured at harvest time in the 0-30 cm soil layer. After the second application to winter barley in 2001, a similar degradation and leaching behavior was observed with ADH.

The fraction of AR in oats was in total 0.25 % in the harvested full plant (EDH). The uptake of radiocarbon by the oat plant in the ADH experiment was 0.18 % AR and 0.13 % by the winter barley plants. At harvesting, the subsequent crop (winter wheat) in the ADH variant was found to have taken up just 0.002 % of the AR applied to oats and winter barley. In the ADH experimental variants, the radiocarbon content of the plant could be largely attributed to reassimilated $^{14}\text{CO}_2$. However, it cannot be excluded that apart from the $^{14}\text{CO}_2$ assimilation also small amounts of [^{14}C]ADH/[^{14}C]EDH or metabolites were perhaps taken up by the plants. At the oat harvest in the EDH study 17 % of the applied fertilizer-N was measured. The content of fertilized nitrogen in the ADH and urea lysimeters was 42 % and 29 % at the oat harvest, respectively. In the second year, the ADH-fertilized winter barley contained 38 % of the ADH-N.

The balance losses of the applied ^{14}C activity can be assigned to an overall degradation of the urea derivatives to $^{14}\text{CO}_2$. A loss of ^{15}N did not occur in the EDH variant. On the other hand, in the ADH variant the loss of ^{15}N was about 25 % of the applied nitrogen and about 31% in the case of urea fertilization.

It was thus shown that EDH has a much higher leaching potential than ADH.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	iv
Abstract	v
Inhaltsverzeichnis	vi
Abbildungsverzeichnis	ix
Tabellenverzeichnis	xi
Gleichungsverzeichnis	xvii
Abkürzungsverzeichnis	xviii
1. Einleitung und Literaturübersicht	1
2. Material und Methoden	9
2.1 Lysimeterversuche	9
2.1.1 Übersicht über die Lysimeterstudie	9
2.1.2 Versuchsboden	13
2.1.3 Historie der Lysimeterböden und Lysimetergewinnung	15
2.1.4 Lysimeteraufbau und –anlage	15
2.1.5 Die Prüf- und Vergleichssubstanz	17
2.1.5.1 Ethylendiharnstoff	17
2.1.5.2 Acetyldiharnstoff	18
2.1.5.3 Vergleichssubstanz Harnstoff	19
2.1.6 Applikationsdaten	19
2.1.6.1 Die Applikationsdaten von Ethylendiharnstoff (EDH)	20
2.1.6.2 Die Applikationsdaten von Acetyldiharnstoff (ADH)	21
2.1.6.3 Die Applikationsdaten der Vergleichssubstanz Harnstoff	23
2.1.7 Pflanzenbauliche Bewirtschaftung der Lysimeter	24
2.1.7.1 Erste Vegetationsperiode 2000 (Hafer)	24
2.1.7.2 Zweite Vegetationsperiode 2001 (Wintergerste)	25
2.1.7.3 Dritte Vegetationsperiode 2002 (Winterweizen)	26
2.1.8 Probenahme und Analytik	27
2.1.8.1 Erfassung der Klimadaten	28
2.1.8.1.1 Niederschlag und Zusatzberechnung	28
2.1.8.1.2 Bodentemperatur	29
2.1.8.2 Analyse des ¹⁵ N/ ¹⁴ N-Isotopenverhältnisses	29
2.1.8.3 Analyse des [¹⁴ C]ADH und [¹⁴ C]EDH	30
2.1.8.4 Sickerwässer	30
2.1.8.4.1 Radiokohlenstoff und [¹⁴ C]ADH und [¹⁴ C]EDH im Sickerwasser	31
2.1.8.4.2 Chromatographische Bestimmung des EDH	31
2.1.8.4.3 ¹⁴ CO ₂ im Sickerwasser	34
2.1.8.4.4 Mineralischer- und Gesamtstickstoff im Sickerwasser	34
2.1.8.5 Bodenproben	35
2.1.8.5.1 Radiokohlenstoff und [¹⁴ C]ADH und [¹⁴ C]EDH im Boden	38
2.1.8.5.2 Stickstoff im Boden	39
2.1.8.5.3 Mikrobielle Aktivität im Boden	39
2.1.8.6 Pflanzenproben	40

2.1.8.6.1	Radiokohlenstoff in den Pflanzen	42
2.1.8.6.2	Stickstoff in den Pflanzen	43
2.2	Laborstudien.....	45
2.2.1	Abbaustudien.....	47
2.2.1.1	Abbaustudie mit [¹⁴ C]EDH und [¹⁴ C]ADH	47
2.2.1.2	Stickstoffmineralisation von ADH.....	51
2.2.1.2.1	Lachgasstudie	54
2.2.2	Sorptionsversuche mit [¹⁴ C]EDH.....	56
3	Ergebnisse	59
3.1	Lysimeterversuch	59
3.1.1	Klimabedingungen	59
3.1.1.1	Niederschläge	59
3.1.1.2	Relative Luftfeuchte.....	60
3.1.1.3	Lufttemperatur.....	60
3.1.1.4	Bodentemperatur	61
3.1.2	Acetylendiharnstoff – Lysimeter L226 und L227	63
3.1.2.1	Sickerwasser.....	63
3.1.2.1.1	Sickerwasserspende.....	63
3.1.2.1.2	Ergebnisse der Sickerwasseranalysen	63
3.1.2.2	Boden	71
3.1.2.2.1	Radiokohlenstoff im Boden	71
3.1.2.2.2	Stickstoff im Boden.....	75
3.1.2.2.3	Mikrobielle Aktivität im Boden	81
3.1.2.3	Pflanzen.....	82
3.1.2.3.1	Ernteerträge	82
3.1.2.3.2	Radiokohlenstoff in Pflanzen.....	83
3.1.2.3.3	Stickstoff in Pflanzen	87
3.1.2.4	Radioaktivitäts- und Stickstoffbilanz	90
3.1.3	Ethylendiharnstoff - Lysimeter L218 und L219	92
3.1.3.1	Sickerwasser.....	92
3.1.3.1.1	Sickerwasserspende.....	92
3.1.3.1.2	Ergebnisse der Sickerwasseranalysen	93
3.1.3.2	Boden	97
3.1.3.2.1	Radiokohlenstoff im Boden	97
3.1.3.2.2	Stickstoff im Boden.....	99
3.1.3.2.3	Mikrobielle Aktivität des Bodens	103
3.1.3.3	Pflanzen.....	103
3.1.3.3.1	Ernteerträge	103
3.1.3.3.2	Radiokohlenstoff in Pflanzen.....	105
3.1.3.3.3	Stickstoff in Pflanzen	107
3.1.3.4	Radioaktivitäts- und Stickstoffbilanz	108
3.1.4	Harnstoff - Lysimeter L229.....	110
3.1.4.1	Sickerwasser.....	110
3.1.4.1.1	Sickerwasserspende.....	110
3.1.4.1.2	Ergebnisse der Sickerwasseranalysen	110
3.1.4.2	Boden	113
3.1.4.2.1	Stickstoff im Boden.....	114
3.1.4.2.2	Mikrobielle Aktivität im Boden	118
3.1.4.3	Pflanzen.....	119
3.1.4.3.1	Ernteerträge	119

3.1.4.3.2	Stickstoff in Pflanzen	121
3.1.4.4	Stickstoffbilanz.....	123
3.2	Laborstudien.....	125
3.2.1	Abbaustudien.....	125
3.2.1.1	¹⁴ C-Mineralisation von EDH und ADH	125
3.2.1.2	N-Mineralisation von Acetylendiharnstoff im Vergleich zu Methylenharnstoff, Kalkammonsalpeter und Harnstoff.....	126
3.2.1.2.1	Lachgasemission nach Düngerapplikation.....	128
3.2.2	Sorptionsversuche	129
4.	Diskussion	132
5.	Literatur.....	147
6.	Danksagung.....	155

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Übersicht über die Acetylendiharnstoff (ADH) und Ethylendiharnstoff (EDH) Lysimeterstudien.	11
Abbildung 2: Querschnitt der Lysimeteranlage: Schematischer Aufbau der quadratischen 1 m ² -Lysimeter (Steffens et al., 1992).....	16
Abbildung 3: Übersicht über die Bohrstockeinstiche im ersten Versuchsjahr (2000).	36
Abbildung 4: Schematischer Aufbau eines Inkubationsgefäßes mit aufgesetzter CO ₂ -Falle, modifiziert nach Anderson (1975).....	48
Abbildung 5: Apparatur zur Aufarbeitung von Natronkalk nach Anderson (1982).....	51
Abbildung 6: Monatssummen der Niederschläge vom Versuchsstart am 12.04.2000 bis zum Versuchsende am 05.03.2003.	60
Abbildung 7: Lufttemperatur (2 m Höhe) in °C gemessen von der Wetterstation der Forschungszentrum Jülich GmbH während des Versuchszeitraums. Angegeben sind Tagesmittelwerte.....	61
Abbildung 8: ADH-Studie: Mittelwerte von Sickerwasserproben aus den ADH-Lysimetern 226/227; ¹⁴ C-Aktivität im Rohperkolat als ADH-Äquivalente und in % der applizierten ¹⁴ C-Aktivität.	68
Abbildung 9: Autoradiographie des Hafers aus der Versuchsvariante Acetylendiharnstoff zu drei Beprobungszeitpunkte. A: Stadium EC 13/14 (04.05.2000). B: Stadium EC 30 (18.05.2000) und C: Stadium EC 75 (29.06.2000) nur Rispe. Unterschiedliche Maßstäbe bei A,B und C.	85
Abbildung 10: Radioaktivitätsbilanz der Versuchsvariante ADH am Ende des Versuchs im Jahr 2003. L226 applizierte ¹⁴ C-Aktivität von 508310 kBq = 100 % und L227 applizierte ¹⁴ C-Aktivität von 498452 kBq = 100 %.	90
Abbildung 11: ¹⁵ N-Bilanz der Versuchsvariante ADH am Ende des Versuchs im Jahr 2003. L226 appliziertes ¹⁵ N (12.04.2000) von 0,25 g = 100 % und L227 appliziertes ¹⁵ N (01.03.2001) von 0,40 g = 100 %.	91
Abbildung 12: EDH-Studie: Mittelwerte von Sickerwasserproben aus den EDH-Lysimetern 218/219: ¹⁴ C-Aktivität im Rohperkolat als EDH-Äquivalente und in % der applizierten ¹⁴ C-Aktivität.	95
Abbildung 13: Autoradiographie des Hafers aus der Versuchsvariante Ethylendiharnstoff zu drei Beprobungszeitpunkten. A: Stadium EC 13/14 (03.05.2000); B: Stadium EC 30 (17.05.2000); C: Stadium EC 75 (28.06.2000) Unterschiedliche Maßstäbe bei A,B und C.....	106
Abbildung 14: Radioaktivitätsbilanz der Versuchsvariante EDH am Ende des Versuchs im Jahr 2001. L218 applizierte ¹⁴ C-Aktivität (12.04.2000) von 186958 kBq = 100 % und L219 applizierte ¹⁴ C-Aktivität (12.04.2000) von 188448 kBq = 100 % .	109
Abbildung 15: ¹⁵ N-Bilanz der Versuchsvariante EDH am Ende des Versuchs im Jahr 2001. L218 appliziertes ¹⁵ N (12.04.2000) von 0,06 g = 100 %.....	109
Abbildung 16: ¹⁵N-Bilanz der Versuchsvariante Harnstoff. Appliziertes ¹⁵N (12.04.2000) von 0,30 g = 100 %.....	124
Abbildung 17: Akkumulierte ¹⁴ CO ₂ -Mineralisation von ¹⁴ C-markiertem Ethylen-diharnstoff und Acetylendiharnstoff in den Mikrokosmen unter sterilen und nicht sterilen	

Bedingungen: Mittelwerte aus 4 Parallelansätzen; applizierte Radioaktivität = 100 %.....	125
Abbildung 18: Veränderung des Ammonium- und Nitratgehaltes im Boden nach Düngermittelapplikation untersucht in Mikrokosmen.....	127
Abbildung 19: Rate der Lachgasemissionen im Anschluss einer Stickstoffdüngung über 77 Tage untersucht in Mikrokosmen.	129
Abbildung 20: Kumulierte N ₂ O Emissionen über die 77 Tage der Inkubation.....	129
Abbildung 21: Logarithmische Darstellung zur Bestimmung der FREUNDLICH-Koeffizienten des Ethylendiharnstoffs.	131
Abbildung 22: Kumulative Stickstoffauswaschung aus den drei verschiedenen Düngervarianten ADH, EDH und Harnstoff, berechnet an Hand der ¹⁵ N-Markierung. Unterschiedliche Skalierung bei EDH.....	135
Abbildung 23: ¹⁵ N-Ausnutzung des Hafers I-III (2000) und der Wintergerste IV (2001) in Abhängigkeit von der Düngerform (Angabe in % des applizierten ¹⁵ N).	144

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Charakterisierung der Bodenhorizonte der schwach pseudovergleyten sauren Braunerde aus Kaldenkirchen Hülst (Pütz und Klimsa, 1991).....	13
Tabelle 2:	Bodenkenndaten der schwach pseudovergleyten sauren Braunerde aus Kaldenkirchen-Hülst (Pütz und Klimsa, 1991)	14
Tabelle 3:	Profilsprache des Standortes Kaldenkirchen-Hülst (Pütz und Klimsa, 1991).....	15
Tabelle 4:	Chemische und physikalische Eigenschaften von Ethylendiharnstoff (EDH-1 und EDH-2).	18
Tabelle 5:	Chemische und physikalische Eigenschaften von Acetyldiharnstoff (ADH-1, ADH-2 und ADH-3).....	18
Tabelle 6:	Chemische und physikalische Eigenschaften von Harnstoff (Harnstoff-1 und Harnstoff-2).	19
Tabelle 7:	EDH-Studie: Applikationstermin und –mengen sowie die Markierungen des Ethylendiharnstoff mit ¹⁴ C und ¹⁵ N.	20
Tabelle 8:	EDH-Studie: Applizierte Stickstoffmengen zu Hafer.	20
Tabelle 9:	ADH-Studie: Applikationstermine und -mengen des ¹⁴ C- und ¹⁵ N-markierten ADH und Harnstoff.	22
Tabelle 10:	ADH-Studie: Applizierte Stickstoffmengen zu Hafer am 12.04.2000 und zur Wintergerste am 01.03.2001.....	22
Tabelle 11:	Kontrolle (Harnstoff): Applikationstermine und -mengen.	23
Tabelle 12:	EDH-Lysimeter (218, 219), ADH-Lysimeter (226, 227) und Kontrolllysimeter (229): Bewirtschaftungs- und Pflegemaßnahmen der ersten Versuchskultur Hafer (2000).	25
Tabelle 13:	EDH-Lysimeter (218, 219), ADH-Lysimeter (226, 227) und Kontrolllysimeter (229): Bewirtschaftungs- und Pflegemaßnahmen der zweiten Versuchskultur Wintergerste (2000-2001).....	26
Tabelle 14:	ADH-Lysimeter (226, 227) und Kontrolllysimeter (229): Bewirtschaftungs- und Pflegemaßnahmen der dritten Versuchskultur Winterweizen (2001-2002).	27
Tabelle 15:	Mittlere jährliche Niederschlagsverteilung und die angestrebten monatlichen Wassermengen.....	28
Tabelle 16:	Rf-Bereiche des Ethylendiharnstoff bei der Verwendung von Kieselgelplatten (Merk 60F ₂₅₄) mit dem Laufmittel Ethylacetat:1-Propanol:NH ₃ :Bidest H ₂ O 30:50:5:15 v:v:v.....	33
Tabelle 17:	HPLC-Bedingungen zur Trennung von EDH.	33
Tabelle 18:	Übersicht über die Boden-Beprobungstermine und Segmentierung während der ersten Kultur Hafer in Lysimeter (L) und Umgebungsparzelle (P).....	36
Tabelle 19:	Übersicht über die Boden-Beprobungstermine und -Segmentierung während der zweiten Kultur Wintergerste in Lysimetern (L 226/227/229) und Umgebungsparzelle (P).	37
Tabelle 20:	Endbeprobungstermine der Versuchslysimeter.	38

Tabelle 21:	Kennzahlen der schwach pseudovergleyten sauren Braunerde aus dem Vorrat, der für die Laborstudien verwendetet wurde.....	46
Tabelle 22:	Applizierter Radiokohlenstoff und Testsubstanzgehalte des Sandbodens in den Abbauprobungen.....	49
Tabelle 23:	IC-Bedingungen zur Trennung von NO_3^- und NO_2^- im Sickerwasser und im 2 M KCl Extrakt (Michulitz, 2003).....	52
Tabelle 24:	IC-Bedingungen zur Trennung von NH_4^+ im Sickerwasser und im 2 M KCl Bodenextrakt (Michulitz, 2003).....	53
Tabelle 25:	Technische Daten und Parameter des Gaschromatographen (Clemens, 2001).....	55
Tabelle 26:	Ethylendiharnstoff-Konzentrationen, spezifische Radioaktivität (spez. RA) und Radioaktivität (RA) der Applikationslösung.....	56
Tabelle 27:	Relative Luftfeuchtigkeit in % im gesamten Versuchszeitraum (Psychrometer).....	60
Tabelle 28:	Lufttemperaturen im monatlichen Mittel in 2 m Höhe.....	61
Tabelle 29:	Monatliche Mittelwerte der Bodentemperatur in °C in 20 cm Tiefe über den Versuchszeitraum.....	62
Tabelle 30:	ADH-Studie: Niederschlag, Zusatzberechnung und monatliche Sickerwasserspense im Versuchszeitraum vom 12.04.2000 – 05.03.2003.....	65
Tabelle 31:	ADH-Studie: Sickerwasserproben aus Lysimeter 226, applizierte ^{14}C -Aktivität: 196036 kBq, spez. ^{14}C -Aktivität: 9374 Bq mg^{-1} , ab dem 20.03.2001 ^{14}C -Aktivität: 508310 kBq, spez. ^{14}C -Aktivität: 9631 Bq mg^{-1}	66
Tabelle 32:	ADH-Studie: Sickerwasserproben aus Lysimeter 227, applizierte ^{14}C -Aktivität: 196222 kBq, spez. ^{14}C -Aktivität: 9660 Bq mg^{-1} , ab dem 20.03.2001 ^{14}C -Aktivität: 498452 kBq, spez. ^{14}C -Aktivität: 9564 Bq mg^{-1}	67
Tabelle 33:	ADH-Studie: N_{ges} - und N_{min} - Austräge mit dem Sickerwasser aus den ADH-Lysimetern 226 und 227 in den Sickerperioden vom 12.04.2000 (Applikation) bis zum 05.03.2003.....	69
Tabelle 34:	ADH-Studie: N_{ges} - Austräge mit dem Sickerwasser aus den ADH-Lysimetern 226 und 227 in den Sickerperioden vom 12.04.2000 – 05.03.2003, ^{15}N -Wiederfindung und ^{15}N -Gehalt, bezogen auf den applizierten ADH-N (berechnet aus der ^{15}N -Markierung).....	70
Tabelle 35:	ADH-Studie: 1. Applikation zu Hafer (12.04.2000): ^{14}C -Wiederfindung in % der applizierten ^{14}C -Aktivität sowie ADH-Äquivalente ¹⁾ in g m^{-2} : Lysimeter 226 196,04 MBq, spez. ^{14}C -Aktivität 9374 Bq mg^{-1} ; Lysimeter 227 195,22 MBq, spez. ^{14}C -Aktivität 9660 Bq mg^{-1}	72
Tabelle 36:	ADH-Studie: 2. Applikation zu Wintergerste (01.03.2001): ^{14}C -Wiederfindung in % der applizierten ^{14}C -Aktivität sowie ADH-Äquivalente ¹⁾ in g m^{-2} : Lysimeter 226 508,31 MBq, spez. ^{14}C -Aktivität: 9631 Bq mg^{-1} ; Lysimeter 227 498,45 MBq, spez. ^{14}C -Aktivität: 9564 Bq mg^{-1}	74
Tabelle 37:	ADH-Studie: ^{14}C -Wiederfindung in % der applizierten ^{14}C -Aktivität sowie ADH-Äquivalente ¹⁾ in g m^{-2} zum Zeitpunkt der Weizenernte (17.07.2002): Lysimeter 226 508,31 MBq, spez. ^{14}C -Aktivität: 9631 Bq mg^{-1} ; Lysimeter 227 498,45 MBq, spez. ^{14}C -Aktivität: 9631 Bq mg^{-1}	75

Tabelle 38:	ADH-Studie Endbeprobung am 05/06.03.2003: ^{14}C -Wiederfindung in % der applizierten ^{14}C -Aktivität sowie ADH-Äquivalente in g m^{-2} . Lysimeter 226: 508310 kBq, spez. ^{14}C -Aktivität: 9631 kBq g^{-1} ; Lysimeter 227: 498452 kBq, spez. ^{14}C -Aktivität: 9564 kBq g^{-1}	75
Tabelle 39:	ADH-Studie: N_{ges} - und N_{min} -Gehalte zu den Beprobungsterminen im Jahr 2000 in g und mg kg^{-1} TM Boden.	76
Tabelle 40:	ADH-Studie: Verteilung des applizierten ^{15}N im Boden nach Applikation am 02.05.2000 zu Hafer. Applizierter ADH- ^{15}N = 100 %.....	77
Tabelle 41:	ADH-Studie: N_{ges} - und N_{min} - Gehalte zu den Beprobungsterminen in 2001 in g kg^{-1} und mg kg^{-1} TM Boden.	78
Tabelle 42:	ADH-Studie: Verteilung des ^{15}N im Boden der Lysimeter 226 und 227. Applizierter ADH- ^{15}N = 100 %.....	79
Tabelle 43:	ADH-Studie: N_{ges} -, N_{min} -Gehalt und ^{15}N -Wiederfindung am 17.07.2002 (Weizenernte) in g kg^{-1} , mg kg^{-1} TM Boden; applizierter ADH- ^{15}N = 100 %. 80	80
Tabelle 44:	ADH-Studie: N_{ges} - und N_{min} - Gehalte zur Endbeprobung (05.03.2003 und 06.03.2003) in den einzelnen Bodenschichten der ADH-Lysimeter in g kg^{-1} und mg kg^{-1} TM Boden.	80
Tabelle 45:	ADH-Studie: Wiederfindung des applizierten ^{15}N aus der ADH-Düngung im Boden zur Endbeprobung (05. und 06. März 2003). Applizierten ADH- ^{15}N (= 100 %).	81
Tabelle 46:	ADH-Studie: Mikrobielle Aktivität der oberen 10 cm Boden nach Applikation von ADH im ersten und zweiten Versuchsjahr, bestimmt mittels der Dimethylsulfoxid – Reduktionsmethode nach Alef und Kleiner (1989).....	81
Tabelle 47:	ADH-Studie: Trockenmasseentwicklung des Hafers bei Düngung mit ADH. 82	82
Tabelle 48:	ADH-Studie: Trockenmasseentwicklung der Wintergerste nach Düngung mit ADH.....	83
Tabelle 49:	ADH-Studie: Entemengen der einzelnen Fraktionen (Korn, Spreu und Stroh) des Winterweizens 2002 im Stadium der Totreife EC 91/92.	83
Tabelle 50:	ADH-Studie: Gesamtradioaktivität des Hafers zu den Beprobungszeitpunkten 04.05.2000 – 01.08.2000. Insgesamt applizierte ^{14}C -Aktivität: L 226 196036 kBq = 100 %; L 227 196222 kBq = 100 %.	84
Tabelle 51:	ADH-Studie: Gesamtradioaktivität in der Wintergerste zu verschiedenen Beprobungszeitpunkten. Insgesamt applizierte ^{14}C -Aktivität: Lysimeter 226 508310 kBq = 100 %; Lysimeter 227 498452 kBq = 100 %.	85
Tabelle 52:	ADH-Studie: Wiedergefundene Radioaktivität des Winterweizens zum Zeitpunkt der Ernte (17.07.2002; EC 91/92). Insgesamt applizierte ^{14}C -Aktivität: Lysimeter 226 508310 kBq = 100 %; Lysimeter 227 498452 kBq = 100 %.....	86
Tabelle 53:	ADH-Studie: Radioaktivität pro g TM von Pflanzen aus der Umgebungsparzelle im Vergleich zu den Lysimeterpflanzen (Beprobungsdatum der Parzelle kann vom Beprobungsdatum des Lysimeters geringfügig abweichen).	87
Tabelle 54:	ADH-Studie: N_{ges} -Gehalte und ^{15}N -Wiederfindung (Lysimeter 226) des Hafers im Beprobungszeitraum 04.05.2000 – 01.08.2000.....	88

Verzeichnisse

Tabelle 55:	ADH-Studie: N_{ges} -Gehalte und ^{15}N -Wiederfindung der Wintergerste im Beprobungszeitraum 21.03.2001 – 11.07.2001.....	89
Tabelle 56:	ADH-Studie: N_{ges} -Gehalte und ^{15}N -Wiederfindung des Winterweizen (EC 91/92) zur Ernte 2002.....	89
Tabelle 57:	EDH-Studie: Niederschlag, Zusatzberechnung und monatliche Sickerwasserspendsen vom 12.04.2000 – 08.05.2002, Mittelwerte aus Lysimeter 218 und 219.....	92
Tabelle 58:	EDH-Studie: Sickerwasserproben aus Lysimeter 218. Applizierte ^{14}C -Aktivität: 186958 kBq; spez. ^{14}C -Aktivität: 9345 kBq g^{-1}	93
Tabelle 59:	EDH-Studie: Sickerwasserproben aus Lysimeter 219. Applizierte ^{14}C -Aktivität: 188448 kBq; spez. ^{14}C -Aktivität: 9420 kBq g^{-1}	94
Tabelle 60:	EDH-Studie: N_{ges} - und N_{min} - Austräge mit dem Sickerwasser aus den EDH-Lysimetern 218 und 219 in der Sickerperiode vom 12.04.2000 (Applikation) bis zum 08.05.2001.....	96
Tabelle 61:	EDH-Studie: N_{ges} -Austräge aus der EDH-N-Applikation mit dem Sickerwasser (Lysimeter 218) in der Sickerperiode 02.05.2000 – 08.05.2001. Der %-Anteil des applizierten EDH-N wurde aus den gemessenen $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ -Verhältnissen berechnet.....	96
Tabelle 62:	EDH-Studie: ^{14}C -Wiederfindung im Boden in % der applizierten ^{14}C -Aktivität sowie EDH-Äquivalente in g m^{-2} : Lysimeter 218: 186958 kBq; spez. ^{14}C -Aktivität: 9345 Bq mg^{-1} ; Lysimeter 219: 188448 kBq; spez. ^{14}C -Aktivität 9420 Bq mg^{-1}	97
Tabelle 63:	EDH-Studie: ^{14}C -Wiederfindung in % der applizierten ^{14}C -Aktivität sowie berechnet als EDH-Äquivalente in g m^{-2} im Boden. Lysimeter 218: 186958 MBq; spez. ^{14}C -Aktivität: 9345 Bq mg^{-1} ; Lysimeter 219: 188448 kBq; spez. ^{14}C -Aktivität 9420 Bq mg^{-1}	99
Tabelle 64:	EDH-Studie: N_{ges} - und N_{min} -Gehalte zu den Beprobungstermine in g und mg kg^{-1} TM Boden.....	100
Tabelle 65:	EDH-Studie: Wiederfindung des applizierten EDH-N im Boden (Lysimeter 218), berechnet anhand des ^{15}N -Gehalts des auf Lysimeter 218 applizierten EDH- $^{15}\text{N} = 100$ %.....	101
Tabelle 66:	EDH-Studie: N_{ges} - und N_{min} - Gehalte zur Endbeprobung (09/10.05.2001 und 17.05.2001) in den einzelnen Bodenschichten der EDH-Lysimeter in g kg^{-1} und mg kg^{-1} TM Boden.....	102
Tabelle 67:	EDH-Studie: Wiederfindung des applizierten N-Düngers im Boden zur Endbeprobung (Lysimeter 218, 09/10.05.2001 und 17.05.2001), berechnet anhand des ^{15}N -Gehalts des auf Lysimeter 218 applizierten EDH- $^{15}\text{N} (= 100$ %).....	102
Tabelle 68:	EDH-Studie: Mikrobielle Aktivität der oberen 10 cm Boden nach Applikation von EDH im ersten Versuchsjahr bestimmt mittels der Dimethylsulfoxid – Reduktionsmethode nach Alef und Kleiner (1989).....	103
Tabelle 69:	EDH-Studie: Trockenmasseentwicklung des Hafers bei Düngung mit Ethylendiharnstoff.....	104
Tabelle 70:	EDH-Studie: Frischmasse, Trockenmasse, N_{ges} -Gehalt, ^{15}N -Wiederfindung (nur Lysimeter 218) und ^{14}C -Wiederfindung der Wintergerste zur	

	Endbeprobung am 08.05.2001 im EC-Stadium 49. Insgesamt applizierte ^{14}C -Aktivität: Lysimeter 218 186958 kBq = 100 %; Lysimeter 219 188448 kBq = 100 %. Insgesamt applizierter, ^{15}N -markierter N des EDH in Lysimeter 218 = 100 %.....	105
Tabelle 71:	EDH-Studie: Gesamtradioaktivität des Hafers zu den Beprobungszeitpunkten 03.05.2000 – 01.08.2000. Insgesamt applizierte ^{14}C -Aktivität: L 218 186958 kBq = 100 %; L 219 188448 kBq = 100 %.....	105
Tabelle 72:	EDH-Studie: Radioaktivität pro g TM von Pflanzen aus der Umgebungsparzelle im Vergleich zu den Lysimeterpflanzen (Beprobungsdatum der Parzelle kann vom Beprobungsdatum des Lysimeters abweichen).....	107
Tabelle 73:	EDH-Studie: N-Gehalte und ^{15}N -Wiederfindung des Hafers im Beprobungszeitraum bei EDH-Düngung.....	108
Tabelle 74:	Kontrolle (Harnstoff): Niederschlag, Zusatzberechnung und monatliche Sickerwasserspende im Zeitraum vom 12.04.2000 – 05.03.2003.....	111
Tabelle 75:	Kontrolle (Harnstoff): N_{ges} - und N_{min} -Austräge mit dem Sickerwasser aus dem Kontroll-Lysimeter (Harnstoff) in der Sickerperiode vom 12.04.2000 bis zum 05.03.2003.....	112
Tabelle 76:	Kontrolle (Harnstoff): N_{ges} -Austräge mit dem Sickerwasser aus dem Kontroll-Lysimeter (Harnstoff) in der Sickerperiode (02.05.2000 – 05.03.2003) und ^{15}N -Wiederfindung bezogen auf den applizierten Harnstoff-N aus der Düngung im Jahr 2000.....	113
Tabelle 77:	Kontrolle (Harnstoff): N_{ges} - und N_{min} -Gehalte zu den Beprobungsterminen 04.05.2000 – 01.08.2000 in g und mg kg^{-1} TM Boden.....	114
Tabelle 78:	Kontrolle (Harnstoff): Prozent des applizierten ^{15}N im Boden, applizierter Harnstoff = 100 %.....	115
Tabelle 79:	Kontrolle (Harnstoff): N_{ges} -, N_{min} -Gehalte zu den Beprobungsterminen (2001) in g, mg kg^{-1} TM Boden und in Prozent des applizierten ^{15}N im Boden, berechnet anhand des ^{15}N -Gehaltes des auf Lysimeter 229 applizierten Harnstoffs = 100 %.....	116
Tabelle 80:	Kontrolle (Harnstoff): N_{ges} -, N_{min} -Gehalte im A_p -Horizont zur Weizenernte (17.07.2002) in g, mg kg^{-1} TM Boden und in Prozent des applizierten ^{15}N im Boden, berechnet anhand des ^{15}N -Gehaltes des auf Lysimeter 229 applizierten Harnstoffs = 100 %.....	117
Tabelle 81:	Kontrolle (Harnstoff): N_{ges} -, N_{min} -Gehalte des gesamten Bodenprofils (0- >110 cm) zur Endbeprobung (05 und 06. März 2003) in g, mg kg^{-1} TM Boden und in Prozent des applizierten ^{15}N im Boden, berechnet anhand des ^{15}N -Gehaltes des auf Lysimeter 229 applizierten Harnstoffs = 100 %.....	118
Tabelle 82:	Kontrolle (Harnstoff): Mikrobielle Aktivität der oberen 10 cm Boden nach Applikation von Harnstoff im ersten und zweiten Versuchsjahr, bestimmt mittels der Dimethylsulfoxid – Reduktionsmethode nach Alef und Kleiner (1989).....	119
Tabelle 83:	Kontrolle (Harnstoff): Trockenmasseentwicklung des Hafers bei Harnstoffdüngung.....	120

Tabelle 84:	Kontrolle (Harnstoff): Trockenmasseentwicklung der Wintergerste bei Harnstoffdüngung.	120
Tabelle 85:	Kontrolle (Harnstoff): Erntemenge der einzelnen Fraktion des Winterweizens in g Trockenmasse $TM\ m^{-2}$ und $dt\ ha^{-1}$ (EC 91/92; 17.07.2002).....	121
Tabelle 86:	Kontrolle (Harnstoff): N_{ges} -Gehalte und ^{15}N -Wiederfindung des Hafers bei Harnstoffdüngung.	122
Tabelle 87:	Kontrolle (Harnstoff): N_{ges} -Gehalte der Wintergerste bei Harnstoffdüngung.	123
Tabelle 88:	Kontrolle (Harnstoff): N_{ges} -Gehalte des Winterweizens am 17.07.2002 in Stadium 91/92.....	123
Tabelle 89:	K_d -Wert [$mL\ g^{-1}$] und K_{oc} -Wert [$mL\ g^{-1}$] für Ethylendiharnstoff in Böden, berechnet aus Mittelwerten von vier Konzentrationsstufen (Mittelwerte aus vier Wiederholungen).	130
Tabelle 90:	Eigenschaften von Pflanzenschutz-Wirkstoffen im Vergleich zu EDH, bei denen Einträge in das Grundwasser nicht auszuschließen sind.....	130
Tabelle 91:	Parameter der FREUNDLICH-Isotherme. Berechnet mit der linearen Regression der logarithmierten Sorptionswerte von vier Konzentrationsstufen (Vier Wiederholungen je Konzentrationsstufe).....	131

Gleichungsverzeichnis

Gleichung 1: Berechnung des $\delta^{15}\text{N}$	29
Gleichung 2: Berechnung des ^{15}N -Gehaltes in der Probe.	30
Gleichung 3: Berechnung von EDH- und ADH-Äquivalenten.	31
Gleichung 4: Berechnung der Pflanzenmasse bei den Zwischenbeprobungen.	42
Gleichung 5: Berechnung der maximalen Wasserkapazität.	46
Gleichung 6: Bestimmung der Bodenfeuchte (Wassergehalt in % des Bodentrockengewichts).	47
Gleichung 7: Bestimmung der Testsubstanzkonzentration im ^{14}C -Abbauversuch.	49
Gleichung 8: Lineare Sorptionsisotherme	57
Gleichung 9: Freundlich-Isotherme.....	58
Gleichung 10: Berechnung des K_{oc} -Wertes.....	58
Gleichung 11: Berechnung des K_{Foc} -Wertes	58

Abkürzungsverzeichnis

ADH	Acetylendiharnstoff	NO ₃ ⁻	Nitrat
ANA	Automatic Nitrogen Analyzer	P	Phosphat
AR	Applizierte Radioaktivität	p.a.	Pro analysi (zur Analyse)
BASF	Badische Anilin und Soda Fabrik	TM	Trockenmasse
BBA	Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft	TOC	Total Organic Carbon
Bq	Bquerel	UBA	Umweltbundesamt
bzw.	beziehungsweise	WÄ	Wirkstoffäquivalent
C	Kohlenstoff	µg	Mikrogramm
C _{org}	Organischer Kohlenstoff	µL	Mikroliter
ca.	Circa	z.B.	zum Beispiel
CF	Continuous Flow	z.Z.	zum Zeitpunkt
cm	Zentimeter	°C	Grad Celsius
DC	Dünnschichtchromatographie	%	Prozent
DIN	Deutsche Industrie Norm		
DMS	Dimethylsulfid		
DMSO	Dimethylsulfoxid		
EC	Entwicklungsstadium		
EDH	Ethylendiharnstoff		
Fa	Firma		
FID	Flammenionisationsdetektor		
FM	Frischmasse		
g	Gramm		
GC	Gaschromatographie		
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung		
GLP	Gute Labor Praxis		
ha	Hektar		
HPLC	High Performance Liquid Chromatography		
ICG	Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre		
IRMS	Isotope Ratio Mass Spectrometer		
K	Kalium		
kBq	Kilobequerel		
kg	Kilogramm		
L	Liter		
LSC	Liquid Scintillation Counter (Flüssigkeits-Szintillationsspektrometer)		
LZD	Langzeitdünger		
mg	Milligramm		
min	Minute(n)		
mL	Milliliter		
mm	Millimeter		
N _{ges}	Gesamt Stickstoff		
NH ₄ ⁺	Ammonium		
N _{min}	Mineralischer Stickstoff		
NO ₂ ⁻	Nitrit		

1. Einleitung und Literaturübersicht

Stickstoff ist im Großteil der landwirtschaftlichen Kulturen der begrenzende Wachstumsfaktor. Der anorganische, fixierte, sowie der pflanzenverfügbare Stickstoff liegt in den meisten Böden unseres Klimabereiches (temperierte Böden mit aeroben Bedingungen und einem pH-Wert >5) hauptsächlich als Nitrat und nur zu einem kleinen Teil als Ammonium vor.

Ammonium aus Humus, Pflanzenrückständen oder Dünger wird im Boden durch ubiquitär vorhandene Bakterien (z.B. *Nitrosomas europea*, *Nitrobacter spec.*) innerhalb kurzer Zeit zu Nitrat oxidiert. Dies kann als mobiles Anion leicht aus dem durchwurzeltten Raum in tiefere Bodenschichten gelangen. Dort ist es dann nicht mehr oder nur eingeschränkt pflanzenverfügbar und die Gefahr, den Grundwasserleiter zu erreichen, ist gegeben. Eine Möglichkeit, den Düngestickstoff über eine gewisse Zeit kontinuierlich pflanzenverfügbar freizusetzen, besteht darin, Harnstoff so zu modifizieren, dass er im Boden langsam zu Ammonium als Ausgangsform der Nitrifizierung abgebaut wird. So besteht einerseits über längere Zeit ein stetiges N-Angebot für die Aufnahme durch die Pflanzen, andererseits ist durch die reduzierte Verfügbarkeit die Nitrifizierung des Harnstoff-N verlangsamt und die Gefahr der Nitratauswaschung aus Düngern vermindert.

In der vorliegenden Studie wird das Schicksal der $^{14}\text{C}/^{15}\text{N}$ -markierten Harnstoffderivate Ethylendiharnstoff (EDH) und Acetyldiharnstoff (ADH) in Lysimetern mit ungestörten Bodenmonolithen unter Freilandbedingungen untersucht. Der überwiegende Anteil an ^{14}C -Untersuchungen wurden nach den Richtlinien der Guten Laborpraxis (GLP) (N.N., 1994) und der Richtlinie der Biologischen Bundesanstalt (BBA, 1990) durchgeführt. Ergänzend zu dem Lysimeterversuch wurden begleitend noch Laborstudien (Adsorption/Desorption, Abbau) bearbeitet.

Die $^{14}\text{C}/^{15}\text{N}$ -markierten Harnstoffderivate wurden zusammen mit Harnstoff, der die anfängliche Versorgung der Pflanze sicherstellte, im Verhältnis 3:1, bezogen auf den Stickstoffanteil, in Freilandlysimetern in einer schwach pseudovergleyten sauren Braunerde (Gleyic Cambisol) in Mengen von ca. 100 kg N ha^{-1} zur ersten Vegetationsperiode zu Hafer einen Tag nach der Saat ausgebracht. Zur zweiten Vegetationsperiode wurden zu Wintergerste 160 kg N ha^{-1} zu Vegetationsbeginn (EC 26/27; Zadoks, 1974) gedüngt. Im ersten Jahr wurde ein Lysimeter mit $^{14}\text{C}/^{15}\text{N}$ -Harnstoffderivat gedüngt, der zweite nur mit ^{14}C -Harnstoffderivat. Im 2. Jahr erfolgte die $^{14}\text{C}/^{15}\text{N}$ -Düngung auf den zweiten Lysimeter und die Applikation von ^{14}C -ADH auf den ersten. Dadurch wurde es möglich, die

Stickstoffverlagerung und Stickstoffaufnahme nach ein- bzw. zweimaliger Anwendung getrennt zu untersuchen. Als Kontrolle diente ein Lysimeter mit konventionellem Harnstoffdünger, bei der 1. Applikation ebenfalls ^{15}N -markiert.

Dieser Versuchsansatz erlaubt Aussagen über das Verhalten der Harnstoffderivate bezüglich der Verlagerung im Boden bis hin zum Sickerwasser (Drainagesituation), der Metabolisierung bis hin zur Bildung gebundener Rückstände sowohl aus dem Kohlenstoffgerüst als auch aus dem Harnstoff-N im Boden einschließlich deren Verfügbarkeit für die Pflanzen im Applikationsjahr und in den Folgejahren. ^{14}C -markierte Rückstände in Sickerwasser-, Boden- und Pflanzenproben dienen zusätzlich zur Validierung von Extraktions- und Nachweisverfahren. Durch Anwendung einer Getreidefruchtfolge ist eine häufigere Beprobung des Pflanzenbestandes und der 0-30 cm Bodenschicht möglich. Dies erlaubt Aussagen über die Dynamik der N-Aufnahme der Pflanzen aus den Harnstoffderivaten und dem Harnstoffangebot sowie zu Abbau und Verlagerung der Harnstoffderivate und des Dünger-N im Boden.

Langzeitdüngung zur Minimierung von Stickstoffemissionen im Wasser und Luft

Die Luft der Erdatmosphäre besteht zu 78 % aus Stickstoff. Alle Lebewesen benötigen Stickstoff, da er in chemisch gebundener Form ein wesentlicher Bestandteil von Aminosäuren, Nukleinsäuren und Proteinen ist. Stickstoff findet sich nach Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff als 4. häufigstes Element z.B., in Mikroorganismen. In natürlicher Form kommt er meistens als biatomares Gas (N_2) vor. Damit er von lebenden Organismen genutzt werden kann, muss er erst in eine verwertbare Form umgewandelt werden. Biatomarer Stickstoff kann nur von einigen Bakterien und Blaualgen, Nitrobakterien zu Ammoniak, mittels der Nitratreduktion, reduziert werden (Mengel, 1991).

Die Pflanzen nehmen Stickstoff in mineralischer Form hauptsächlich aus der Bodenlösung in Form von Nitrat (NO_3^-) sowie teilweise auch in Form von Ammonium (NH_4^+) auf. Um eine optimale Versorgung der Pflanze sicherzustellen, muss man neben dem Stickstoff, der durch die Mineralisation der organischen Substanz im Boden pflanzenverfügbar wird, je nach angebaute Kultur eine zusätzliche Düngung mit unterschiedlichen Mengen an N durchführen. Hierzu kann man organische als auch mineralische Düngemittel einsetzen. Dieser Bedarf an zusätzlicher Stickstoffdüngung ist in den letzten Jahrzehnten mit der Entwicklung von immer ertragreicheren Sorten angestiegen. Eine sachgerechte N-Düngung ist so dosiert, dass die N-Menge, die die Pflanzen zum optimalen Wachstum brauchen, in der Bodenlösung ausreichend vorhanden ist. In der Regel werden dazu die kostengünstigen

Stickstoffdünger wie Nitrat- und Ammoniumsalze, Harnstoff und Cyanamidverbindungen verwendet. Diese N-Formen werden infolge mikrobieller und chemischer Umsetzung im Boden insgesamt besser oder erst für die Pflanze verfügbar. Um bei einer einmaligen Düngung, die Pflanzen optimal zu versorgen, müssen zum Zeitpunkt der Düngung größere Stickstoffmengen appliziert werden, ohne dass die Pflanzen bereits einen so hohen N-Bedarf haben. Dies führt bei herkömmlichen Düngern zu einer hohen Konzentration von Nitrat in der Bodenlösung. Zum anderen können durch die hohe Salzkonzentration die Pflanzen geschädigt werden und auch kann ein Teil des Nitrats infolge von Auswaschung und Denitrifikation verloren gehen. Durch diese Verluste wird der gedüngte Stickstoff nicht optimal ausgenutzt. Neben der eventuellen geringeren Produktivität wird vor allem die Umwelt belastet. Eine Möglichkeit, den Stickstoff besser auszunutzen, ist eine zeitlich versetzte Ausbringung (Teilgaben) der Gesamt-Düngermenge. Dafür müssen jedoch arbeitswirtschaftliche und pflanzenbauliche Voraussetzungen gegeben sein. Zum Beispiel ist der Boden nicht immer oder ohne Beschädigung zu befahren, bei Folienkulturen kann man nicht jede Art von Düngung applizieren, oder bei Pflanzen mit Blattrosetten können Blätter bzw. Stängel geschädigt werden.

Eine Möglichkeit, dies zu umgehen, besteht darin, die N-Düngerwirkung zu verlangsamen. Zum einen kann der Einsatz von:

- Organische Düngemittel (tierische Abfälle)
- Organischen bzw. organisch-mineralischen Handelsdüngern
- Metall-Ammoniumphosphate
- Düngern, deren Stickstoff an natürliche oder synthetische Trägersubstanzen gebunden ist
- Umhüllte Dünger
- Synthetisch-organisch Substanzen
- Dünger mit Beimengungen von Nitrifikationsinhibitoren

sinnvoll sein.

In der Praxis haben die erste und die letzten drei Gruppen eine Bedeutung. Umhüllte, synthetisch-organische als auch Dünger mit Beimischungen von Nitrifikationsinhibitoren sind seit längeren auf dem Markt und finden bei Spezialkulturen im Erwerbsgartenbau, im öffentlichen Grün, Golfplatzpflege und im Hobbybereich steigende Anwendung.

Umhüllte Dünger: Sind in der Regel wasserlösliche Dünger (z.B. Harnstoff oder Ammonitrat), die mit einer Schicht aus organischen oder anorganischen Materialien (z.B. Kunststoffharzen, gehärteten Pflanzenölen, Schwefel) überzogen werden. Die Langzeitwirkung basiert darauf, dass die Nährstoffe erst diese Schutzhülle passieren müssen. Der Dünger wird durch aufplatzen der Kapsel oder durch Diffusion durch Poren in der Hülle (Osmocote) pflanzenverfügbar. Die Zusammenfassung von **Trenkel (1997)** gibt zu umhüllten Düngern einen guten Überblick.

Dünger mit Nitrifikationsinhibitoren: Durch die Hemmung der Nitrifikation besteht die Möglichkeit, die Umwandlung von Ammonium in das schnell wirkende und leicht verlagerebare Nitrat zu verzögern. Es gibt z.Z. mehrere Substanzen auf dem Markt, die dies über einen gewissen Zeitraum gewährleisten. In der Dissertation von **Fettweis (2001)** wird auf Nitrifikationsinhibitoren ausführlich eingegangen.

Dünger mit Ureaseinhibitoren: Ein in der Welt bedeutender N-Dünger ist der Harnstoff, der durch die Urease in NH_3 und HCO_3^- gespalten wird. Durch den Einsatz von Urease-Inhibitoren können Verluste an gedüngtem Stickstoff vorallem auf alkalischen Böden verhindert werden (**Bayrakli und Gezgin, 1996; Wang et al., 1994**). Ureaseinhibitoren werden auf dem europäischen Markt nicht vermarktet.

Synthetisch-organische Substanzen / Langzeitdünger (LZD): Langzeitdünger sind Stickstoffdünger, die sich durch besonders langsames Freisetzen von NO_3^- oder NH_4^+ in eine pflanzenverfügbare Form auszeichnen. Solche N-Dünger mit besonders langsamer Wirkung werden durch den Einbau des Stickstoffs in von Mikroorganismen schwer abbaubare Ketten- oder Ringverbindungen hergestellt. Insbesondere Kondensationsprodukte des Harnstoffs werden als LZD eingesetzt. Die in dieser Arbeit untersuchten Acetylendiharnstoff und Ethylendiharnstoff gehören dieser Gruppe an.

Stickstoff-Langzeitdünger bzw. stabilisierte und umhüllte Stickstoffdünger haben zahlreiche Vorteile im Vergleich zu konventionellen Stickstoffdüngern:

- Sie können die Toxizität (insbesondere in der Sämlingsphase), die durch hohe Ionenkonzentration hervorgerufen wird, resultierend durch das schnelle Lösen herkömmlicher Dünger, vermindern oder vermeiden (**Aglukon, 1993; 1992; Grace Sierra, 1994; 1993; Sierra, 1991a; 1991b**).
- Bedingt durch die oben aufgeführte Reduktion der Toxizität und der Salzkonzentration erlauben Langzeitdünger eine größere Düngergabe im Vergleich zu herkömmlichen löslichen Düngern. Hierdurch kann die Anzahl an Düngergaben reduziert werden und

damit Arbeitszeit und weitere Produktionsmittel eingespart werden. In bestimmten Einsatzgebieten ist die ein- oder zweimalige Applikation von Langzeitdüngern vom Arbeitsablauf einfacher und kostengünstiger als die mehrmalige Applikation von herkömmlichen Düngern (z.B. Topf- und Containerkulturen; **Grace Sierra, 1993; 1994**).

- Sie erlauben in bestimmten Kulturen ein fortschrittliches Dünger-Management-Programm (**Fujita, 1996**).
- Durch eine Düngergabe ermöglichen sie eine hinreichende Nährstoffversorgung von Kulturen, die unter Folien angebaut werden (z.B. Erdbeere; **Kotze und Smit, 1992**).
- Sie reduzieren mögliche Nährstoffverluste insbesondere von Nitrat zwischen dem Zeitpunkt der Applikation und der Aufnahme der Pflanzen durch kontinuierliche Nährstofffreisetzung. Sie können auch die Ammoniakverflüchtigung reduzieren. Hierdurch kann die Umweltbelastung durch N-Düngung erheblich reduziert werden (**Koshino, 1993; Mikkelsen et al., 1994; Ritze und Seidel, 1994; Wang, 1996**).
- Sie können auch zu einer Reduzierung an Lachgasemissionen beitragen (**Shaviv und Mikkelsen, 1993; Shoji und Kanno, 1993; 1994**).

Shoji und Gandeza (1992) fordern von einem idealen Dünger, (i) dass eine Applikation zur jeweiligen angebauten Kultur die benötigte Menge an Nährstoffen für ein optimales Wachsen zuführt, (ii) dass er zum größten Teil von der Pflanze aufgenommen wird (höchst mögliche Ausnutzung) und (iii), dass die durch Düngung verursachte Umweltbelastungen minimiert werden.

Auswaschungsuntersuchungen von Nitrat nach Stickstoffdüngung

Zur Verlagerung von Stickstoff gibt es eine Vielzahl von Lysimeterstudien mit sehr unterschiedlichen Fragestellungen und Experimentansätze. Im allgemeinen unterscheidet man zwischen Lysimetern mit künstlich eingefülltem Boden und Lysimetern mit natürlicher Profillagerung (**Czeratzki, 1973**). Die meisten Lysimeter für landwirtschaftliche Fragestellungen haben eine Tiefe von um 1 m und eine Oberfläche von 0,5 bis 1 m².

Die N-Auswaschung steht in direkter Beziehung zu den anfallenden Sickerwassermengen (**Pfaff, 1963; Kolenbrander, 1969**), die einerseits von den Niederschlagsverhältnissen und andererseits von dem Wasserverbrauch durch den Bewuchs sowie Bodenverdunstung abhängen. Die wesentlichen Faktoren der N-Auswaschung sind Klima, Bodenart, Durchlässigkeit des

Bodens, Bodenvorrat an Stickstoff und Stickstoffform, N-Mobilisierungs- und Festlegungsvermögen des Bodens, Humusgehalt, C/N-Verhältnis, pH-Wert, Grundwasserstand, Art und Dauer des Bewuchses, aktuelle N-Düngung (Höhe, Düngerform, Zeitpunkt der Düngung) und Bodenbearbeitung (Scheffer et al., 1984).

Kolenbrander (1969) zeigte den Einfluß von Art und Dauer des Bewuchses auf die N-Auswaschung in einem Vergleich zwischen Dauergrünland und Ackernutzung. Auf einem Sandboden wurden unter Ackernutzung bis zu 60 kg ha^{-1} und bei Dauergrünland dagegen nur 9 kg ha^{-1} Stickstoff ausgewaschen. **Pfaff (1963)** fand in 6 jährigen Untersuchungen unter Kartoffeln infolge ihres höheren N-Verbrauches eine deutlich geringere N-Auswaschung als unter Roggen und Hafer. Der Anbau von Zwischenfrüchten (keine Leguminosen) reduziert im erheblichen Maße die Stickstoffauswaschung (**Pfaff, 1950**).

Auf einem Sandboden schwanken die Stickstoffauswaschung unter Ackerbaunutzung mit $18\text{-}113 \text{ kg N ha}^{-1}$ (**Gerlach, 1926; Pfaff, 1963; Vömel, 1965; Hoffmann, 1967; Wistinghausen, 1971; Ohlendorf, 1976; Kolenbrander, 1981; Katzur und Zeitz, 1984; Shepherd und Lord, 1996; Knappe et al., 2002**) deutlich stärker und auf einem höheren Niveau als bei lehmigen Sand bzw. sandigen Lehm mit $15\text{-}32 \text{ kg N ha}^{-1}$ (**Gerlach, 1926; Vömel, 1965; Kolenbrander, 1969; Weise, 1971; Ohlendorf, 1976; Cabrera et al., 1993**) bzw. bei Lehm- und Tonböden $9\text{-}66 \text{ kg N ha}^{-1}$ (**Pfaff, 1963; Vömel, 1965; Hoffmann, 1967; Wistinghausen, 1971**). Im bewässerten Gemüseanbau zeigten **Ramos et al. (2002)** deutlich höhere N-Auswaschungen von 100 bis über 400 kg N ha^{-1} .

Das Umweltverhalten von Agrochemikalien (z.B. Pestizide und synthetisch-organische Dünger)

Der anthropogene Eintrag von Chemikalien erfolgt auf unterschiedlichen Wegen. Agrochemikalien werden gezielt und großflächig auf den Kulturflächen ausgebracht. Zur Abschätzung des Umweltverhaltens der Langzeitdünger ist es sinnvoll, auf das Wissen, das aus der Pflanzenschutzmittel-Forschung hervorgegangen ist, zurückzugreifen. Im Boden wird das Schicksal der Agrochemikalien von unterschiedlichen Faktoren und Einflussgrößen bestimmt. Einen wesentlichen Einfluss auf das Verhalten in der Umwelt hat der Zeitpunkt der Ausbringung, die Formulierung und die Art der Anwendung wie Vor- oder Nachaufbehandlung und Spritz- oder Beizapplikation (**Führ, 1990; 1992**). Agrochemikalien werden überwiegend auf Boden und Pflanzenoberflächen ausgebracht, wo ein photochemischer Abbau stattfinden kann.

Agrochemikalien können an Pflanzenoberflächen haften und gebunden verbleiben und sie können von Pflanzen aufgenommen und metabolisiert werden, durch Niederschläge auf dem Boden gelangen, mit nicht geernteten Pflanzenteilen in den Boden eingearbeitet werden. Durch Abdrift bzw. Verflüchtigung und spätere Deposition können einige Agrochemikalien auch auf Flächen detektiert werden, die abseits der Zielflächen liegen. In einigen Gebieten hat der Oberflächenabfluss in Gewässer eine große Bedeutung.

Durch Mikroorganismen können organische Fremdstoffe unter aeroben und anaeroben Bedingungen vollständig zu CO₂ und H₂O, zu Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphorhaltigen Produkten mineralisiert werden. Der unvollständige mikrobielle Abbau führt jedoch zur Bildung von Metaboliten, die im ungünstigsten Fall eine höhere Toxizität besitzen als die Ausgangsstoffe. Das Umweltverhalten von Metaboliten kann deutlich von den Ausgangsverbindungen abweichen. Allerdings steht lediglich der gelöste Anteil der Agrochemikalien bzw. deren gelöste Metaboliten den Mikroorganismen zur Metabolisierung und Mineralisierung zur Verfügung (**Schwarzenbach et al., 1993**). Der Abbau durch Mikroorganismen spielt wohl die wichtigste Rolle. Unter dem Einsatz von ¹⁴C-markierten Ausgangssubstanzen konnten verschiedene Abbauprozesse wie z.B. Hydrolyse, Oxidation, Abspaltung, Substitution und Ringspaltung beobachtet werden (**Adamson und Inch, 1973; Sethunathan et al., 1977; Cerniglia, 1984; Domsch, 1992**).

Im Boden können die Agrochemikalien und ihre Metaboliten an organische und anorganische Bodenpartikel fixiert, sorbiert, eingeschlossen und gebunden werden. Untersuchungen belegen, dass bei den meisten Substanzen 20 % - 80 % der applizierten Agrochemikalien im Boden in derartiger Form vorliegen (**Führ et al., 1998b**). Durch derartige Prozesse wird in vielen Fällen die Bioverfügbarkeit herabgesetzt, was wiederum die Wirksamkeit deutlich verringert (**Führ und Mittelstaedt, 1980; Führ et al., 1985; Führ, 1987; Kloskowski und Führ, 1987a; 1987b; Kloskowski et al., 1987; Kloskowski und Führ, 1988; Calderbank, 1989; Wais, 1997; Burauel et al., 1998**). Agrochemikalien und / oder deren Metaboliten können auch als freie Moleküle oder Ionen in der Bodenlösung vorliegen und mit ihr in tiefere Bodenschichten verlagert werden und dadurch das Grund- und Trinkwasser belasten (**Denkler und Brümmer, 1993; Pütz, 1993; Hock et al., 1995a**). Eine Verlagerung, gebunden an Bodenpartikel in Makroporen, kann auch eine bedeutende Rolle spielen.

Für das Verhalten einer Substanz in der Umwelt haben vor allem die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Substanz, die klimatischen Gegebenheiten wie Niederschlag, Temperatur, Feuchte, Durchlüftung des Bodens, die Pflanzen und ihre physiologischen

Eigenschaften sowie die Bodeneigenschaften einen wesentlichen Einfluss. Im Boden spielt die Textur, der Gehalt an Tonmineralien, Huminstoffen, Pflanzenresten sowie die Populationszusammensetzung und Aktivität der mikrobiellen Biomasse eine entscheidende Rolle (Domsch, 1992; Kästner et al., 1993; Printz et al., 1998; Führ et al., 1998b).

Die Komplexität des Agrarökosystems und die sich daraus ergebende Vielfalt der Möglichkeiten des Umweltverhaltens eines Stoffes stellt sowohl an den Aufbau der Experimente wie auch an die Analytik besondere Anforderungen.

Zielsetzung

Diese Dissertation ist im Rahmen des BMBF Projekts „Ökoeffiziente Düngerentwicklung zur Minimierung der Stickstoffemissionen in Wasser und Luft“ - Teilvorhaben II: Langzeitdünger - in Kooperation mit der BASF Aktiengesellschaft entstanden.

Die zentrale Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit war es, Erkenntnisse zum Verhalten der beiden neu entwickelten Langzeitdünger Acetyldiharnstoff (ADH) und Ethyldiharnstoff (EDH) im Boden nach einmaliger bzw. zweimaliger Applikationen zu erarbeiten. Ein besonderes Interesse galt dem Verlagerungsverhalten der Langzeitdünger im Boden, der Aufnahme durch Pflanzen sowie ihrem Auswaschungspotential. Dazu wurden der Boden, Pflanzen und das Sickerwasser auf den Radiokohlenstoff, Stickstoffgehalte und den ^{15}N -Stickstoff hin untersucht. Um auch die Mineralisierung der Harnstoffderivate zu erfassen, wurde das Sickerwasser auf den Gehalt an $^{14}\text{CO}_2$ bzw. ^{14}C -Carbonat überprüft. Außerdem wurde das Sickerwasser im Fall von EDH auf die applizierten Ausgangssubstanzen analysiert.

Die aus den Lysimeterstudien als auch Laborstudien erhaltenen Ergebnisse werden in der vorliegenden Arbeit dargestellt, gedeutet und untereinander verglichen.

2. Material und Methoden

2.1 Lysimeterversuche

In Lysimetern mit 1,1 m tiefen ungestörten Bodenmonolithen einer schwach pseudovergleyten sauren Braunerde und einer Nutzfläche von 1,0 m² wurde das Verhalten von zwei neuen Langzeitdüngern im Vergleich zu Harnstoff als Referenz in Pflanzen, Boden und Sickerwasser untersucht. Bei den Langzeitdüngern handelt es sich um Harnstoffderivate, die mit dem radioaktiven Isotop ¹⁴C und dem stabilen Isotop ¹⁵N markiert wurden: [¹⁴C, ¹⁵N]Ethyldiharnstoff (EDH) und [¹⁴C, ¹⁵N]Acetyldiharnstoff (ADH). Die meisten Radiokohlenstoff-Untersuchungen wurden nach den Richtlinien der Guten Laborpraxis (GLP) durchgeführt (Mittelstaedt et al., 2004). Die Effektivität der N-Retardierung wurde durch die Bestimmung des ¹⁴N/¹⁵N-Verhältnisses in den Kompartimenten Boden, Pflanze und Sickerwasser im Vergleich zur Kontrolle mit ¹⁵N-markiertem Harnstoff verfolgt. Diese Stickstoff-Untersuchungen wurden nicht nach GLP-Richtlinien durchgeführt.

2.1.1 Übersicht über die Lysimeterstudie

Der Acetyldiharnstoff wurde zusammen mit Harnstoff, der die anfängliche Versorgung der Pflanzen sicherstellt, im Verhältnis 3:1, bezogen auf den Stickstoffanteil, in Freilandlysimetern in einer schwach pseudovergleyten sauren Braunerde (Gleyic Cambisol) in Mengen von 100 bzw. 160 kg N ha⁻¹ (zu Hafer bzw. Wintergerste) in zwei aufeinanderfolgenden Jahren eingesetzt (Abbildung 1). Und zwar wurde im 1. Jahr am 12.04.2000 ein Lysimeter mit [¹⁴C, ¹⁵N]Acetyldiharnstoff gedüngt, der zweite nur mit [¹⁴C, ¹⁴N]Acetyldiharnstoff. Im 2. Jahr, am 01.03.2001 erfolgte die [¹⁴C, ¹⁵N]Düngung auf den 2. Lysimeter und die [¹⁴C; ¹⁴N]Düngung auf den ersten. Dadurch wurde es möglich, die Stickstoffverlagerung und -aufnahme nach ein- bzw. zweimaliger Anwendung zu verfolgen. Ethyldiharnstoff wurde nur zum 1. Termin (12.04.2000) zu Hafer gedüngt. Die EDH-Studie wurde nach dem ersten Jahr abgebrochen.

Als Kontrolle diente ein Lysimeter mit konventionellem Harnstoffdünger, der im 1. Jahr zum Hafer ¹⁵N-markiert war. Die Anwendung einer Getreidefruchtfolge (Hafer, Wintergerste und Winterweizen) erlaubt eine häufige Beprobung des Pflanzenbestandes und der 0-30 cm Bodenschicht und damit Aussagen über die Dynamik der N-Aufnahme in die Pflanzen sowie zu Abbau und Verlagerung von Acetyldiharnstoff und Ethyldiharnstoff im Boden. Im dritten Jahr zum Winterweizen wurde zu allen drei verbliebenden Lysimetern nur Harnstoff in zwei Gaben gedüngt. Nach dem Winterweizen blieben die Lysimeter

unbewachsen (Abbildung 1).

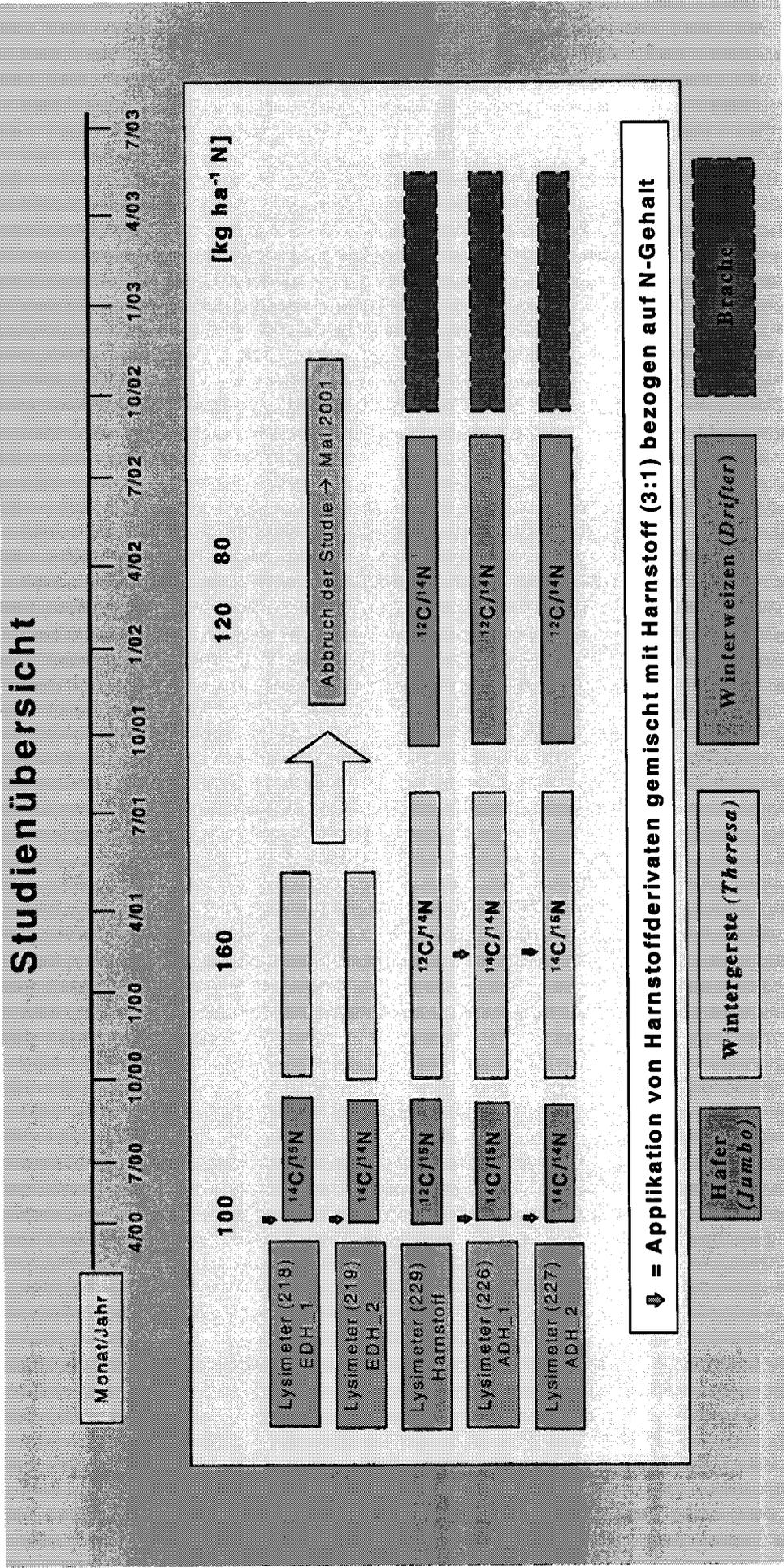


Abbildung 1: Übersicht über die Acetylenharnstoff (ADH) und Ethylenharnstoff (EDH) Lysimeterstudien.

2.1.2 Versuchsboden

Die Versuche wurden in Anlehnung an die Lysimeterrichtlinie der Biologischen Bundesanstalt (BBA, 1990) durchgeführt. Aus diesem Grunde wurde als Versuchsboden eine pseudovergleyte Braunerde mit einem durchgehenden Sandanteil von über 70 % verwendet (Tabelle 1). Der Boden ist eine schwach pseudovergleyte saure Braunerde aus Flugsand über Löß aus Ackernutzung des Standortes Kaldenkirchen-Hülst, Parzelle „Am Hülsgesweg“ der Gemarkung Bruch. Eine Ansprache des Bodenprofils von **Pütz und Klimsa (1991)** führte zur Bestimmung folgender Horizontabfolge: A_p, B_{v1}, B_{v2} und B_{v3}.

Tabelle 1: Charakterisierung der Bodenhorizonte der schwach pseudovergleyten sauren Braunerde aus Kaldenkirchen Hülst (Pütz und Klimsa, 1991).

Horizont	Schicht	Sand %	Schluff %	Ton %	C _{org} %
A _p	(0-33 cm)	75,2	21,6	3,2	0,99
B _{v1}	(33-55 cm)	70,3	25,2	4,5	0,23
B _{v2}	(55-70 cm)	76,8	20,1	3,1	0,23
B _{v3}	(70-120 cm)	89,9	8,8	1,3	0,12

$$\text{Humus} = C_{\text{org}} * 1,72$$

Eine Profilansprache und eine Auflistung weiterer Bodenkenndaten für die Horizonte A_p bis B_{v3} wurden von **Pütz und Klimsa (1991)** vorgenommen (Tabelle 2 und 3).

Tabelle 2: Bodenkenndaten der schwach pseudovergleyten sauren Braunerde aus Kaldenkirchen-Hülst (Pütz und Klimsa, 1991)

Horizont	A _p	B _{v1}	B _{v2}	B _{v3}	II B _v
	0-30 cm	30-62 cm	62-80 cm	80-115 cm	> 115 cm
pH-Wert [CaCl ₂]	5,35	5,49	5,76	5,96	5,30
S-Wert [mval 100 g ⁻¹]	2,65	1,45	0,87	1,38	2,15
T-Wert [mval 100 g ⁻¹]	11,0	11,4	11,6	11,8	11,6
V-Wert [§] [%]	24,1	12,7	7,5	11,7	18,6
Kohlenstoff	0,99	0,29	0,17	0,06	0,23
Humus	1,7	0,5	0,3	0,1	0,4
Gesamt-N	0,06	0,02	0,01	0,01	0,01
P ₂ O ₅ [mg 100 g ⁻¹]	37	14	6	4	8
K ₂ O [mg 100 g ⁻¹]	12	2	1	1	6
Mg [mg 100 g ⁻¹]	4	2	1	1	2
B [mg kg ⁻¹]	1,0	0,1	0,4	0,8	2,3
Mn [mg kg ⁻¹]	377	312	192	137	183
Fe [mg kg ⁻¹]	7000	4678	4542	4270	8170
Cu [mg kg ⁻¹]	12,0	3,9	2,3	2,1	3,2
Pb [mg kg ⁻¹]	21,6	3,3	1,9	1,7	4,6
Cd [mg kg ⁻¹]	0,26	0,12	< 0,1	< 0,1	0,16
Kalziumcarbonat [%]	0,44	0,08	0,16	0,60	0,08
Sand, Gesamt [%]	73,3	81,3	76,9	92,3	83,1
Sand, fein [%]	46,3	49,2	42,0	47,0	48,6
Sand, mittel [%]	25,2	30,9	32,5	43,7	30,7
Sand, grob [%]	1,8	1,2	2,4	2,1	3,8
Schluff, Gesamt [%]	23,1	15,7	20,6	5,9	10,8
Schluff, fein [%]	1,7	0,8	1,4	0,8	0,7
Schluff, mittel [%]	3,6	2,6	3,4	0,7	1,0
Schluff, grob [%]	17,9	12,3	15,8	4,4	9,1
Ton, Gesamt [%]	3,6	3,0	2,5	1,3	6,1
Gesamtporenvolumen [%]	45,2	39,2	45,9	43,3	38,1
Grobporen, weite [%]	11,3	12,5	20,4	25,2	16,3
Grobporen, enge [%]	20,6	13,2	13,4	11,4	8,6
Mittelporen [%]	8,8	9,7	8,9	4,6	9,1
Feinporen [%]	4,5	3,8	3,2	2,1	4,1
Bodendichte [g cm ⁻³]	1,41	1,69	1,53	1,57	1,70
Leitfähigkeit [10 ⁻³ cm s ⁻¹]	1,20	1,40	2,50	3,80	0,80
Wk _{max} [§] [g H ₂ O 100 g ⁻¹]	39,0	-	-	-	-

§ = Kationenaustauschkapazität; § = aus Stork (1995)

In der bearbeiteten Krume weist dieser – wie in der Lysimeterrichtlinie (BBA, 1990) gefordert – mit 75,2 % einen hohen Sandanteil und einen relativ geringen C_{org}-Gehalt von 0,99 % auf. Die Charakterisierung des Bodens und der Bodenkenndaten sowie die

Verwendbarkeit des Bodens für Lysimeterversuche sind mit der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft (BBA) sowie mit dem Umweltbundesamt (UBA) abgestimmt. Der Boden der Parzelle, der die Lysimeter umgibt, ist ein eingefüllter lehmiger Krumboden aus einem Parabraunerdestandort.

Tabelle 3: Profilsprache des Standortes Kaldenkirchen-Hülst (Pütz und Klimsa, 1991)

Tiefe [cm]	Horizont	Bodenart	Beschreibung
0-33	A _p	u`S	braun-schwarzer (7,5 YR 3/2), schwach humoser und mittel sauer, mittel schluffiger Sand, Krümel und Subpolyedergefüge, teilweise Einzelkorngefüge.
33-55	B _{v1}	u`S	dunkelbrauner (7,5 YR 3/4), sehr schwach humoser und mittel saurer, schwach schluffiger Sand, Subpolyedergefüge, teilweise Einzelkorngefüge.
55-70	B _{v2}	u`S	dunkelbrauner-brauner (7,5 YR 4/4 bis 10 YR 5/4), sehr schwach humoser und mittel saurer, schwach schluffiger Sand, Einzelkorngefüge, teilweise Subpolyedergefüge.
70-120	B _{v3}	S	brauner-gelb/brauner (10 YR 4/4 bis 10 YR 5/4), sehr schwach humoser und schwach saurer, schwach schluffiger Sand, Einzelkorngefüge, Skelettanteil < 1 %, 1-3 % Mn-Konkretionen.

2.1.3 Historie der Lysimeterböden und Lysimetergewinnung

Die Bodenmonolithe (L218, L219, L226 und L227) wurden am 24.11.1998 aus der Parzelle „Am Hülsgesweg“ der Gemarkung Bruch gewonnen und befinden sich seitdem in der Lysimeteranlage des Instituts für Radioagronomie (ab 01.10.2001 Agrosphäre). Zum Zeitpunkt der Entnahme war die Parzelle mit Feldgras bewachsen. Am 01.12.1998 wurde eine Bodenbearbeitung mit Grunddüngung (P+K) durchgeführt, Winterweizen eingesät und am 30.07.1999 bei Vollreife geerntet. Als Kontrolle diente ein 1 m²-Lysimeter (L229) mit einer Profilhöhe von 1,1 m, gefüllt 1994. Alle 5 Lysimeter wurden ein Jahr vor Versuchsbeginn (1998/1999) mit Winterweizen gleich bewirtschaftet.

2.1.4 Lysimeteraufbau und -anlage

Die Studien wurden entsprechend der BBA- Richtlinie 4-3, Teil IV vom Februar 1990 und deren Erweiterung (Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Bundesrepublik Deutschland, 1990 und 1991) in der Lysimeteranlage des ICG, Institut IV: Agrosphäre im Forschungszentrum Jülich GmbH durchgeführt.

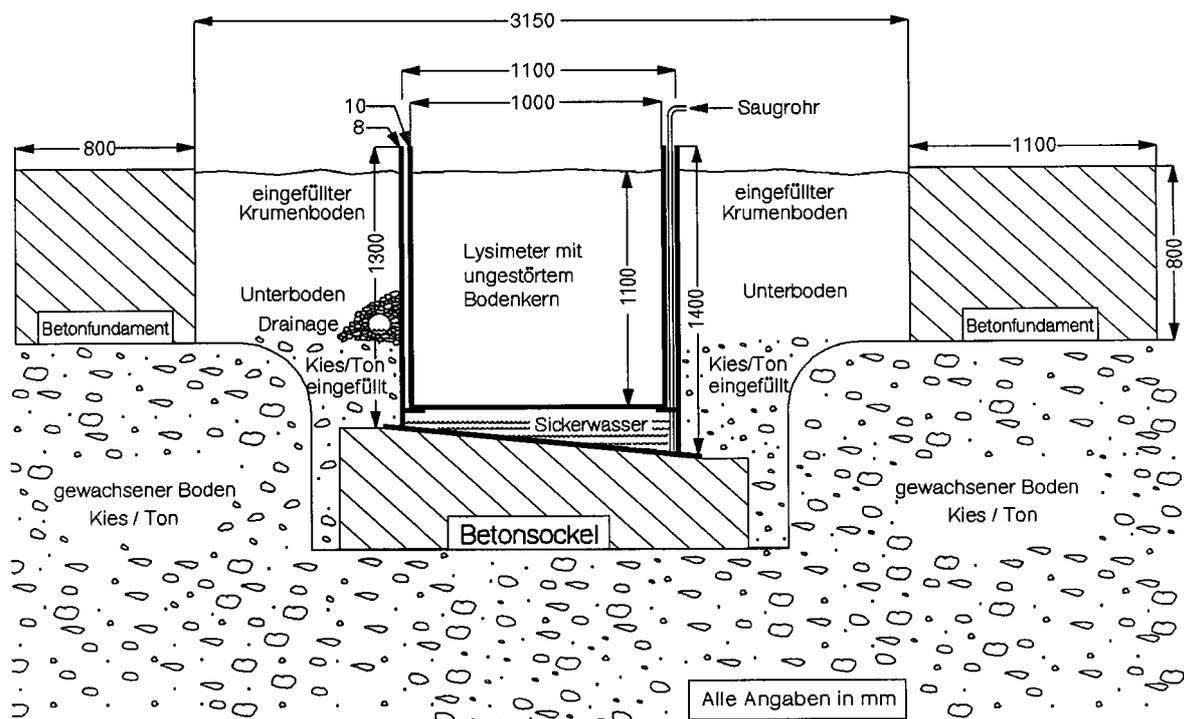


Abbildung 2: Querschnitt der Lysimeteranlage: Schematischer Aufbau der quadratischen 1 m²-Lysimeter (Steffens et al., 1992).

Es wurden 2 quadratische (L218 und L219) (Abbildung 2) und 3 runde Lysimeter (L226, L227 und L229) mit einer Fläche von je 1 m² und einer Füllhöhe von ca. 1,1 m eingesetzt.

Die Aufstellung der Lysimeter erfolgte in der Form, dass die im Feld gewonnene Einheit, bestehend aus Edelstahlmantel mit Siebboden und Bodenmonolith, zunächst auf eine flache Unterwanne gesetzt wurde, die mit Quarzsand und Kies in 2-3 mm und 5-8 mm Körnung gefüllt war, um den Austrag von Feinboden mit dem Sickerwasser zu reduzieren. Der Quarzsand schloss an den Siebboden an, während der Auslauf des abgeschrägten Wannensbodens im Bereich des groberen Kieses lag. Die gesamte Einheit (Edlestahlmantel mit Siebboden, Bodenmonolith und Unterwanne) wurde in einen Edelstahlbehälter, der fest im Boden installiert ist, eingelassen (Abbildung 2). Die Oberfläche des Lysimeterbodens hat das gleiche Niveau wie die umgebende Parzelle von ca. 9 m² (Steffens et al., 1992). Die Abdichtung zwischen Edelstahlbehälter und Lysimeter erfolgte durch Polyurethan-Hartschaum mit einer nach außen abschließenden, wasserabweisenden Silikonschicht. Das Sickerwasser tritt in die Edelstahlbehälter aus und wird über einen Teflonschlauch, der sich in einem fest installiertem Führungsrohr befindet, abgesaugt (Abbildung 2). Die umgebende

Kontrollparzelle sorgt bei den Versuchspflanzen für Wachstumsbedingungen, die der Situation eines Ackerbestands nahe kommen (Kubiak et al., 1988a; 1988b; Führ et al., 1989; Steffens et al., 1992).

Edelstahlbleche ca. 20 cm hoch wurden innen am Lysimeterrand platziert, um durch Starkregenereignisse keine spritzwasserbedingten Verluste zu bekommen.

Versuchsstandort ist das Freigelände im radioaktiven Kontrollbereich des ICG-IV: Agrosphäre, Forschungszentrum Jülich GmbH. Die in 25 bzw. 28 Jahren erhobenen Wetterdaten (langjähriges Mittel, 1961-1985) kennzeichnen nach Bergs et al. (1986) den Standort (geographische Länge: 6°24'35" Ost, Breite: 50°54'41" Nord) wie folgt:

Jährlicher Niederschlag	695,4 mm
(Mittel aus 28 ¹ Jahren, 1961-1988)	
Temperaturmittel	+9,5 °C
Relative Luftfeuchte	79 %

2.1.5 Die Prüf- und Vergleichssubstanz

Von jedem getesteten Langzeitdünger wurden zwei unterschiedlich markierte Verbindungen eingesetzt, zum einen ¹⁴C-markiert und zum anderen ¹⁵N-markiert. Die Prüfsubstanzen [¹⁴C]Ethylendiharnstoff (EDH-1), [¹⁵N]Ethylendiharnstoff (EDH-2), [¹⁴C]Acetyldiharnstoff (ADH-1, ADH-3) aus 2 Syntheseansätzen und [¹⁵N]Acetyldiharnstoff (ADH-2) wurden als Feststoffe von der BASF Aktiengesellschaft, Agrarzentrum Limburgerhof zur Verfügung gestellt.

2.1.5.1 Ethylendiharnstoff

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Ethylendiharnstoff sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

¹ plus 3 weitere Jahre, die bei Bergs et al. (1986) nicht berichtet wurden.

Tabelle 4: Chemische und physikalische Eigenschaften von Ethylendiharnstoff (EDH-1 und EDH-2).

Summenformel:	$C_4H_{10}N_4O_2$
Strukturformel:	
	★ ^{14}C -Markierungsposition (EDH-1) + ^{15}N -Markierungsposition (EDH-2)
CAS-Nr.:	1852-14-8
EINECS-Nr.:	217-441-1
Spezifische Radioaktivität (EDH-1):	9420 kBq g ⁻¹
N-Gehalt:	38,4 %
^{15}N - Gehalt (EDH-2):	> 99 %
Molekulargewicht:	146 g mol ⁻¹
Löslichkeit in Wasser (bei 20°C):	72,5 g L ⁻¹
Chemische Reinheit EDH-1 / EDH-2:	67 % / 99 % (HPLC)
Radiochemische Reinheit EDH-1	99 % (radio-DC)

2.1.5.2 Acetyldiharnstoff

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Acetyldiharnstoff sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5: Chemische und physikalische Eigenschaften von Acetyldiharnstoff (ADH-1, ADH-2 und ADH-3).

Summenformel:	$C_4H_6N_4O_2$
Strukturformel:	
	★ ^{14}C -Markierungsposition (ADH-1 und ADH-3) + ^{15}N -Markierungsposition (ADH-2)
CAS-Nr.:	496-46-8
EINECS-Nr.:	207-821
Spezifische Radioaktivität ADH-1:	9660 kBq g ⁻¹
Spezifische Radioaktivität ADH-3:	9800 kBq g ⁻¹

Fortsetzung Tabelle 5

N-Gehalt:	39,4 %
¹⁵ N- Gehalt ADH-2:	> 99 %
Molekulargewicht:	142 g mol ⁻¹
Löslichkeit in Wasser (bei 20°C):	0,84 g L ⁻¹
Hydrolysestabilität pH4, pH7, pH9:	stabil
Chemische Reinheit ADH-1/ADH-2/ADH 3:	96 %/97 %/98 % (HPLC)
Radiochemische Reinheit ADH-1/ADH-3	98 %/99 % (radio-DC)

2.1.5.3 Vergleichssubstanz Harnstoff

Für die anteilige Applikation auf allen Lysimetern und in den Laborstudien wurde Harnstoff p.a. (1.08487.0500) von der Fa. Merck mit der Chargennummer K25031287 945 mit einer chemischen Reinheit von 99,5 % (Harnstoff-1) verwendet. Bei der Harnstoff-Düngung im Kontroll-Lysimeter (L229) wurde im ersten Jahr ¹⁵N-markierter Harnstoff (Harnstoff-2, EURISO-TOP, Chargennummer S0761) mit 3,12 % anteilig zugemischt. Der Harnstoff-2 war zu >99 % mit dem stabilen Stickstoff Isotop ¹⁵N markiert und zu 98 % chemisch rein (Tabelle 6).

Tabelle 6: Chemische und physikalische Eigenschaften von Harnstoff (Harnstoff-1 und Harnstoff-2).

Summenformel:	CH ₄ ON ₂
CAS-Nr.:	57-13-6
N-Gehalt:	46 %
¹⁵ N-Gehalt (Harnstoff-2)	> 99 %
Molekulargewicht	60 g mol ⁻¹
Löslichkeit in Wasser (bei 20 °C):	1080 g L ⁻¹
Chemische Reinheit Harnstoff-1/Harnstoff-2:	99,5 %/98 %

2.1.6 Applikationsdaten

Die erste Applikation der beiden Prüfsubstanzen zu Hafer erfolgte am 12.04.2000. Im Anschluss an die Applikationen wurden 2,5 mm auf alle 5 Lysimeter beregnet. Zwei Tage später wurden die Lysimeter nochmals mit 2,5 mm beregnet.

2.1.6.1 Die Applikationsdaten von Ethylendiharnstoff (EDH)

EDH wurde auf 2 Lysimeter (L218/L219) einen Tag nach Aussaat des Hafers am 12.04.2000 ausgebracht. Die Applikationsmengen und die ^{14}C -Aktivität sind aus Tabelle 7 und aus Tabelle 8 sind die Stickstoffmengen zu entnehmen. Das EDH für Lysimeter 218 wurde mit 0,83 % ^{15}N angereichert, bezogen auf die N-Gesamtmenge im EDH. Eine geplante Anreicherung auf ca. 3 % konnte aufgrund zu geringer ^{15}N -markierter Prüfsubstanz (EDH-2) von 0,16 g nicht erreicht werden. Als schnell verfügbare N-Quelle wurden 25 % des insgesamt gedüngten N in Form von Harnstoff-1 zugemischt. Das EDH/Harnstoffgemisch wurde in 310 mL aqua dest. gelöst, 3 mL wurden zur Archivierung und Analytik entnommen und 307 mL mit einer 5 mL Kolbenhubpipette tropfenweise auf die Lysimeteroberflächen mit einem Tropfenabstand von ca. 2 cm aufgebracht. Das Ausbringen der Applikationslösung erfolgte mäanderförmig auf den Lysimeterboden: Nach jedem Überfahren des Bodens wurde die Richtung geändert, so dass abwechselnd parallel und quer zu den Reihen aufgetropft wurde.

Tabelle 7: EDH-Studie: Applikationstermin und -mengen sowie die Markierungen des Ethylendiharnstoff mit ^{14}C und ^{15}N .

Applikationstermin	Prüfsubstanz	Lysimeter 218			Lysimeter 219		
		g m ⁻²	Radioaktivität		g m ⁻²	Radioaktivität	
			kBq g ⁻¹	kBq		kBq g ⁻¹	kBq
12.04.2000	EDH-1[^{14}C]	19,85	9420	186958	20,01	9420	188448
	EDH-2[^{15}N]	0,16	n.r.	n.r.	n.a.	n.a.	n.a.
	EDH-1 + EDH-2	20,01	9345	186958	20,01	9420	188448
	Harnstoff-1	5,46	n.r.	n.r.	5,48	n.r.	n.r.

n.r. = nicht radioaktiv, n.a. = nicht appliziert

Tabelle 8: EDH-Studie: Applizierte Stickstoffmengen zu Hafer.

Applikationstermin	Prüfsubstanz	Lysimeter 218		Lysimeter 219	
		g N m ⁻²	kg N ha ⁻¹	g N m ⁻²	kg N ha ⁻¹
12.04.2000	EDH-1[^{14}C]	7,61	76,1	7,67	76,7
	EDH-2[^{15}N]	0,06	0,6	n.a.	n.a.
	EDH-1 + EDH-2	7,67	76,7	7,67	76,7
	Harnstoff-1	2,55	25,5	2,55	25,5
	Gesamt:	10,22	102,2	10,22	102,2

n.a. = nicht appliziert

2.1.6.2 Die Applikationsdaten von Acetylendiharnstoff (ADH)

Erstapplikation von ADH (2000)

ADH wurde auf 2 Lysimeter (L226/L227) ebenfalls einen Tag nach der Aussaat des Hafers am 12.04.2000 ausgebracht. Die Applikationsmengen sind in Tabelle 9 für die ^{14}C -Aktivität und in Tabelle 10 für die Stickstoffmengen dargestellt. Auf Lysimeter 226 wurden zusammen mit dem ^{14}C -markierten ADH-1 0,62 g ^{15}N -markiertes ADH-2 appliziert, welches eine Anreicherung von 3,18 % ^{15}N , bezogen auf die N-Gesamtmenge im ADH, bedeutete. Als schnell verfügbare N-Quelle wurden hier ebenfalls ca. 25 % des insgesamt gedüngten N in Form von Harnstoff-1 zugemischt. Da ADH nur eine geringe Wasserlöslichkeit besitzt, wurden ADH (^{14}C - und ^{15}N -markiert) und Harnstoff, der durch Vermahlen an die Korngröße des ADH angeglichen wurde, in einer 250 mL Duranflasche mit Schraubdeckel in einem Trommelmischer gemischt. Die Gemische wurden nach Entnahme von Archivmustern und Analysenproben mit einem Pulverstreuer auf die gesamte Lysimeteroberfläche ausgebracht.

Zweitapplikation von ADH (2001)

ADH wurde zum zweiten Mal (am 01.03.2001) auf die Lysimeter 226 und 227 zu Wintergerste ausgebracht. Die applizierten ^{14}C -Gehalte sind in Tabelle 9 aufgeführt und die N-Gehalte in Tabelle 10. Lysimeter 226, das bei der 1. Applikation ^{14}C -/ ^{15}N -markiertes ADH erhalten hatte, wurde bei der 2. Applikation mit 31,86 g ^{14}C -ADH und 8,56 g Harnstoff-1 gedüngt. Auf Lysimeter 227 wurden 0,96 g ^{15}N -markiertes ADH-2 zusammen mit 30,84 g des ^{14}C -markierten ADH-3 und 8,55 g Harnstoff-1 (25 % bezogen auf Dünger-N) appliziert. Bezogen auf den ADH-N wurde eine Anreicherung von 3,25 % ^{15}N berechnet. Da ADH nur eine geringe Wasserlöslichkeit besitzt, wurden ADH (^{14}C und ^{15}N -markiert) und Harnstoff, der durch Vermahlen an die Korngröße des ADH angeglichen wurde, in einer 250 mL Duranflasche mit Schraubdeckel in einem Rhönradmischer 30 min gemischt. Die Gemische wurden nach Entnahme von Archivmustern (ca. 0,1 g) und Analysenproben (ca. 0,2 g) mit getrocknetem Boden (ca. 40 g) versetzt und noch einmal im Rhönradmischer für 20 min gemischt. Das Boden/Substanz-Gemisch wurde dann mit einem Löffelspatel gleichmäßig auf die Lysimeteroberfläche ausgebracht. Hierbei wurden die Getreideblätter mit Glasstäben zur Seite gehalten und das Boden/Substanz-Gemisch zwischen den Reihen appliziert. Das helle Gemisch war gut sichtbar, so dass die Verteilung relativ gleichmäßig erfolgen konnte. Mit einem Handzerstäuber wurde das ausgebrachte Boden/Substanz-Gemisch mit weniger als

500 mL m⁻² H₂O angefeuchtet.

Tabelle 9: ADH-Studie: Applikationstermine und -mengen des ¹⁴C- und ¹⁵N-markierten ADH und Harnstoff.

Applikations-termin	Prüfsubstanz	Lysimeter 226			Lysimeter 227		
		g m ⁻²	Radioaktivität		g m ⁻²	Radioaktivität	
			kBq g ⁻¹	kBq		kBq g ⁻¹	kBq
12.04.2000	ADH-1[¹⁴ C]	20,29	9660	196036	20,31	9660	196222
	ADH-2[¹⁵ N]	0,62	n.r.	n.r.	n.a.	n.a.	n.a.
	ADH-1 + ADH-2	20,91	9374	196036	20,31	9660	196222
	Harnstoff-1	5,64	n.r.	n.r.	5,58	n.r.	n.r.
01.03.2001	ADH-3[¹⁴ C]	31,86	9800	312273	30,84	9800	302230
	ADH-2[¹⁵ N]	n.a.	n.a.	n.a.	0,96	n.r.	n.r.
	ADH-3 + ADH-2	31,86	9800	312273	31,80	9503	302230
	Harnstoff-1	8,56	n.r.	n.r.	8,55	n.r.	n.r.
Summe	ADH-1 und ADH-3	52,15	- ¹⁾	508310	51,15	- ¹⁾	498452
	ADH-2	0,62	n.r.	n.r.	0,96	n.r.	n.r.
	ADH-1,-2,-3	52,78	9631	508310	52,12	9564	498452
	Harnstoff-1	14,20	n.r.	n.r.	14,40	n.r.	n.r.

n.r. = nicht radioaktiv; n.a. = nicht appliziert

¹⁾ nicht relevant

Tabelle 10: ADH-Studie: Applizierte Stickstoffmengen zu Hafer am 12.04.2000 und zur Wintergerste am 01.03.2001.

Applikations-termin	Prüfsubstanz	Lysimeter 226		Lysimeter 227	
		g N m ⁻²	kg N ha ⁻¹	g N m ⁻²	kg N ha ⁻¹
12.4.2000	[¹⁴ C]ADH-1	8,00	80,0	8,01	80,1
	[¹⁵ N]ADH-2	0,25	2,5	n.a.	n.a.
	ADH-1 + ADH-2	8,25	82,5	8,01	80,1
	Harnstoff-1	2,63	26,3	2,60	26,0
	Gesamt:	10,88	108,8	10,61	106,1
1.3.2001	[¹⁴ C]ADH-3	12,56	125,6	12,16	121,6
	[¹⁵ N]ADH-2	n.a.	n.a.	0,40	4,0
	ADH-1 + ADH-2	12,56	125,6	12,56	125,6
	Harnstoff-1	3,99	39,9	3,99	39,9
	Gesamt:	16,54	165,4	16,55	165,5
Summe 12.4.2000 + 1.3.2001	[¹⁴ C]ADH-1+[¹⁴ C]ADH-3	20,56	205,6	20,17	201,7
	[¹⁵ N]ADH-2	0,25	2,5	0,40	4,0
	ADH-1+ADH-2+ADH-3	20,81	208,1	20,57	205,7
	Harnstoff-1	6,62	66,2	6,59	65,9
	Gesamt:	27,43	274,3	27,16	271,6

n.a. = nicht appliziert

2.1.6.3 Die Applikationsdaten der Vergleichssubstanz Harnstoff

Erstapplikation von Harnstoff (2000)

Als Kontrolle zu den Langzeitdüngern EDH und ADH erfolgte auf Lysimeter 229 (Kontrolllysimeter) eine reine Harnstoff-Applikation. Dazu wurden 22,99 g ¹⁴N-Harnstoff (Harnstoff-1) und 0,72 g ¹⁵N-Harnstoff (Harnstoff-2) in eine 250 mL Duranflasche gegeben und in 80 mL aqua dest. gelöst. Von der Lösung wurden 1 mL als Archivmuster und 7 mL zur Analytik entnommen. Die restlichen 72 mL wurden, wie im Fall von Ethylendiharnstoff beschrieben, mit einer 5 mL Kolbenhubpipette auf das Lysimeter getropft. Die Flasche wurde dreimal gründlich mit je 5 mL nachgespült und diese Mengen wurden ebenfalls appliziert. Insgesamt war das Applikationsgemisch mit 3,12 % ¹⁵N angereichert. Es wurden 9,95 g N m⁻² ausgebracht (Tabelle 11).

Zweitapplikation von Harnstoff (2001)

Der Harnstoff wurde am 01.03.2001 auf Lysimeter 229 (Kontrolle) wiederholt appliziert. Dazu wurden 37,92 g Harnstoff-1 in 80 mL dest. Wasser gelöst, 1 mL wurden für das Archiv und 7 mL für die Analytik entnommen und der Rest von 72 mL mit einer 5 mL Kolbenhubpipette gleichmäßig zwischen die Reihen der Wintergerste getropft. Wie bei der ADH-Studie wurden die Pflanzen zur Seite gehalten, so dass die Harnstofflösung nur zwischen den Reihen auf den Boden gelangte (Tabelle 11).

Tabelle 11: Kontrolle (Harnstoff): Applikationstermine und -mengen.

Applikationstermin	Prüfsubstanz	Lysimeter 229		
		g m ⁻²	g N m ⁻²	kg N ha ⁻¹
12.04.2000	Harnstoff-1	20,69	9,65	96,5
	Harnstoff-2(¹⁵ N)	0,65	0,30	3,0
	Gesamt:	21,34	9,95	99,5
01.03.2001	Harnstoff-1	34,12	15,92	159,2
	Harnstoff-2(¹⁵ N)	n.a.	n.a.	n.a.
	Gesamt:	34,12	15,92	159,2
Summe	Harnstoff-1	54,81	25,57	255,7
	Harnstoff-2(¹⁵ N)	0,65	0,30	3,0
	Gesamt:	55,46	25,87	258,7

n.a. = nicht appliziert

2.1.7 Pflanzenbauliche Bewirtschaftung der Lysimeter

Alle landwirtschaftlichen Kultur-, Pflanzenschutz- und Düngemaßnahmen erfolgten in Übereinstimmung mit der landwirtschaftlichen Praxis. In allen Lysimetern und den sie umgebenden Parzellen wurden in der Regel die gleichen Maßnahmen durchgeführt.

Die Fruchtfolge startete im April 2000 mit Hafer, gefolgt von Wintergerste 2000/2001 und endete mit Winterweizen 2001/2002. Nach der Winterweizenernte waren die Lysimeter bis zur Endbeprobung unbewachsen (Abbildung 1).

Bei dem für Pflanzenschutzmaßnahmen verwendetem Spritzgerät handelte es sich um eine im Forschungszentrum Jülich hergestellte Druckspritze mit Querbalken. Sie ist mit Düsen versehen, wie sie auch bei Großspritzen Verwendung finden (**Kubiak, 1986**). Die Düngemaßnahmen der Lysimeter sowie der sie umgebenden Kontrollparzellen wurden den Voraussetzungen der Böden und Kultur angepasst. Die im Folgenden beschriebenen Düngemaßnahmen beziehen sich auf die Lysimeter. Die durchgeführten Pflege-, Dünge- und Pflanzenschutzmaßnahmen sind in den Tabelle 12 bis Tabelle 14 aufgeführt. Grundsätzlich wurde die Umgebungspartzele gleich behandelt.

2.1.7.1 Erste Vegetationsperiode 2000 (Hafer)

Die Aussaat des Hafers erfolgte am 11. April 2000, die Ernte im Zustand der Vollreife (Entwicklungsstadium EC 91-92; **Zadoks et al., 1974**) am 01.08.2000. Es wurden 532 Körner m⁻² bei einem Reihenabstand von ca. 10 cm und einer Saattiefe von 3-4 cm ausgesät. Die etwas höhere Saattiefe wurde gewählt, weil 4 Zwischenbeprobungen bis zur Ernte mit einer Entnahme von je 20 Pflanzen durchgeführt wurden.

Im Januar 2001 wurde in Absprache mit den Partnern bei der BASF Aktiengesellschaft beschlossen, dass die EDH-Studie (Lysimeter 218 und 219) abgebrochen werden soll. Daraufhin wurden keine Pflanzenschutzmaßnahmen und Düngungsmaßnahmen mehr durchgeführt, da die Endbeprobung in Frühjahr nach Beendigung der Sickerwasserperiode durchgeführt werden sollte. Die Endbeprobung dieser Lysimeter wurde Mitte Mai 2001 vorgenommen.

Tabelle 12: EDH-Lysimeter (218, 219), ADH-Lysimeter (226, 227) und Kontrolllysimeter (229): Bewirtschaftungs- und Pflegemaßnahmen der ersten Versuchskultur Hafer (2000).

Aussaat:	11.04.2000	Saatstärke:	532 Körner m ⁻²
Sorte:	Jumbo	Saattiefe:	3-4 cm
Beize:	Agrano DUW 2000	Reihenabstand:	10 cm

Düngemaßnahmen zusätzlich zu der N-Düngung.						
Datum	Dünger	g m ⁻²	kg ha ⁻¹	Nährstoffe	G m ⁻²	kg ha ⁻¹
11.04.2000	Thomaskali	100	1000	P ₂ O ₅ (8 %)	8	80
				K ₂ O (15 %)	15	150
				MgO	6	60

Unkrautbekämpfung:

Es wurde keine chemische Unkrautbekämpfung durchgeführt. Unkräuter wurden bei Zwischenprobenahmen gejätet und verblieben im Lysimeter bzw. auf der Parzelle.

Pflanzenschutzmaßnahmen:

Datum	Mittel	Wirkstoff	Aufwandmenge		Maßnahme
			g, mL m ⁻²	kg, L ha ⁻¹	
24.04.2000	Schneckenkorn	6 % Metaldehyd	0,6	6	Molluscizid
09.06.2000	Zenit	Fenpropidine	0,075	0,75	Fungizid
	Pirimor	500 g kg ⁻¹ Pirmicarb	0,03	0,3	Insektizid

Ernte: Am 31.07.00 die Umgebungsparzelle und am 01.08.00 die Lysimeter

Bodenbearbeitung:

Datum	
02.08.2000	Grubbern (0-10 cm)

2.1.7.2 Zweite Vegetationsperiode 2001 (Wintergerste)

Die Aussaat der Wintergerste erfolgte am 29. September 2000, die Ernte am 09. Juli 2001 (Acetylendiharnstoff Lysimeter und Kontrolllysimeter) im Zustand der Vollreife (EC 91-92). Es wurden 485 Körner m⁻² bei einem Reihenabstand von ca. 12,5 cm und ca. 3-4 cm tief gesät. Die höhere Saatchichte berücksichtigte die geplanten 4 Zwischenbeprobungen von je 20 Pflanzen.

Im Fall der EDH-Studie wurde die Wintergerste im Stadium EC 49 am 08.05.2001 geerntet. Der Boden wurde im Anschluss an die Ernte am 09/10.05.2001 (0-50 cm Schichten) und 17.05.2001 (50-110 cm Schichten) über das 1,1 m tiefe Profil beprobt (siehe 2.1.8.5).

Tabelle 13: EDH-Lysimeter (218, 219), ADH-Lysimeter (226, 227) und Kontrolllysimeter (229): Bewirtschaftungs- und Pflegemaßnahmen der zweiten Versuchskultur Wintergerste (2000-2001).

Aussaat:	29.09.2000	Saatstärke:	485 Körner m ²
Sorte:	Theresa	Saattiefe:	3-4 cm
Beize:	Baytan	Reihenabstand:	12,5 cm

Düngemaßnahmen zusätzlich zu der N-Düngung:

Datum	Dünger	g m ⁻²	kg ha ⁻¹	Nährstoffe	g m ⁻²	kg ha ⁻¹
26.09.2000	Thomasphosphat	46	460	P ₂ O ₅ (15 %)	7	70
	Patentkali	44	440	K ₂ O (30 %)	13	130
				MgO (10 %)	4	40
				SO ₄ (18 %)	8	80

Pflanzenschutzmaßnahmen:

Datum	Mittel	Wirkstoff	Aufwandmenge		Maßnahme
			g, mL m ⁻²	kg, L ha ⁻¹	
29.09.2000	Schneckenkorn	6 % Metaldehyd	0,6	6	Molluscizid
09.10.2000	Schneckenkorn	6 % Metaldehyd	1,0	10	Molluscizid
12.03.2001	Azur	400 g L ⁻¹ Isoproturon	0,25	2,5	Herbizid
		100 g L ⁻¹ Ioxynil			
		20 g L ⁻¹ Diflufenican			
27.03.2001*	Mesurool	4 % Methiocarb	0,4	4	Molluscizid
03.05.2001*	Moddus	Trinexapac-ethyl	0,07	0,7	Wachstumsregler
	Pirimor	500 g kg ⁻¹ Pirmicarb	0,03	0,3	Insektizid
28.05.2001*	Pronto plus	133 g L ⁻¹	0,15	1,5	Fungizid
		Tebuconazole			
		250 g L ⁻¹ Spiroxamine			
30.05.2001*	Giftweizen	Zink Phosphid	25 Körner	-	Rodentizid

Ernte: am 09.07.2001

Bodenbearbeitung:

Datum	
14.09.2000	Umgraben (0-25 cm)
28.09.2000	Saatbettbereitung
12.07.2001*	Grubbern, Stoppeln leicht eingearbeitet (0-10 cm)

* = Maßnahme wurde nur bei L 226, L 227 und L 229 durchgeführt.

2.1.7.3 Dritte Vegetationsperiode 2002 (Winterweizen)

Die dritte Versuchskultur Winterweizen wurde am 26. Oktober 2001 ausgesät. Es wurden ca. 420 keimfähige Körner pro m² bei einem Reihenabstand von ca. 12,5 cm 3-4 cm tief gesät. Die Saattiefe entsprach der landwirtschaftlichen Praxis, da nur eine Winterweizenbeprobung zum Ende der Vegetationszeit vorgesehen war. Die Ernte wurde am 17.07.2002 im Stadium der Vollreife (EC 91-92) durchgeführt. Nach der Winterweizenernte wurden die Stoppeln am 15.08.2002 mit einer Hacke in die oberen 10 cm eingearbeitet. Das aufwachsende Unkraut

wurde bis zur Endbeprobung im April 2003 bei Bedarf von Hand gejätet und auf dem Lysimeter belassen.

Tabelle 14: ADH-Lysimeter (226, 227) und Kontrolllysimeter (229): Bewirtschaftungs- und Pflegemaßnahmen der dritten Versuchskultur Winterweizen (2001-2002).

Aussaat:	26.10.2001	Saatstärke:	420 Körner m ⁻²
Sorte:	Drifter	Saattiefe:	3-4 cm
Beize:	Arena C	Reihenabstand:	12,5 cm

Düngemaßnahmen zusätzlich zu den N-Düngern

Datum	Dünger	g m ⁻²	kg ha ⁻¹	Nährstoffe	g m ⁻²	kg ha ⁻¹
26.02.2002	Thomasphosphat	33	330	P ₂ O ₅ (15 %)	5	50
	Patentkali	60	600	K ₂ O (30 %)	18	180
				MgO (10 %)	6	60
				SO ₄ (18 %)	11	110
12.03.2002	Harnstoff	26	260	N (46 %)	12	120
06.05.2002	Harnstoff	17,4	174	N (46 %)	8	80

Pflanzenschutzmaßnahmen

Datum	Mittel	Wirkstoff	g, mL m ⁻²	kg, L ha ⁻¹	Maßnahme
26.10.2001		6% Metaldehyd	1,0	10 kg	Molluscizid
05.03.2002	Unix	75 % Cyprodinile	0,1	1,0	Fungizide
	Pronto plus	133 g L ⁻¹ Tebuconazole 250 g L ⁻¹ Spiroxamine	0,15	1,5	
28.03.2002	Azur	400 g L ⁻¹ Isoproturon	0,2	2,0	Herbizid
		100 g L ⁻¹ Ioxynil			
		20 g L ⁻¹ Diflufenican			
24.04.2002	Moddus	Trinexapac-ethyl	0,07	0,7	Wachstumsregler
	Pronto plus	133 g L ⁻¹ Tebuconazole	0,15	1,5	Fungizid
		250 g L ⁻¹ Spiroxamine			
29.05.2002	Pirimor	500 g kg ⁻¹ Pirmicarb	0,03	0,3	Insektizid
05.06.2002	Folicur	250 g kg ⁻¹ Tebuconazole	0,1	1,0	Fungizid

Ernte: am 17.07.2002

Bodenbearbeitung

Datum	
02.10.2001	Umgraben (0-25 cm)
26.10.2001	Saatbettbereitung
15.08.2002	Grubbern, Stoppeln oberflächlich eingearbeitet (0-10 cm)

2.1.8 Probenahme und Analytik

In den folgenden Kapiteln ist die Datenerfassung, Probenahme und Probenaufbereitung der untersuchten Pflanzen, Böden und Sickerwässern dargestellt.

2.1.8.1 Erfassung der Klimadaten

Die Klimadaten (Lufttemperatur, Luftfeuchte und Niederschlag) wurden von dem Datenerfassungssystem InterMAC der Fa. Schuehle in der Wetterstation der Lysimeteranlage aufgezeichnet. Bedingt durch Baumassnahmen waren die Daten jedoch nicht kontinuierlich erfasst worden, so dass überwiegend die Daten der zentralen Wetterstation der Forschungszentrum Jülich GmbH, die ca. 500 m Luftlinie entfernt ist, soweit vorhanden, herangezogen wurden.

2.1.8.1.1 Niederschlag und Zusatzberechnung

Bei einem mittleren jährlichen Niederschlag von 695,4 mm (Standort: Wetterstation der Forschungszentrum Jülich GmbH, 1961-1988) ist gemäß der BBA - Richtlinie 4-3, Teil IV vom Februar 1990 (Biologische Bundesanstalt für Land und Forstwirtschaft, Bundesrepublik Deutschland, 1990) und deren Erweiterung 1991 (BBA, 1991) für Lysimeterversuche eine Ergänzung auf 800 mm vorzusehen. Gleich verteilt auf 12 Monate, ergibt sich eine zusätzliche Berechnung von ca. 15 % gegenüber dem langjährigen Monatsmittel des Standortes Jülich. Tatsächlich wurden jedoch 22,2 % an zusätzlicher Berechnung angestrebt, um bei Versuchsende nicht in ein Defizit zu gelangen. Die angestrebte Wassermenge (Niederschlag plus Berechnung) betrug 850,1 mm a⁻¹ (Tabelle 15).

Tabelle 15: Mittlere jährliche Niederschlagsverteilung und die angestrebten monatlichen Wassermengen.

Monat	Langjähriges Mittel Mm	Berechnung mm 22,2 % vom langjährigen Mittel	Angestrebte Wassermenge mm (Niederschlag und Berechnung)
Januar	51,1	11,4	62,5
Februar	42,6	9,5	52,1
März	58,0	12,9	70,9
April	48,9	10,9	59,8
Mai	68,7	15,3	84,0
Juni	71,2	15,8	87,0
Juli	71,8	16,0	87,8
August	63,0	14,0	77,0
September	51,0	11,3	62,3
Oktober	51,3	11,4	62,7
November	59,6	13,3	72,9
Dezember	58,2	12,9	71,1
Summe	695,4	154,7	850,1

Das Niederschlagsdefizit eines Monats wurde möglichst im darauffolgenden Monat ausgeglichen. Die Zusatzberegnung erfolgte mit einer handelsüblichen Gärtnergießkanne mit feiner Brause, soweit möglich, im Anschluss an natürliche Niederschläge. Um Verschlammung und Überstauung der Böden zu vermeiden, wurde die Beregnung in Einzelgaben von 1,25 mm bis 2,5 mm durchgeführt, so dass in der Regel eine Gesamtmenge von maximal 10 mm d⁻¹ erreicht wurde.

2.1.8.1.2 Bodentemperatur

Über Temperaturfühler (Pt 100 nach DIN 43760, Fa. Adolf Thies GmbH & Co KG) wurde die Bodentemperatur in je einem Parallellysimeter der EDH- und der ADH-Studie sowie im Kontroll-Lysimeter in 20 cm Tiefe ermittelt. Die Messwerte wurden ebenfalls mit dem InterMAC System der Fa. Schuehle kontinuierlich in 10 min Abständen registriert.

2.1.8.2 Analyse des ¹⁵N/¹⁴N-Isotopenverhältnisses

Das ¹⁵N/¹⁴N-Isotopenverhältnis wurde mit Hilfe eines CF-IRMS (Continuous Flow - Isotope Ratio Mass Spectrometer) der Fa. Micromass gemessen, indem das Verhältnis zwischen dem schweren Isotop ¹⁵N und dem leichteren Isotop ¹⁴N bestimmt und mit einem Standard verglichen wurde. Als Referenzgas (Standard) wird atmosphärischer Stickstoff mit einem zertifizierten ¹⁵N/¹⁴N-Verhältniss verwendet und kann somit auch direkt für die laufenden Messungen als Laborstandard benutzt werden. Die Stickstofffraktion wird in elementaren Stickstoff (N₂) überführt und in die Massen 28, 29 und 30 aufgetrennt. Die relative Abweichung des ¹⁵N-Gehaltes einer Probe vom ¹⁵N-Gehalt des Standards wird als δ¹⁵N-Wert bezeichnet und in [‰] ausgedrückt. Das IRMS ermittelt δ¹⁵N-Werte, die wie folgt definiert sind:

Gleichung 1: Berechnung des δ¹⁵N.

$$\delta^{15}\text{N} [\text{‰}] = \frac{{}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}\text{-Verhältnis}_{(\text{Probe})} - {}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}\text{-Verhältnis}_{(\text{Standard})}}{{}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}\text{-Verhältnis}_{(\text{Standard})}} * 1000$$

Als Standardwert wird dabei das ¹⁵N/¹⁴N-Isotopenverhältnis von molekularem Luftstickstoff herangezogen. Nach **Mariotti (1983)** beträgt dieses 0,3663 Atom %. Die δ¹⁵N-Werte wurden

in die N-Massen wie folgt umgerechnet:

Gleichung 2: Berechnung des ^{15}N -Gehaltes in der Probe.

$$\text{mg } ^{15}\text{N (excess)} = 0,3663 * \delta^{15}\text{N} * \text{mg N (N-Fraktion)} * 10^{-5}$$

Mit der Kopplung IRMS und Elementaranalysator (ANA 1500, Automatic Nitrogen Analysier) der Fima Micromas ist die Isotopenanalyse von festen und flüssigen Proben möglich. Gleichzeitig kann der Stickstoffgehalt der Probe ermittelt werden.

2.1.8.3 Analyse des [^{14}C]ADH und [^{14}C]EDH

2.1.8.4 Sickerwässer

Die Sickerwasserprobenahme erfolgte im Abstand von höchstens 4 Wochen. Das Auftreten von Sickerwasser wurde wöchentlich bzw. in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge kontrolliert. Bei Mengen von mehr als ca. 40 L wurde das Sickerwasser vor Ablauf der 4 Wochen entnommen. Anschließend galt wieder das 4-Wochenintervall.

Das Sickerwasser wurde nach Gewinnung vorzugsweise direkt untersucht. Die aus technischen Gründen evtl. notwendige kurzfristige Lagerung bis zu maximal 4 Wochen erfolgte bei $+3^\circ \pm 1^\circ \text{C}$. Konnte die Aufarbeitung nicht innerhalb der 4 Wochen erfolgen, so wurden Aliquote für die Analytik bei -20°C eingefroren.

Das Sickerwasser wurde aus dem Lysimetersumpf über einen Teflonschlauch mit einer Membranpumpe in einen ca. 100 L fassenden Edelstahlbehälter abgesaugt. Durch Wägung mit einer Unterflurwaage (Tol 2194, Fa. Mettler Toledo) erfolgte die Volumenbestimmung des Sickerwassers. Am Tag der Probenahme wurden dann auch der pH-Wert mit einem pH-Meter der Fa. Mettler Toledo, Typ MP 230 bestimmt.

Zur $^{14}\text{CO}_2$ -Bestimmung wurden ca. 2 L in Glasflaschen, zur N-Bestimmung ca. 1 L in PE-Flaschen abgefüllt und in einer Kühlkammer bei $+3^\circ \text{C} \pm 1^\circ \text{C}$ gelagert. Für die Wirkstoffanalytik wurden weitere 2 L und als Rückstellmuster 1 L bei -20°C eingefroren.

2.1.8.4.1 Radiokohlenstoff und [¹⁴C]ADH und [¹⁴C]EDH im Sickerwasser

Die Radioaktivität des Sickerwassers wurde in 10 mL–Aliquoten im Flüssigkeits-Szintillationsspektrometer (LSC) TRI-CARB 2500 TR (Perkin Elmer Life Sciences) unter Zusatz von 10 mL Ultima Gold™ XR (Perkin Elmer Life Sciences) bestimmt. Die Messzeit betrug maximal 15 min oder bis zu dem Zeitpunkt, wo ein 2 Sigma Wert von 1 % (Zählstatistik) erreicht wurde. Die Nachweisgrenze lag bei 0,4 Bq pro LSC-Probe. Berechnet auf einen Liter, ergibt sich somit eine Nachweisgrenze von 40 Bq. Dies ergibt unter Berücksichtigung der spezifischen Radioaktivität eine Nachweisgrenze von 0,0043 mg L⁻¹/0,0043 mg L⁻¹ für EDH (L218/L219) und 0,0043 mg L⁻¹/0,0041 mg L⁻¹ für ADH (L226/L227) nach der ersten Applikation und 0,0041 mg L⁻¹/ 0,0041 mg L⁻¹ (L226/L227) nach der zweiten Applikation.

Ausgehend von der gemessenen Radioaktivität wurden auf Basis der spezifischen Radioaktivität der eingesetzten Substanzen Wirkstoffäquivalente (WÄ) nach folgender Gleichung errechnet:

Gleichung 3: Berechnung von EDH- und ADH-Äquivalenten.

$$W\ddot{A}[g] = \frac{\text{Radioaktivität in der Fraktion [Bq]}}{\text{spezifische Radioaktivität [Bq g}^{-1}\text{]}}$$

Die Äquivalente geben an, wie viel EDH bzw. ADH der gemessenen Radioaktivität entspricht, unter der Annahme, dass die gesamte Radioaktivität EDH bzw. ADH repräsentiert.

2.1.8.4.2 Chromatographische Bestimmung des EDH

Da die Radioaktivitätsgehalte für eine direkte Wirkstoffanalytik nicht hoch genug waren, mussten die Sickerwasserproben ca. um den Faktor 100 eingeeengt werden. Es wurden für jede Substanz voneinander unabhängige Methoden verwendet und zwar eine Radio-Dünnschichtmethoden und eine Radio-HPLC-Methode.

Eine Probe von je 500 – 1000 mL Sickerwasser (EDH Proben) wurde am Vakuumrotationsverdampfer auf < 4-5 mL eingeeengt (Wasserbadtemperatur 60° C, Vakuumdruck 100 mbar). Alle Konzentrate wurden bis zur vier Wochen im Kühlschrank

gelagert und anschließend bei $-20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ tiefgefroren. Von jedem Extrakt wurden $3 \cdot 100 \mu\text{l}$ in 10 mL aqua. dest. + 10 ml UltimaGold im LSC gemessen.

Radio-Dünnschichtchromatographie

Ein Aliquot der Konzentrate wurde auf Kieselgelplatten (Kieselgel 60F₂₅₄, Schichtdicke 0,25 mm, 200 x 200 mm, Merck) aufgetragen. Die verwendeten DC-Platten wurden vor dem Einsatz über Nacht bei 105°C konditioniert, um anhaftende Feuchtigkeit von der Trennschicht zu entfernen. Die benötigten Auftragungsmengen orientierten sich an der jeweiligen Radioaktivität und betragen zwischen 10-100 μl . Sie wurden, wie die Referenzsubstanzen mit dem LINOMAT IV (CAMAG) aufgetragen. Die Startflecke wurden nebeneinander in 1 cm breiten Banden mit einem Abstand von 1 cm angeordnet. Der Abstand zum unteren Rand betrug 2 cm. Die DC-Platten wurden einzeln bei Kammersättigung entwickelt. Als Laufmittel diente ein Gemisch aus Ethylacetat:1-Propanol: NH_3 :Bidest. H_2O = 30:50:5:15 v:v:v:v. Das Laufmittel (100 ml) wurde für jede Entwicklung frisch angesetzt.

Die DC-Platte wurde nach Erreichen einer Laufhöhe von ca. 18 cm aus der Kammer entnommen. Die Start- und Ziellinien wurden mit radioaktiver Tinte nach Lufttrocknung markiert, auf Bio-Imagerplatten (Fuji, Fuji-BAS IIIs Filmplatte) exponiert und in einem Blei-Safe deponiert. Mit Hilfe des Scanners (FUJI BAS 1000) und der Software Bas-Reader wurden die Bio-Imagerplatten nach einer Zeitspanne von 2-6 Tagen, abhängig von der aufgetragenen Radioaktivität, ausgelesen.

Die Intensität und Auftrennung von Ausgangssubstanzen und Metaboliten bzw. der örtlichen Verteilung der radioaktiven Banden auf den einzelnen Spuren wurde mit Hilfe der Auswertesoftware Tina Version 2,09d ausgewertet. Die Flächenintegrale der Peaks der radioaktiven Substanzflecken konnten nach Hintergrundabzug quantifiziert werden. Die auftretenden Peaks wurden EDH bzw. unbekanntes Substanzen zugeordnet und die Prozentverteilung bestimmt. Daraus wurden in einem weiteren Schritt die Äquivalent-Gehalte der einzelnen Banden an dem ^{14}C -Gesamtgehalt des Extraktes berechnet.

Die Identifizierung der unbekanntes Substanzen bzw. von EDH erfolgte durch Vergleich der Rf-Werte mit denen der Probensubstanzflecken der Stammlösung. Es wurden für EDH Rf-Werte von 0,27-0,29 ermittelt (Tabelle 16).

Tabelle 16: Rf-Bereiche des Ethylendiharnstoff bei der Verwendung von Kieselgelplatten (Merk 60F₂₅₄) mit dem Laufmittel Ethylacetat:1-Propanol:NH₃:Bidest H₂O 30:50:5:15 v:v:v.

	EDH
Rf-Wert	0,27 – 0,29

Eine Dünnschichtchromatographie kann nur dann optimal durchgeführt werden, wenn in 50 µl bis maximal 100 µl wässrige Probe mindestens ca. 50 Bq an ¹⁴C-Aktivität enthalten sind.

Radio-HPLC

Zur Absicherung der dünnschichtchromatographischen Ergebnisse wurden EDH-Konzentrate mit ausreichend hohem Radioaktivitätsgehalt (50 Bq in 100 µl) zusätzlich mittels Radio-HPLC untersucht. Die HPLC-Bedingungen sind in Tabelle 17 aufgeführt.

Tabelle 17: HPLC-Bedingungen zur Trennung von EDH.

Vorsäule:	Merck, NH ₂ Phase, 4 mm lang, ID 4 mm		
Säule:	Macherey u. Nagel, Nucleosil 100-5 NH ₂ , 250 mm lang, ID 4 mm		
Elution	Eluent A :	Acetonitril	Eluent B : H ₂ O
Gradient EDH :	Zeit [min]	% A	% B
	0	100	0
	5,0	100	0
	5,1	70	30
	25,0	70	30
	25,1	100	0
	35,0	100	0
Flussrate:	1 mL min ⁻¹		
Säulentemperatur:	Ofen Gynkotec, Model STH 585, 25 °C		
Injektionsvolumen:	100 µL		
Radioaktivitätsdetektor:	Berthold, Typ LB 506 C1 mit Feststoffdurchflussmesszelle (Yttriumglas) YG150U4D, Zellvolumen 0,15 mL, Zählzellebeute: ca. 82 %		
Fraktionssammler:	Gynkotec, Typ SF-2120, Mitschnitt aller Peaks anhand des Radioaktivitätssignals.		
Retentionszeit:	ca. 22 min		
Datenverarbeitung:	Berthold, WinFlow 1,32		

2.1.8.4.3 $^{14}\text{CO}_2$ im Sickerwasser

Zur Bestimmung von $^{14}\text{CO}_2$ bzw. gelöstem ^{14}C -Carbonat wurden zwei Parallelproben von jeweils 0,25 - 0,5 L Rohperkolat in einen Dreihalskolben überführt, an den ein System aus zwei in Reihe geschalteten Fallen angeschlossen war. Diese waren mit jeweils 25 mL Ethanolamin/Methanol (3:7; v.v.) gefüllt. Das Perkolat wurde mit 4 mL einer 6 N Salzsäure angesäuert und mit einem N_2 -Strom 45 min lang ausgeblasen. Der auf diese Weise aus dem Sickerwasser ausgetriebene und in die Fallen überführte Radiokohlenstoff wurde nach Überführung in geeignete Probengefäße und Zusatz von Instant Scint-Gel PlusTM (Fa. Canberra Packard GmbH) im LSC vermessen. Zusätzlich wurde die im Perkolat verbliebene Radioaktivität unter Verwendung von Ultima GoldTM XR (Fa. Canberra Packard GmbH) im LSC bestimmt. Bei dieser Bestimmungsmethode können neben $^{14}\text{CO}_2$ bzw. ^{14}C -Carbonat auch flüchtige radioaktive organische Verbindungen mit erfasst werden. Es kann jedoch vereinfachend von einer $^{14}\text{CO}_2$ -Messung ausgegangen werden.

2.1.8.4.4 Mineralischer- und Gesamtstickstoff im Sickerwasser

Bei der N_{ges} -Bestimmung wurden organisch gebundener, sowie Nitrat-, Nitrit- und Ammonium-Stickstoff durch Kochen von 20 mL Sickerwasser mit 20 mL konz. Schwefelsäure in Gegenwart eines Katalysators (Kjeldahl-Tablette: 2,8 % TiO_2 , 1,8 % CuSO_4 , 47,7 % K_2SO_4 , 47,7 % Na_2SO_4) in Ammoniumsulfat überführt. Der Aufschluss wurde in einer Heizblockapparatur (Büchi, Schweiz) durchgeführt. Zu der aufgeschlossenen Probe wurden 60 mL aqua dest. zugesetzt und der Kolben in eine Wasserdampfdestillations-Apparatur eingespannt. Durch Zugabe von konz. Natronlauge wurde ein pH-Wert von 12 erreicht und das entstandene Ammonium in Form von Ammoniak aus der Probe freigesetzt. Bei der 5 min Destillation wurde das Ammoniakgas mit dem Wasserdampfstrom in einer 0,05 M Schwefelsäure aufgefangen.

Im Anschluss wurde eine Endpunkttitration (pH-Wert 4,65) der 0,05 M schwefelsauren Vorlage mit 0,1 M Natronlauge durchgeführt. Aus der Differenz der vorgelegten und durch Titration ermittelten Schwefelsäuremenge wurde der N_{ges} -Gehalt in der Probe errechnet.

Nach der abgeschlossenen Rücktitration enthielt die Vorlage den Stickstoff in Form des Ammoniumsulfates aus der Endpunkttitration. Die Lösung wurde auf einem Sandbad bis zum Salz eingedampft. Die trockenen Salze wurden im IRMS-CF der Fa. Micromass auf ihren ^{15}N -Gehalt analysiert.

Zur Untersuchung des N_{\min} -Gehaltes des Sickerwassers wurden ca. 20 mL eines Perkolats in eine 100 mL Schottflasche eingewogen und 40 mL 2 M KCl-Lösung zugefügt. Im Anschluss daran wurden die Proben 2 h bei $150 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ in einer Schüttelmaschine geschüttelt. Die Proben wurden über ein Faltenfilter vom nicht löslichen Rückstand getrennt, das Eluat in einen Büchi-Kolben quantitativ überführt und mit 300 mg MgO alkalisiert. Durch die Zugabe von 200 mg Devarda-Legierung (50 % Kupfer, 45 % Aluminium und 5 % Zink) wurden Nitrat und Nitrit zu Ammonium reduziert. Anschließend wurde eine Wasserdampfdestillation (5 min) durchgeführt und das entstandene Ammoniak in 0,05 M Schwefelsäure aufgefangen. Es folgte eine Endpunkttitration (pH-Wert 4,65) mit 0,01 M Natronlauge.

Zusätzlich zu dem Kjeldahl-Aufschluss wurde der Nitrat- und Nitritgehalt mittels einer HPLC-Methode bestimmt (Kapitel 2.2.1.2 und Tabelle 23).

2.1.8.5 Bodenproben

Bis zur Ernte des Hafers bzw. der Wintergerste wurden an 4 Terminen je 3 Bohrstockproben bis ca. 30 cm Bodentiefe (A_p -Horizont) entnommen. Um eine Verschleppung der ^{14}C -Aktivität aus der 0-10 cm Schicht in die darunter liegenden Bodenschichten zu vermeiden, wurde die 0-10 cm Probe mit einem HUMAX Handbohrer mit einem Bohrstockdurchmesser von 4,8 cm entnommen. Nach der Entnahme wurde eine Kunststoffhülse in das Bohrloch gesteckt, um ein Herabrieseln des Bodens zu verhindern. Anschließend wurde mit einem Bohrer geringeren Durchmessers (3,3 cm; HUMAX) die Probenahme der 10-30 cm Schicht durchgeführt. Diese Proben wurden in die Segmente 10-20, 20-30 cm unterteilt, gleiche Segmente wurden vereinigt und homogenisiert. Die Hülsen blieben auch während des Verfüllens des 2. Bohrloches (10-30 cm) stecken und wurden während des Verfüllens der oberen 0-10 cm schrittweise herausgezogen. Die Bohrlöcher wurden mit Boden aus dem Bodenvorrat, der zusammen mit den Lysimetern vom Feldstandort entnommen wurde, wieder verfüllt. Diese Bohrlöcher wurden mit Fähnchen markiert, um zu gewährleisten, dass man bei einer späteren Zwischenbeprobung nicht die gleiche Stelle beprobt. Die Fähnchen wurden nach der fünften Beprobung (Hafer und Wintergerste) entfernt. Zusätzlich wurden die x- und y-Koordinaten der Beprobungsstellen dokumentiert (Abbildung 3).

Von allen homogenisierten Bodenproben wurden Aliquote zur Messung der ^{14}C -Aktivität sowie zur Wirkstoff- und N-Analytik entnommen. Außerdem wurden in allen Schichten der pH-Wert und die Bodenfeuchte bestimmt. Die mikrobielle Aktivität wurde nur in der obersten Schicht (0-10 cm) im ersten und zweiten Versuchsjahr bestimmt. Die Beprobungstermine sind

in den Tabelle 18 und Tabelle 19 aufgeführt.

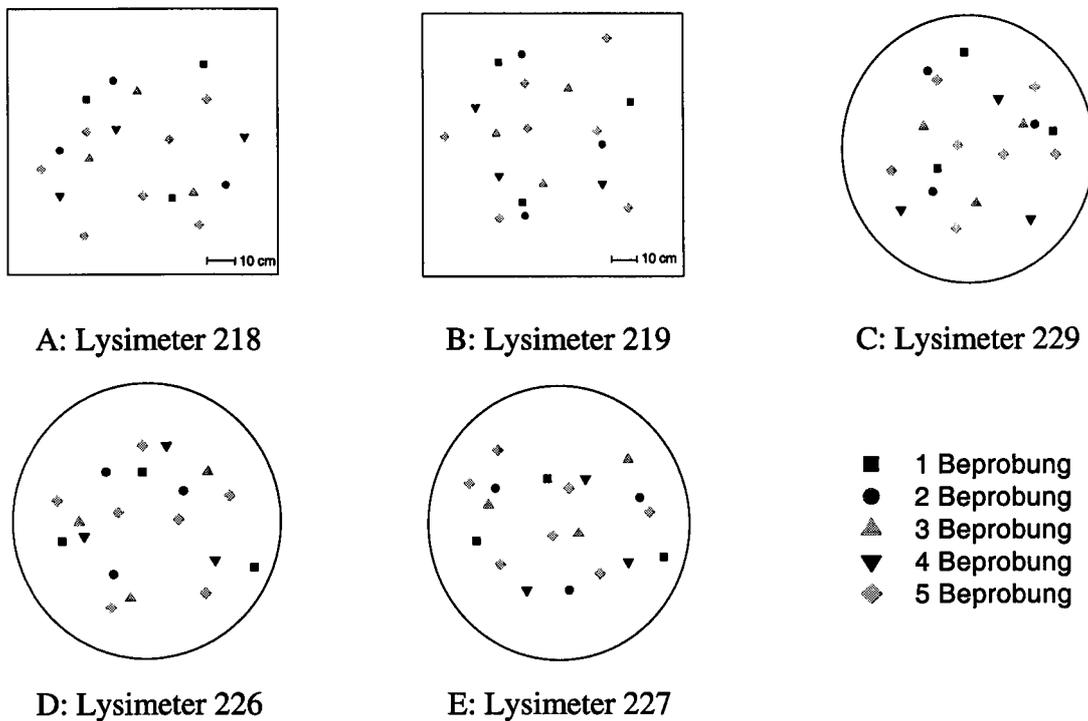


Abbildung 3: Übersicht über die Bohrstockeinstiche im ersten Versuchsjahr (2000).

Tabelle 18: Übersicht über die Boden-Beprobungstermine und Segmentierung während der ersten Kultur Hafer in Lysimeter (L) und Umgebungsparzelle (P).

Probenahmetermin	Ethylendiharnstoff L218 und L219	Acetyldiharnstoff L226 und L227	Harnstoff L229
04.04.2000 ¹	0-30 cm	0-30 cm	0-30 cm
Zwischenbeprobung			
03./04.05.2000 (EDH,Harnstoff und ADH)	L: 0-10, 10-20 und 20-30 cm P: 0-20 cm	L: 0-10, 10-20 und 20-30 cm P: 0-20 cm	L: 0-10, 10-20 und 20-30 cm P: 0-20 cm
17./18.05.2000 (EDH, Harnstoff und ADH)	L: 0-10, 10-20 und 20-30 cm P: 0-20 cm	L: 0-10, 10-20 und 20-30 cm P: 0-20 cm	L: 0-10, 10-20 und 20-30 cm P: 0-20 cm
08.06.2000 (EDH, ADH und Harnstoff)	L: 0-10, 10-20 und 20-30 cm P: 0-20 cm	L: 0-10, 10-20 und 20-30 cm P: 0-20 cm	L: 0-10, 10-20 und 20-30 cm P: 0-20 cm
28./29.06.2000 (EDH, Harnstoff und ADH)	L: 0-10, 10-20 und 20-30 cm P: 0-20 cm	L: 0-10, 10-20 und 20-30 cm P: 0-20 cm	L: 0-10, 10-20 und 20-30 cm P: 0-20 cm
Beprobung zur Haferernte			
01.08.2000	L: 0-10, 10-20 und 20-30 cm	L: 0-10, 10-20 und 20-30 cm	L: 0-10, 10-20 und 20-30 cm
31.07.2000	P: 0-20 cm	P: 0-20 cm	P: 0-20 cm

In der dritten Kultur Winterweizen wurden keine Zwischenprobenahmen durchgeführt. Zum Zeitpunkt der Ernte erfolgte die einzige Bodenprobenahme. Nach der Ernte des Hafers (01.08.2000), der Wintergerste (11.07.2001) und des Winterweizens (17.07.2002) wurden je Lysimeter 7 Bohrstockproben bis 30 cm Bodentiefe (Ap-Horizont) mit dem HUMAX Handbohrer (3,3 cm) entnommen und, wie beschrieben, rückverfüllt. Die Proben wurden in die Segmente 0-10, 10-20, 20-30 cm unterteilt und gleiche Segmente vereinigt und homogenisiert. Die Getreidestoppeln wurden nach den Probenahmen oberflächlich eingearbeitet. Daran schloss sich die für die Folgefrucht notwendige Bodenbearbeitung an (Tabelle 12 bis Tabelle 14).

Tabelle 19: Übersicht über die Boden-Beprobungstermine und -Segmentierung während der zweiten Kultur Wintergerste in Lysimetern (L 226/227/229) und Umgebungsparzelle (P).

Probenahmedatum	Acetylendiharnstoff L.226 und L.227	Harnstoff L.229
Zwischenbeprobung		
21.03.2001	L: 0-10, 10-20 und 20-30 cm P: 0-20 cm	L: 0-10, 10-20 und 20-30 cm P: 0-20 cm
03.04.2001	L: 0-10, 10-20 und 20-30 cm P: 0-20 cm	L: 0-10, 10-20 und 20-30 cm P: 0-20 cm
03.05.2001	L: 0-10, 10-20 und 20-30 cm P: 0-20 cm	L: 0-10, 10-20 und 20-30 cm P: 0-20 cm
30.05.2001	L: 0-10, 10-20 und 20-30 cm P: 0-20 cm	L: 0-10, 10-20 und 20-30 cm P: 0-20 cm
Beprobung zur Wintergerstenernte		
11.07.2001	L: 0-10, 10-20 und 20-30 cm P: 0-20 cm	L: 0-10, 10-20 und 20-30 cm P: 0-20 cm

Zum Abschluss der Untersuchungen im Mai 2001 im Fall von EDH und im März 2003 im Fall von ADH und Harnstoff wurden die Bodenmonolithe über das gesamte 1,1 m tiefe Profil der pseudovergleyten sauren Braunerde beprobt (Tabelle 20). Dazu wurden die oberen 50 cm der Lysimeterböden komplett in 10 cm-Schichten entnommen und in Kunststoffwannen überführt. Der Boden einer Schicht wurde sofort nach der Entnahme gewogen, in der Wanne zuerst mit einer Schaufel und anschließend mit einem elektrisch betriebenen Rührer mit zwei gegenläufigen Rührstäben homogenisiert. Dann wurden 20 gleiche Aliquote von ca. 500 g = ca. 10 kg entnommen und in einem Rhönradmischer weiter homogenisiert. Von dieser Mischung wurden ca. 2 kg für die weiteren Untersuchungen entnommen. Die in den Lysimetern verbliebenen Bodenmonolithe (50 cm bis ca. 110 cm Tiefe) wurden mit einem Motorbohrer (Kartuschenbohrer, Fa. Humax) beprobt. Dazu wurden je 10 Bohrkerne (4,8 cm Ø) bis zum Siebboden der Lysimeter entnommen. Die Bohrkerne wurden in 10 cm

Schichten unterteilt, die Segmente einer Bodenschicht vereinigt und die Frischmasse bestimmt. Anschließend wurden die Proben mit einem Handbohrer mit Röhreinsatz homogenisiert. Es wurden ebenfalls 2 kg für weitere Untersuchungen entnommen.

Tabelle 20: Endbeprobungstermine der Versuchslysimeter.

Probenahmetermin	Ethylendiharnstoff L218 und L219	Acetyldiharnstoff L226 und L227	Harnstoff L229
09/10.05.2001	L: 0-50 cm P: 0-20 cm	L: keine Beprobung P: keine Beprobung	L: keine Beprobung P: keine Beprobung
17.05.2001	L: 50->110 cm	L: keine Beprobung	L: keine Beprobung
05/06.03.2003	L: keine Beprobung P: keine Beprobung	L: 0-110 cm P: 0-20 cm	L: 0-110 cm P: 0-20 cm

Zu allen Bodenprobeterminen wurden zusätzlich Proben aus der die EDH-, ADH- bzw. Kontroll-Lysimeter umgebenden Parzelle entnommen (0-20 cm), und zwar 4 Einstiche ca. 50 cm vom Lysimeterrand entfernt.

Die Bodenproben wurden bis zur Wirkstoffanalyse und Stickstoffanalyse bei mindestens -20° C eingefroren, wenn die Aufarbeitung nicht innerhalb einer Woche erfolgen konnte.

2.1.8.5.1 Radiokohlenstoff und [¹⁴C]ADH und [¹⁴C]EDH im Boden

Zur Bestimmung der Gesamtradioaktivität wurde Boden luftgetrocknet und anschließend in einer Planetenschnellmühle 10 - 15 min in Keramikbechern gemahlen. 500 mg Boden wurden in Cellulosetüchern (Kleenex, ca. 300 mg) eingewogen. Zur Förderung der Verbrennung wurde das Cellulosegewicht bis auf 600 mg mit mikrokristalliner Cellulose angehoben. Die Cellulose und der Boden wurden gut gemischt, zu einer Pille gepresst und anschließend im Verbrennungsautomaten (Modell 306 der Fa. Perkin Elmer Life Sciences) verbrannt. Das entstehende CO₂ und ¹⁴CO₂ wurden in 10 mL Carbosorb (Perkin Elmer Life Sciences) absorbiert, mit 10 mL Permafluor (Perkin Elmer Life Sciences) als Szintillator versetzt und die Proben dann maximal 15 min oder bis zum Erreichen eines 2 Sigma Wertes von < 1 im LSC gemessen. Die Nachweisgrenze lag für jede LSC-Probe bei einem Messwert von 0,40 Bq. Auf ein Gramm Boden bezogen lag die Nachweisgrenze bei 0,80 Bq. Dies ergab unter Berücksichtigung der spezifischen Radioaktivität eine Nachweisgrenze von 0,086 µg g⁻¹ TM/0,085 µg g⁻¹ TM (EDH-Lysimetern: L218/L219) und 0,085 µg g⁻¹ TM/0,083 µg g⁻¹ TM nach der ersten Applikation und 0,082 µg g⁻¹ TM/0,082 µg g⁻¹ TM (ADH-

Lysimetern: L226/L227) nach der zweiten Applikation für ADH.

Der Berechnung der Radioaktivitätsverteilung im Bodenprofil lag das spezifische Gewicht der jeweiligen Bodenschicht zugrunde. Für die Lysimeterböden wurde für die Zwischenbeprobungstermine einheitlich die Bodendichte von $1,20 \text{ g cm}^{-3}$ und für die Umgebungspartzele von $1,35 \text{ g cm}^{-3}$ verwendet. Als Grundlage für die Annahme dieser Werte dienten die aus den Bohrkernen berechneten Bodendichten, die allerdings großen Schwankungen unterlagen. Deshalb wurde auch auf frühere Erfahrungen mit dem gleichen Boden zurückgegriffen (Fettweis et al., 2001). Bei der Endbeprobung wurde das spezifische Gewicht der 0-50 cm exakt ermittelt und hieraus die Bodendichte für jede entnommene Schicht genau ermittelt. In den Schichten unterhalb 50 cm wurden die Bodendichten wie bei der Bodenansprache bei Pütz und Klimsa (1991) übernommen (Tabelle 2). Für die Schicht 50-60 cm wurde eine Bodendichte von $1,69 \text{ g cm}^{-3}$, für die Schichten 60-80 cm wurde $1,53 \text{ g cm}^{-3}$ und für die Schichten 80-110 cm wurde $1,57 \text{ g cm}^{-3}$ angenommen.

2.1.8.5.2 Stickstoff im Boden

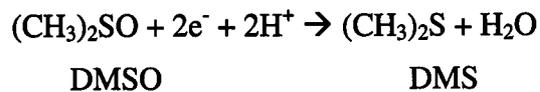
Die aus den Lysimetern gewonnenen Bodenproben wurden auf den Stickstoffgehalt ($N_{\min} + N_{\text{ges}}$), wie bei den Sickerwässern beschrieben (siehe 2.1.8.4.4), untersucht. Für den N_{ges} -Aufschluß wurden 13 g und für das N_{\min} -Verfahren 20 g naturfeuchten Bodens eingewogen.

Die Berechnung der N-Gehalte der einzelnen Bodenschichten erfolgte auf der Basis des spezifischen Gewichts des Bodens (siehe Kapitel 2.1.8.5.1).

2.1.8.5.3 Mikrobielle Aktivität im Boden

Frischboden aus der obersten Schicht (0-10 cm) wurde bei ca. 4° C aufbewahrt und innerhalb von 4 Wochen auf mikrobielle Aktivität analysiert. Dies erfolgte nach der Dimethylsulfoxid – Reduktionsmethode nach Alef und Kleiner (1989). Diese Methode wird zur Bestimmung der mikrobiellen Aktivität in Böden, Bodenaggregaten, Kompost, Klärschlämmen und Abwässern eingesetzt (Alef und Kleiner, 1989; Alef, 1991). Diese Autoren stellten fest, dass die DMSO-Reduktion von fast allen Mikroorganismen (aerobe und anaerobe Bakterien und Pilze) in Böden und Gewässern katalysiert wird. Darüber hinaus konnte von ihnen belegt werden, dass die DMSO-Reduktion mit verschiedenen anderen Methoden zur Bestimmung der mikrobiellen Aktivität korreliert ist. Die Methode beruht auf der folgenden 2-Elektronen-

Transfer-Reaktion:



Die Bestimmung von Dimethylsulfid (DMS), das durch die mikrobielle Aktivität aus DMSO freigesetzt wird, erfolgte gaschromatographisch. Der verwendete Gaschromatograph von Hewlett-Packard (HP 8590 Series II) mit Flammenionisationsdetektor (GC-FID) war mit einer GS-Q Megabore Säule, l=30 m, Ø = 0,53 mm (Fisons Instrument) ausgerüstet. Vor der Messung wurde mittels DMS eine Eichgerade aufgenommen, um die erhaltenen Flächenintegrale (HP Integrator) in DMS-Massen umzurechnen zu können.

Aliquote von 10 g Feuchtboden aus dem Kühlschrank wurden in dreifacher Wiederholung in luftdicht verschließbare Glaskolben (ca. 55 mL) eingewogen und ca. 1 Tag an die Raumtemperatur adaptiert. Die Glasgefäße wurden für exakt 1 h in einem 40°C warmen Wasserbad vorinkubiert. Anschließend erfolgte die Zugabe von 2 mL Dimethylsulfoxid als 10%ige DMSO-Lösung (w/v). Es wurde darauf geachtet, dass der Boden vollständig von der DMSO-Lösung durchtränkt war. Die Gefäße wurden mit gasdichten Gummisepten verschlossen und für exakt 3 h bei 40° C in einem Wasserbad inkubiert. Nach der Inkubation wurden 250 µL aus dem Gasraum oberhalb der Bodenprobe mittels einer gasdichten Hamiltonspritze entnommen und direkt in die GC-Säule injiziert („on-column“). Die gaschromatographische Trennung erfolgte bei einer isokratischen Temperatur von 160°C. Anschließend wurden die Proben bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, um die erhaltenen Reduktaseraten auf die Trockenmasse beziehen zu können. Die Angabe der Reduktaserate erfolgte in ng DMS g⁻¹ TM Boden h⁻¹.

2.1.8.6 Pflanzenproben

Bis zur Ernte des Hafers bzw. Wintergerste wurden an 4 Terminen (identisch mit den Bodenbeprobungsterminen) zur Bestimmung der Radioaktivität und der Stickstoffgehalte jeweils 20 Halme aus dem Bestand entnommen. Die Pflanzen bzw. Halme wurden ca. 1 cm über der Bodenoberfläche abgeschnitten und an der Basis gründlich mit aqua dest. gereinigt, um eine ¹⁴C-/¹⁵N-Kontamination durch Bodenpartikel auszuschließen. Als die Rispen bzw. Ähren vollständig ausgebildet waren, wurden die Pflanzen in Halm und Rispe bzw. Ähre fraktioniert. Zum ersten und dritten Beprobungstermin wurden zusätzlich 40 Pflanzen aus der

Umgebungsparzelle entnommen. Die Proben wurden nach Vorzerkleinern (ca. 1 cm) gefriergetrocknet (Gefrier Trocknungsanlage der Fa. Steris GmbH, Typ LYOVAC GT 2) und zweimal gemahlen. Der erste Mahlschritt erfolgte mit einer Haushaltsmühle (Moulinette electronic) und der zweite mit einer Schwingmühle (Retsch, Typ MM2).

Zur Bestimmung der Radioaktivität sowie der Stickstoffgehalte in den Pflanzen wurde der Aufwuchs auf den Lysimetern zum Erntetermin (Hafer, Wintergerste und Winterweizen) vollständig bis auf eine Stoppelhöhe von ca. 15 cm entnommen und in die Fraktionen Korn (einschließlich Hüllspelzen bei der Wintergerste), Spreu und Stroh unterteilt. Nach Bestimmung der Erntemengen, Zerkleinern der Proben und Entnahme von Aliquoten zur Analyse wurden die Spreu und das Stroh wieder auf die Lysimeter verteilt und leicht in die 0-10 cm Schicht eingearbeitet. Gleichzeitig wurden ca. 40 Halme (Stoppelhöhe 15 cm) von der Umgebungsparzelle, von jeder Seite 10 ca. 50 cm vom Lysimeterrand entfernt, entnommen, analog fraktioniert und aufgearbeitet.

Bei der Ernte (Hafer, Wintergerste und Winterweizen) wurden die Anzahl der Halme bzw. Halme und Rispen/Ähren und das Frischgewicht bestimmt und Pflanzenteile anschließend im Umlufttrockenschrank bei 40° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Fraktionen wurden zur Bestimmung der Trockenmasse gewogen und anschließend wurden die Stroh- und Spreufraktionen in einer Schlagrotormühle und die Körner in einer Haushaltsmühle (Moulinette electronic) vorzerkleinert. Aliquote wurde mit einer Schwingmühle (Retsch; Typ MM2) fein gemahlen.

Im zweiten Jahr der EDH-Untersuchungen wurden keine Zwischenprobenahmen durchgeführt. Bei der Endbeprobung der EDH-Lysimeter wurde die Wintergerste im Stadium EC 49 am 08.05.2001 vollständig geerntet. Die Pflanzen wurden ca. 5 cm über dem Boden abgeschnitten und, wie oben beschrieben, gefriergetrocknet und gemahlen. Der Stickstoffgehalt und ¹⁴C-Gehalt wurden bestimmt, um die Bilanz zu vervollständigen.

Zum Erntezeitpunkt wurde bis auf die Stoppeln die gesamte oberirdische Pflanzenmasse geerntet und die Anzahl der Halme bestimmt. Bei den Zwischenbeprobungen wurden je 20 Halme bzw. Pflanzen aus jedem Lysimeter entnommen, deren Pflanzenmasse bestimmt und für den gesamten Bewuchs hochgerechnet (Gleichung 4). Die errechnete Gesamtpflanzenmasse wurde mit den Gehalten an Stickstoff und Radiokohlenstoff multipliziert. So wurde die Gesamtaufnahme an Stickstoff bzw. Radiokohlenstoff, bezogen auf einem Quadratmeter, zum Zeitpunkt der ersten bis vierten Zwischenbeprobung ermittelt.

Gleichung 4: Berechnung der Pflanzenmasse bei den Zwischenbeprobungen.

$$M_E = (H_E) * \frac{M_E}{H_E};$$

$$MG_{ZB4} = (H_E + H_{ZB4}) * \frac{M_{ZB4}}{H_{ZB4}};$$

$$MG_{ZB3} = (H_E + H_{ZB4} + H_{ZB3}) * \frac{M_{ZB3}}{H_{ZB3}};$$

$$MG_{ZB2} = (H_E + H_{ZB4} + H_{ZB3} + H_{ZB2}) * \frac{M_{ZB2}}{H_{ZB2}};$$

$$MG_{ZB1} = (H_E + H_{ZB4} + H_{ZB3} + H_{ZB2} + H_{ZB1}) * \frac{M_{ZB1}}{H_{ZB1}}$$

MG_{ZBn}	=	Die errechnete Pflanzenmasse auf dem Lysimeter zum Zeitpunkt der n-ten Zwischenbeprobung.
M_E	=	Die ermittelte Pflanzenmasse auf dem Lysimeter zum Zeitpunkt der Ernte.
M_{ZBn}	=	Die ermittelte Pflanzenmasse der entnommenen Halme zum Zeitpunkt der n-ten Zwischenbeprobung.
H_{ZBn}	=	Die Anzahl an entnommene Halme zum Zeitpunkt der n-ten Zwischenbeprobung.
H_E	=	Die Anzahl an Halme zum Zeitpunkt der Ernte.

2.1.8.6.1 Radiokohlenstoff in den Pflanzen

Zur Bestimmung der ^{14}C -Aktivität im Pflanzenmaterial wurden Aliquote von ca. 50 mg TM (1. Haferbeprobung) und ca. 300 mg TM (alle folgenden Beprobungen) Aliquote der verschiedenen Pflanzenfraktionen im Verbrennungsautomaten (Canberra-Packard GmbH, Oxidizer Modell 306) verascht. Hierzu wurden wie bei der Veraschung der Bodenproben, Veraschungspillen eingewogen allerdings ohne den Zusatz von mikrokristallinem Cellulosepulver. Die Messung im LSC erfolgte analog den veraschten Bodenproben. Bei den Pflanzenproben errechnete sich eine Nachweisgrenze (0,4 Bq bei 0,3 g Einwaage) von $0,143 \mu\text{g g}^{-1} \text{ TM} / 0,142 \mu\text{g g}^{-1} \text{ TM EDH}$ und $0,142 \mu\text{g g}^{-1} \text{ TM} / 0,138 \mu\text{g g}^{-1} \text{ TM ADH}$ nach der ersten Applikation und $0,136 \mu\text{g g}^{-1} \text{ TM} / 0,137 \mu\text{g g}^{-1} \text{ TM}$ nach der zweiten Applikation. Die Radioaktivität wurde auf die gesamte Pflanzenmasse des Lysimeters (1 m²) und pro ha hochgerechnet.

Im ersten Versuchsjahr wurden zu allen fünf Beprobungen eine Haferpflanze autoradiographisch untersucht. Dazu wurden die Pflanzen auf einer Fuji-BAS IIIs Aufnahmeplatte (Fuji Imaging Plate for Bio Imaginer Analyser) exponiert. Eine Expositionskassette wurde mit

Papier ausgelegt und die Pflanzenteile mit einem Doppelseitigen Klebeband dort fixiert. Zum Schutz der Filmplatte wurde sie mit einer Kunststofffolie (Hostaphan RE 2,5, Foliendicke = 2 μm , Fa. Hoechst) abgedeckt und auf die Pflanzen gelegt. Die geschlossene Filmkassette wurde dann anschließend mit einer Bleidecke umhüllt und bei -20°C zwischen 48 und 72 Stunden aufbewahrt. Die Filmplatte wurde mit einem Bio-Imager der Fa. Raytest ausgelesen. Das Auslesen erfolgte mit den BAS Reader Software und die Auswertung und graphische Darstellung erfolgten mit der Software Tina, Version 2.09d.

2.1.8.6.2 Stickstoff in den Pflanzen

Für die Stickstoffbestimmung sowie die Bestimmung des $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ -Verhältnisses wurde ein fein gemahltes Pflanzenmaterial von 2 mg TM direkt in das IRMS-CF (Fa. Micromass) gegeben, pyrolysiert und gemessen.

2.2 Laborstudien

Um das Umweltverhalten der im Lysimeterversuch eingesetzten Langzeitdünger besser verstehen zu können, wurden begleitend zur Lysimeterstudie vier Detailstudien im Labor durchgeführt.

(i) Abbaueversuch mit [^{14}C]EDH und [^{14}C]ADH: Es sollten weitere Informationen über den Abbau unter standardisierten Bedingungen gewonnen werden. Vor allem sollte die Frage beantwortet werden, ob die Mineralisation zu $^{14}\text{CO}_2$ überwiegend durch Mikroorganismen geschieht.

(ii) N-Mineralisationsversuch mit ADH im Vergleich zu Harnstoff, Methylenharnstoff (MEH) (AZOLON medium[®]: 2 % Harnstoff-N, 11 % kaltwasserlösliches MEH-N, 17 % heißwasserlösliches MEH-N und 9 % heißwasserunlösliches MEH-N; Fa. Aglukon) und Kalkammonsalpeter. Dieser Mineralisationsversuch sollte zusätzlich Daten über die Bildung von Ammonium und Nitrat unter standardisierten Bedingungen liefern.

(iii) Lachgasversuch mit ADH im Vergleich zu Harnstoff, Methylenharnstoff und Kalkammonsalpeter: Das Potential der Lachgasbildung nach Stickstoffdüngung sollte untersucht werden.

(iv) Adsorptions-Studie mit Ethylendiharnstoff: Ermittlung von Verteilungskoeffizienten (K_d und K_{oc} -Werte) sowie der Adsorptionsisotherme nach Freundlich.

Verwendeter Boden

In allen vier Detailstudien wurde der gleiche Boden wie in der Lysimeterstudie verwendet (schwach pseudovergleyte saure Braunerde). Eine Auswahl an Bodenparametern, die für alle vier Detailstudien gelten, sind in Tabelle 1 und Tabelle 2 zusammengestellt. Es kann davon ausgegangen werden, dass die weiteren Bodenkenndaten für den Ap-Horizont, wie sie in Tabelle 2 aufgeführt werden, auch hier gelten. Dennoch wurde der C_{org} , C_{ges} und N_{ges} erneut bestimmt (Tabelle 21).

Tabelle 21: Kennzahlen der schwach pseudovergleyten sauren Braunerde aus dem Vorrat, der für die Laborstudien verwendetet wurde.

C_{org} [%]	C_{ges} [%]	N_{ges} [%]	WK_{max} [g H ₂ O 100 g ⁻¹]
0,97	1,04	0,11	40,8

Der Boden wurde kurz vor Versuchsbeginn aus dem bewachsenen Bodenvorratsgefäß aus dem Freigelände entnommen, angetrocknet, < 2 mm gesiebt und die maximale Wasserhaltekapazität des Bodens bestimmt (Schlichting und Blume, 1966).

Bestimmung der maximalen Wasserhaltekapazität

Die Bestimmung der maximalen Wasserhaltekapazität wurde an gestörten Bodenproben durchgeführt (SOP 07/09-03). Dazu wurden in 5 Parallelen 100 g bei 40° C getrockneter, auf < 2 mm gesiebter Boden in Glastrichter mit gefaltetem Rundfilter gegeben. Die Filter wurden vorher mit deionisiertem Wasser gesättigt. Unter diese Glastrichter wurden 100 mL Messzylinder platziert und mit Parafilm zwischen Messzylinderrand und Auslauf abgedichtet, so dass kein Wasser durch Verdunstung entweichen konnte. Durch einen Tropfentrichter, dessen Auslauf etwa 1 cm über der Bodenoberfläche positioniert wurde, tropften 100 mL Wasser langsam auf den Boden, wodurch eine gleichmäßige Verteilung des Wassers im Boden stattfand. Nach ca. einer Stunde konnte die Wassermenge (W_i) im Messzylinder abgelesen und ein Mittelwert aus den 5 Ansätzen gebildet werden. Die maximale Wasserkapazität wurde nach folgender Formel errechnet:

Gleichung 5: Berechnung der maximalen Wasserkapazität.

$$WK_{max} = 100 - \sum \frac{W_i}{i} [mL]$$

WK_{max} = Maximale Wasserkapazität

W_i = Wassermenge im i-ten Messzylinder

i = Anzahl der Wiederholungen

Bestimmung der Bodenfeuchte

Zur Bestimmung der Bodenfeuchte wurde feuchter Boden (FM) eingewogen, bei 105° C

($\pm 2^\circ \text{C}$) bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank getrocknet und zum Abkühlen im Exsikkator aufbewahrt. Aus dem Gewicht des getrockneten Bodens (TM) erhielt man die Bodenfeuchte nach folgender Formel:

Gleichung 6: Bestimmung der Bodenfeuchte (Wassergehalt in % des Bodentrockengewichts).

$$W = \frac{FM - TM}{TM} * 100$$

TM = Bodentrockengewicht [g]

FM = Bodenfrischgewicht [g]

W = Bodenwassergehalt [%]

2.2.1 Abbaustudien

In Ergänzung zur Lysimeterstudie wurde eine Abbaustudie mit [^{14}C]Acetyldiharnstoff und [^{14}C]Ethyldiharnstoff unter konstanten Temperatur- und Feuchtebedingungen in Anlehnung an die BBA Richtlinie (BBA, 1986) durchgeführt. Die Varianten der Abbauersuche orientierten sich an den Varianten der Lysimeteruntersuchungen. Zum einen wurde der Abbau des Radiokohlenstoffs zu $^{14}\text{CO}_2$ unter sterilen und nicht sterilen Verhältnissen und zum anderen die Stickstoff-Mineralisation von ADH im Vergleich zu drei weiteren Stickstoffdüngemitteln untersucht.

2.2.1.1 Abbaustudie mit [^{14}C]EDH und [^{14}C]ADH

Mit dem [^{14}C]Abbauersuch sollte die Frage beantwortet werden, ob der Abbau der Substanzen überwiegend durch Mikroorganismen vonstatten geht. Hierzu wurde mit beiden Langzeitdüngern ein Abbauersuch mit einer sterilen und einer nicht sterilen Variante mit vier Wiederholungen angesetzt.

Die Abbaustudien wurden nach der Methode von Anderson (1975) mit jeweils 100 g TM Boden (< 2 mm gesiebt) in einem 250 mL Erlenmeyerkolben mit aufgesetztem CO_2 -Absorptionsrohr durchgeführt (Abbildung 4). Das CO_2 -Absorptionsrohr wurde nach unten durch einen Quarzwollstopfen von ca. 0,3 g verschlossen. Dann wurde 10 g Natronkalk eingefüllt. Auf diese Schicht folgte ein Quarzwollstopfen von ca. 0,2 g, gefolgt von 4 g Natronkalk, um atmosphärisches CO_2 aufzufangen. Das Absorptionsrohr wurde mit einem

Quarzwollstopfen von ca. 0,2 g nach oben verschlossen.

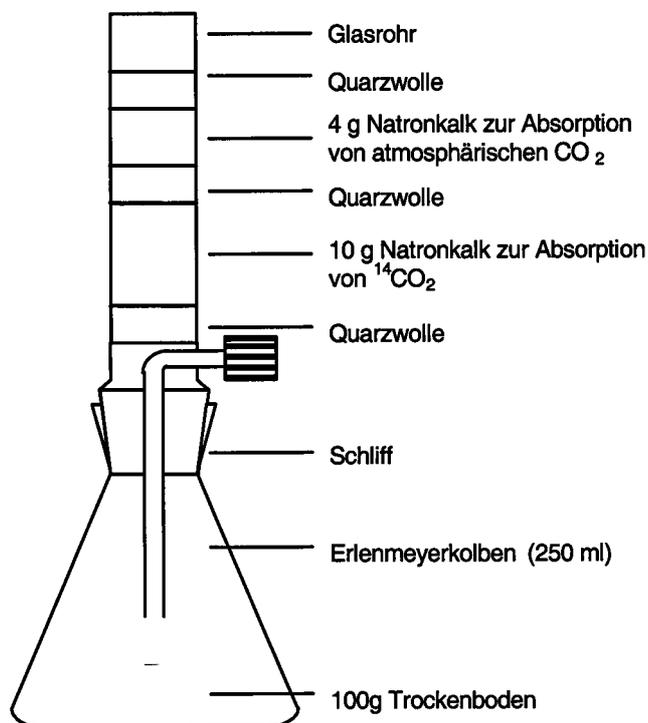


Abbildung 4: Schematischer Aufbau eines Inkubationsgefäßes mit aufgesetzter CO_2 -Falle, modifiziert nach Anderson (1975).

In der sterilen Variante wurden alle verwendeten Gefäße, Geräte, Glaswolle usw. zweimal im Autoklaven (FG GLA 40, Fritz Gössner GmbH) sterilisiert (60 min 121°C und 2 bar). Der Boden wurde dreimal autoklaviert mit jeweils ca. 48 h zwischen den einzelnen Sterilisationsschritten.

Applikationsdaten von EDH und ADH

Die Testsubstanzegehalte im Boden orientierten sich an der in der landwirtschaftlichen Praxis üblichen Menge von 100 kg N ha^{-1} und wurden auf der Basis des Gewichtes der oberen Krumenschicht (0-5 cm) mit Hilfe folgender Formel berechnet:

Gleichung 7: Bestimmung der Testsubstanzkonzentration im ¹⁴C-Abbauversuch.

$$E = \frac{A * 100000}{V * D}$$

E = Einwaage Substanz in mg auf 100 g trockenen Boden

A = Aufwandmenge in kg ha⁻¹

V = Volumen der 0-5 cm Krumenschicht in dm³ (=500000 dm⁻³)

D = Lagerungsdichte der 0-5 cm Krumenschicht in kg dm⁻³ (1,4 g cm⁻³)

Bei einem N-Gehalt von ca. 39 % bei ADH und ca. 38 % von EDH wurde die Aufwandmenge mit 253,8 kg ha⁻¹ für ADH und 260,4 kg ha⁻¹ für EDH berechnet. Die in Gleichung 7 bestimmten Testsubstanzgehalte für die einzelnen Versuchsvarianten sind in Tabelle 22 aufgeführt.

Tabelle 22: Applizierter Radiokohlenstoff und Testsubstanzgehalte des Sandbodens in den Abbauversuchen.

Substanz	Applikationsmenge
[¹⁴ C]EDH kg ha ⁻¹ / EDH-N kg ha ⁻¹	260,42/100
[¹⁴ C]EDH [mg 100 g ⁻¹ TM Boden]	37,20
[¹⁴ C]EDH [kBq 100 g ⁻¹ TM Boden]	350,45
[¹⁴ C]ADH kg ha ⁻¹ / ADH-N kg ha ⁻¹	253,81/100
[¹⁴ C]ADH [mg 100 g ⁻¹ TM Boden]	36,26
[¹⁴ C]ADH [kBq 100 g ⁻¹ TM Boden]	350,26

Unter Berücksichtigung der ermittelten Restbodenfeuchte wurden entsprechend 100 g TM Boden in Erlenmeyerkolben eingewogen, die Prüfsubstanzmenge hinzugegeben und gut durchmischt. Die geforderte Bodenfeuchte (40 % WK_{max}) wurde mit bidest. Wasser eingestellt und das Gesamtgewicht der Erlenmeyerkolben dokumentiert. Zum Schluss wurden die gefüllten CO₂-Absorptionsrohre aufgesetzt und die Gefäße im Inkubationsschrank bei 20 °C ±1 °C Temperatur im Dunkeln inkubiert. Der Wassergehalt wurde wöchentlich gravimetrisch kontrolliert und durch Zugabe von bidest. Wasser konstant gehalten.

Für die sterilen Varianten wurde vor Versuchsbeginn der Boden tyndallisiert. Dies geschah durch 3-faches autoklavieren (60 min 121 °C und 2 bar; Autoklaven: FG GLA 40 Fritz Gössner GmbH). Zwischen den einzelnen Autoklavierungsschritten erfolgte eine 2-tägige

Inkubation bei Raumtemperatur. Die Applikation wurde dann in einer Sterilbank vorgenommen. Alle verwendeten Geräte wurden vor Gebrauch sterilisiert. Es wurde ausschließlich sterilisiertes bidest. Wasser verwendet.

Die CO₂-Absorptionsrohre wurden am 7., 14., 21., 28., 36., 50., 62., 77., 96., 116., 137., 155., 180. Tag nach Applikation durch frisch gefüllte Absorptionsrohre ausgewechselt und am 378. Tag endbeprob. Bevor die CO₂-Fallen gewechselt wurden, wurden die Erlenmeyerkolben ca. 4 min mit CO₂-freier Luft mit 100 SCCM (standard cubic centimeter) min⁻¹ durchgespült, um das im Luftraum über dem Boden befindliche ¹⁴CO₂ in den Natronkalk der CO₂-Fallen zu überführen. Der dazu verwendete Stickstoff wurde vorher zur CO₂-Absorption durch eine Waschflasche mit Natronkalk geleitet.

Am Versuchsende wurde die ¹⁴C-Aktivität des Bodens nach Trocknung und Homogenisierung durch Veraschung bestimmt.

Die Aufarbeitung des Natronkalks

Das durch Mineralisierung aus der ¹⁴C-Markierung des EDH und des ADH freigesetzte ¹⁴CO₂ wurde in den CO₂-Absorptionsfallen aufgefangen. Diese wurden an den Probenahmeterminen abgenommen und bis zur Aufarbeitung bei ca. -20° C gelagert.

Zur Freisetzung des ¹⁴CO₂ (Anderson, 1982) wurden die unteren 10 g Natronkalk und der untere Quarzwollstopfen in eine Saugflasche (Abbildung 5) gegeben und diese mit einem Gummistopfen verschlossen. 50 mL einer 6 N HCl wurde mit einer Injektionsspritze langsam zudosiert und mittels Magnetrührer gut vermischt. Das entstehende CO₂ bzw. ¹⁴CO₂ wurde in zwei mit je 75 mL Ethanolamin-Methanol-Gemisch (3/7, v/v) gefüllte Waschflaschen überführt. In wenigen Minuten war die exotherme Reaktion beendet. Anschließend wurde 10 min Stickstoff durch die Apparatur geleitet, um die Reste des ¹⁴CO₂ aus dem Reaktionsgefäß zu spülen. Je 3 x 10 mL Aliquote des Ethanolamin-Methanol-Gemisches wurden entnommen und zur ¹⁴C-Aktivitätsmessung im LSC mit 10 mL Szintillatorlösung (Instant-Gel) versetzt. Die obere Schicht Natronkalk wurde stichprobenweise untersucht und der mittlere und obere Quarzwollstopfen wurden verworfen. Das Gewicht des Ethanolamin-Methanol-Gemisches wurde nach dem Aufarbeiten der Falle bestimmt, da es zu Volumenverlusten kommen konnte.

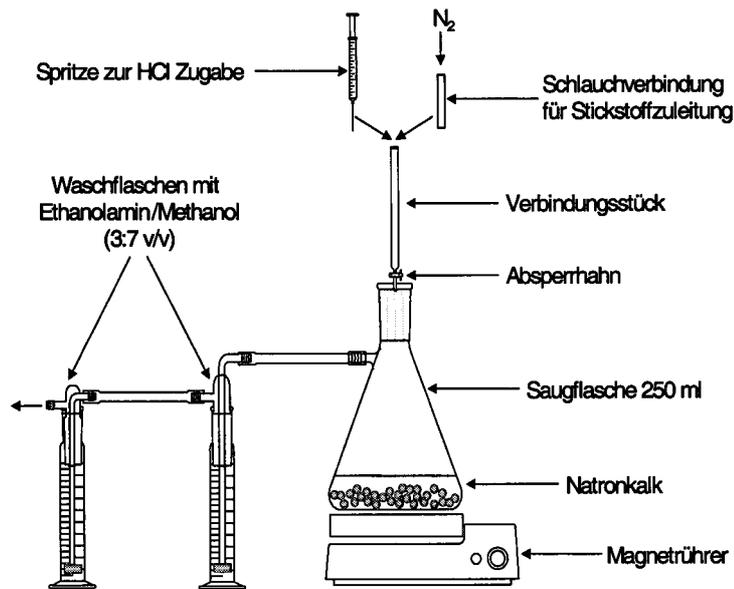


Abbildung 5: Apparatur zur Aufarbeitung von Natronkalk nach Anderson (1982).

2.2.1.2 Stickstoffmineralisation von ADH

Ziel der Mineralisationsstudie war es, unter standardisierten Bedingungen zu untersuchen, zu welchem Zeitpunkt aus ADH pflanzenverfügbares NH_4^+ und NO_3^- gebildet wird. Als Vergleich wurden drei weitere N-Düngerformen verwendet. Ein Langzeitdünger Methylenharnstoff (MEH, AZOLON[®] Medium (Fa. Aglukon Spezialdünger GmbH & Co. KG), ein Mineraldünger (Kalkammonsalpeter (KAS)) und Harnstoff.

Die Düngerkonzentrationen orientierten sich an der in der Praxis eingesetzten Menge von 100 kg N ha^{-1} . Durch die unterschiedlichen N-Gehalte von ca. 39 % bei ADH, 39 % bei MEH, 27 % bei KAS und 46 % beim Harnstoff, ergaben sich unter Verwendung der selben Formel wie im ¹⁴C-Abbauversuch (Kapitel 2.1.1 und Gleichung 7) Applikationsmengen von $36 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1} \text{ TM Boden}$ für ADH, $37 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1} \text{ TM Boden}$ für MEH, $53 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1} \text{ TM Boden}$ für KAS und $31 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1} \text{ TM Boden}$ für Harnstoff.

Der in der Untersuchung verwendeter Boden vom Standort Kaldenkirchen wurde vor Beginn der Studie einem mit Gras bewachsenem Gefäß im Freigelände des Kontrollbereichs entnommen, leicht angetrocknet und die Feuchte bestimmt. Die Mineralisationsstudie wurde in braunen 500 ml Weithalsflaschen durchgeführt. Es wurden insgesamt entsprechend 200 g TM Boden in die Gefäße eingewogen, der Dünger zugegeben und mit einem Glasstab homogen eingemischt. Die Bodenfeuchte wurde auf 40 % bzw. 60 % der maximalen Wasserhaltekapazität eingestellt, 2mal pro Woche gravimetrisch bestimmt und mit bidest.

H₂O wieder auf die gewünschte Feuchte gebracht. Zusätzlich zu den Düngervarianten wurde eine Kontrollvariante ohne N-Dünger eingesetzt. Die Flaschen wurden bei ca. 20° C ± 1° C im Inkubatorschrank im Dunkeln kultiviert. An jedem Beprobungstag (1, 4, 7, 14, 21, 28, 35, 42, 49, 56, 65 und 70) wurden je zwei Flaschen entnommen. Es wurden 3 x ca. 10 g Boden für die Nitrit-, Nitrat- und Ammonium-Bestimmung entnommen, ca. 70 g Boden bei -20° C eingefroren und die restlichen 100 g Boden wurden luftgetrocknet.

Die Nitrit-, Nitrat- und Ammonium-Extraktion erfolgte mit einer 2 M KCl-Lösung (**Bremner und Keeney, 1966**). Hierfür wurden je 3 mal 10 g FM Boden in 250 ml Glasflaschen eingewogen und 100 ml 2 M KCl- Lösung hinzugegeben. Die Proben wurden 1 h geschüttelt bei ca. 180 U min⁻¹ (Edmund Bühler SM 25). Nach einer Standzeit von ca. 30 min wurde der Überstand filtriert (Filterpapier MN 2801/4 der Firma Macherey-Nagel). Das Filtrat wurde bei 4° C im Kühlschrank bis zur Messung gelagert. In der Regel dauerte die Zeit von der Extraktion bis zum Zeitpunkt des Messens nicht länger als 4 Wochen.

Ionenchromatographie (IC) der 2 M KCl Bodenextrakte

Nitrat und Nitrit wurden mit einem IC-System in einem Lauf untersucht. Das IC-System bestand im wesentlichen aus einer Pumpe (Fa. Dionex GmbH, Typ GP 40 Gradienten Pumpe), einem Injektorventil (Fa. Rheodyne, Model 9126) und einem UV-Detektor (Fa. Dionex GmbH, Typ AD 20) mit der gewählten Wellenlänge von 210 nm. Detaillierte Angaben zu der Meßmethode sind in Tabelle 23 aufgeführt.

Tabelle 23: IC-Bedingungen zur Trennung von NO₃⁻ und NO₂⁻ im Sickerwasser und im 2 M KCl Extrakt (Michulitz, 2003).

Säule:	IONPAC AS14 (4x250 mm), Fa. Dionex GmbH
Vorsäule:	IONPAC AG14 (4x50 mm), Fa. Dionex GmbH
Suppressor:	ASRS ultra (4 mm), Fa. Dionex GmbH
Elution:	0,6 mM NaHCO ₃ und Na ₂ CO ₃
Pumpe:	GP 40, Fa. Dionex GmbH
Flussrate:	1,5 mL min ⁻¹
Säulentemperatur:	Raumtemperatur R _T
Injektionsvolumen:	50 µL
UV-Detektor:	AD 20, 210 nm, Fa. Dionex GmbH
Retentionszeit:	3,97 min für NO ₂ und 5,52 min für NO ₃
Eichbereich:	0,5; 2; 10; 20 µg mL ⁻¹ für NO ₂ ⁻ und 0,5; 5; 10; 20 µg mL ⁻¹ für NO ₃ ⁻
Datenverarbeitung:	PEAK NET 5.1, Dionex (Eichung)

Das IC-System zur Bestimmung des Ammoniumgehaltes setzte sich aus einer Pumpe (Fa. Dionex GmbH, Typ GP 40, Gradienten Pumpe), einem Injektorventil (Fa. Rheodyne, Model 9126), einem Säulenofen, eingestellt auf konstant 40° C (Fa. Dionex GmbH, Typ LC 30), und einem elektrochemischen Detektor (Fa. Dionex GmbH, Typ ED 40 mit Leitfähigkeitsdetektor) zusammen. Ausführlichere Angaben zur Ammoniumbestimmung sind in Tabelle 24 aufgeführt.

Tabelle 24: IC-Bedingungen zur Trennung von NH_4^+ im Sickerwasser und im 2 M KCl Bodenextrakt (Michulitz, 2003).

Säule:	IONPAC CS15 (4x250 mm), Dionex GmbH
Vorsäule:	IONPAC CG15 (4x50 mm), Dionex GmbH
Suppressor:	CSRS ultra (4 mm), Wasser Modus, Dionex GmbH
Elution:	12 mM H_2SO_4 in 10% (v/v) ACN
Pumpe:	GP 40, Dionex GmbH
Flussrate:	1,2 mL min ⁻¹
Säulentemperatur:	40° C
Säulenofen:	LC 30, Dionex GmbH
Injektionsvolumen:	50 μL
Leitfähigkeitsdetektor	ED 40 mit Leitfähigkeitsdetektor, Dionex GmbH
Retentionszeit:	6,1 min
Eichbereich:	Standardaddition, Standard 0,4 und 2 $\mu\text{g mL}^{-1}$ NH_4^+
Datenverarbeitung:	PEAK NET 5.1, Fa. Dionex (mit Standardaddition)

Bei den IC-Systemen wurde die Auswertung mit der Software PEAK NET 5.1 der Fa. Dionex GmbH durchgeführt. Die Nitrit- und Nitrat-Auswertung erfolgte über Eichkurven. Der Eichbereich lag für Nitrit wie auch für Nitrat zwischen 0,5 und 20 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Der Ammonium-Gehalt wurde mittels Standardaddition bestimmt. Die verwendeten Standards hatten eine Konzentration von 0,4 und 2 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

2.2.1.2.1 Lachgasstudie

Die Konzentrationen der verschiedenen N-Dünger entsprachen den Konzentrationen in der Stickstoffmineralisationsstudie. Der in der Lachgasstudie verwendete Boden wurde kurz vor Versuchsbeginn dem Vorratsgefäß entnommen, auf < 2 mm gesiebt und luftgetrocknet. Es wurden 200 g TM Boden in 500 ml Glasflaschen eingewogen und auf 40 % WK_{max} befeuchtet. Sieben Tage später wurden dann die Dünger appliziert und mittels Glasstab gleichmäßig eingemischt. Der Wassergehalt wurde auf 60 % WK_{max} erhöht und die Flaschen im Inkubator im Dunkeln bei 20 °C ± 1 °C inkubiert. Die Feuchte wurde einmal pro Woche überprüft und durch Zugabe von bidest. Wasser wieder auf 60 % WK_{max} eingestellt. Es wurden insgesamt vier Wiederholungen pro Düngervariante/Kontrolle angesetzt.

Kurz nach Düngerapplikation am Tag 0 und am 1., 3., 7., 14., 21., 28., 35., 42., 49., 56., 63., 70., 77. Tag wurden Gasproben mit evakuierten Headspace-Vials (V = 20 ml) gezogen. Die Inkubationsflaschen wurden hierzu mit einem gasdichten Deckel, der in der Mitte ein Septum besaß, verschlossen. Es wurden je eine Gasprobe pro Flasche zum Zeitpunkt 0 h nach Verschluss, 2 h nach Verschluss und 4 h nach Verschluss genommen. Das eine Ende einer doppelendigen Punktionskänüle wurde durch das Septum der Flasche gestochen und das andere durch das Septum des evakuierten Headspace-Vials. Das Headspace-Vial war nach ca. 10 sec gefüllt und die Kanüle wurde zuerst aus dem Vial und dann aus der Flasche gezogen. Die Gasproben wurden vom Dr. J. Clemens, Institut für Pflanzenernährung, Universität Bonn, gemessen.

Um die große Menge an anfallenden Proben zu bewältigen, wurde ein ursprünglich als Autosampler für Flüssigproben konzipiertes Gerät (Gilson 222 XL Liquid Handler) zum Headspace-Autosampler umgebaut. Über ein Vierwegeventil (Valco) wurde ein definierter Druck von 1130 mbar auf das jeweilige Vial gegeben und der Überdruck anschließend über die Probenahme-Schleife des Gaschromatographen (SRI 8610 C) gegen Atmosphärendruck entlastet. N₂O wurde mit einem Elektroneneinfang-Detektor (ECD) gemessen. Der Gaschromatograph wurde mit einem „Backflush-System“ zur Elimination von Wasserdampf aus dem Gasfluss versehen, da dieser zu Störungen am ECD geführt hätte. Ein Vierwegventil regelte den Gasfluss zwischen FID und ECD (Clemens, 2001). Die technischen Daten und Parameter des Gaschromatographen sind in Tabelle 25 zusammengefasst.

Tabelle 25 Technische Daten und Parameter des Gaschromatographen (Clemens, 2001).

Gerätetyp	8610 C, SRI Instruments, Torrance, California, USA
Injektor	2 ml Probeschleife (gespült mit Trägergas) an 10 port-Ventil (Valco)
Detektor	ECD 63Ni, FID
Säulen	Vorsäule: Porapack Q (1m x 2mm ID) Hauptsäule: Porapack Q (4m x 2mm ID)
Gasflüsse (Stickstoff 5.0)	Trägergas: 35 mL min ⁻¹ Makeup-Gas: 6 mL min ⁻¹ Spülfluss (4-port): 20 mL min ⁻¹
Temperaturen	Säulenofen: 40 °C ECD: 320 °C
Autosampler	Gilson 222 XL Liquid Handler (Eigenumbau zum Headspace-Autosampler)

Die Quantifizierung der Ergebnisse wurde mit externen Standards vorgenommen. Für die Emissionsmessungen wurden hierzu Mischstandards mit Nennkonzentrationen von 0,27 ppm_v, 1,5 ppm_v und 2,7 ppm_v N₂O (Air Products Spezialgase) herangezogen. Für die Inkubationsversuche wurden zusätzlich Standards mit 4 ppm_v, 9,5 ppm_v und 50 ppm_v verwendet. Da die relative Genauigkeit der Standardkonzentrationen von Air Products mit Werten zwischen 10 und 20 % angegeben wird, wurden Standardgase derselben Nennkonzentration untereinander und Standards des ZALF Müncheberg zum Vergleich herangezogen, um den Berechnungen verlässliche Konzentrationen zugrunde zu legen. Für die Berechnungen der N₂O-Konzentrationen wurde bis 4 ppm_v ein linearer Verlauf der Kalibrierfunktion angenommen, während das Signal für Konzentrationen > 4 ppm_v einem Polynom 2. Grades folgte. Standards wurden nach jeweils 20 Proben gemessen, um eine Anpassung der Kalibrierung über die Zeit vornehmen zu können (Clemens, 2001).

Aus den Messwerten nach 0, 2, und 4 h wurde eine lineare Regression durchgeführt. Wenn die Zunahme der Lachgaskonzentration linear war ($B \geq 95$), konnte davon ausgegangen werden, dass die Vials vollständig vor Probenahme evakuiert waren, dass sie bis zum Zeitpunkt der Messung gasdicht blieben und dass im Inkubationsgefäß während der Verschlusszeit von 4 h keine Sättigung der Gasphase stattfand. Für die meisten der Proben galt diese Annahme. Alle Probensätze mit $B < 95$ wurden verworfen.

Es wurden zum einen die Konzentrationen in $\mu\text{g N}_2\text{O-N kg}^{-1} \text{Boden d}^{-1}$ zu den einzelnen

Beprobungstagen dargestellt als auch die kumulierte Zunahme über den gesamten Beprobungszeitraum.

2.2.2 Sorptionsversuche mit [¹⁴C]EDH

Für die Herstellung der Applikationslösungen mit den unterschiedlichen Konzentrationen wurde die gleiche Charge EDH wie im Lysimeterversuch verwendet (EDH-1). Da die Substanz schon etwa 22 Monate bei ca. -20° C gelagert wurde, wurde die Reinheit vor Versuchsbeginn durch Radio-HPLC nochmals bestimmt. Sie betrug 97,2 %. Eine Beschreibung des verwendeten Bodens ist in Tabelle 1 und 2 dargestellt. Die verwendeten Konzentrationen spiegeln näherungsweise die in der Ackerkrume (0-30 cm) in unterschiedlichen Krumenschichten auftretenden Konzentrationen von EDH nach praxisgerechter Anwendung wider. Die Applikationslösungen wurden durch eine Verdünnungsreihe hergestellt. Hierfür wurden 112,56 mg EDH-1 in 250 ml dest. Wasser eingewogen und gut gemischt. Diese Lösung wurde als Applikationslösung 1 verwendet. Aus dieser Lösung wurden dann 25 ml in 225 ml aqua dest. gegeben, gut gemischt und als Applikationslösung 2 verwendet. Dieser Schritt wurde noch zweimal durchgeführt und so die Applikationslösungen 3 und 4 hergestellt. Von den Applikationslösungen wurden dreimal ein Aliquot von 1 ml entnommen mit 10 ml Wasser und 10 ml Ultima Gold gemischt und die ¹⁴C-Aktivitäten wurde im LSC (PerkinElmer Life Sciences (Germany) GmbH, Modell Tri-Carb 2500 TR) bestimmt (Tabelle 26).

Tabelle 26: Ethylendiharnstoff-Konzentrationen, spezifische Radioaktivität (spez. RA) und Radioaktivität (RA) der Applikationslösung.

Applikationslösung	Ethylendiharnstoff [mg L ⁻¹]	spez. RA [Bq mg ⁻¹]	RA [Bq mL ⁻¹]
1	450,00	9420	4239,01
2	45,09	9420	424,71
3	4,47	9420	42,06
4	0,45	9420	4,19

Die Böden wurden luftgetrocknet und gesiebt (< 2 mm). Zur Schaffung gleicher gesättigter Feuchtebedingungen wurden 10 g Boden in 250 ml große Glaszentrifugenbecher eingewogen, 50 ml 0,01 M CaCl₂-Lösung zugesetzt, 24 h in einem Inkubationsschüttler, Fa. New Brunswick Scientific (Controlled Environment Incubator Shaker) bei 20 °C und 200 rpm reäquilibriert und dann bei 2000 U min⁻¹ zentrifugiert (Beckman GPKR). Der Überstand wurde abdekantiert und verworfen. Die verbleibende Restlösung im Boden wurde

gravimetrisch ermittelt und für die folgende Berechnung der Wirkstoffkonzentration zusammen mit der Initialfeuchte berücksichtigt. Es wurden 50 ml der Applikationslösung 1-4 pro Zentrifugenbecher zugegeben und die exakte Menge gravimetrisch bestimmt. Die Zentrifugenbecher wurden im Inkubationsschüttler bei 20° C und 200 rpm geschüttelt, nach 24 h, wie beschrieben, zentrifugiert und der sorbierte Anteil durch dreimalige Messung der Radioaktivität eines 10 ml Aliquotes des Überstandes mit 10 mL Ultima Gold im LSC bestimmt.

Neben der Radioaktivitätsbestimmung wurde auch eine Radio-HPLC-Untersuchung der Lösung der höchsten Konzentrationsstufe (450,00 mg Ethylendiharnstoff L⁻¹) durchgeführt. Dies erfolgte, um sicher zu gehen, dass die Abnahme der Radioaktivität in der Lösung nicht von Abbau oder Verflüchtigung des EDH herrührt.

Dem Bodenrückstand mit dem sorbierten EDH wurden 50 ml frische 0,01 M CaCl₂-Lösung zugesetzt. Nach intensivem Aufschütteln der Proben wurde so ein Desorptionsschritt von 24 h im Inkubationsschüttler bei 20° C und 200 rpm durchgeführt. Nach dieser Zeit wurde, wie beschrieben, zentrifugiert und die desorbierte Menge Wirkstoff durch Messung der Radioaktivität eines Aliquots des Überstandes bestimmt. Der Boden wurde dann bei 40° C getrocknet. Aliquote von 500 mg wurden zusammen mit 600 mg Zellulose im Oxidizer (PerkinElmer Life Sciences (Germany) GmbH) verascht und die Radioaktivität im LSC gemessen. So konnte eine ¹⁴C-Bilanz erstellt werden. Es wurden 4 Wiederholungen pro Konzentrationsstufe durchgeführt.

Die auf diese Weise bei den vier Konzentrationsstufen ermittelten EDH-Verteilungen wurden jeweils mit Hilfe einer Regressionsanalyse an eine lineare Sorptionsisotherme (Gleichung 8) bzw. an eine Freundlich-Isotherme (Gleichung 9) angepasst.

Gleichung 8: Lineare Sorptionsisotherme

$$x/m = K_d * C$$

x = sorbierte Wirkstoffmenge [μ g]

m = Masse an Adsorbent [g]

K_d = linearer Verteilungskoeffizient [mL g⁻¹]

C = Wirkstoffkonzentration in der Lösung bei Equilibrium [μ g mL⁻¹]

Gleichung 9: Freundlich-Isotherme

$$x/m = K_F * C^{1/n}$$

x = sorbierte Wirkstoffmenge [μg]

m = Masse an Adsorbent [g]

K_F = Freundlich-Koeffizient [$\mu\text{g}^{1-1/n} \text{mL}^{1/n} \text{g}^{-1}$]

n = Konstante [-]

Die Freundlich-Gleichung ist für n=1 linear. Für die Fälle n<1 beschreibt die Gleichung, dass bei steigender Angebotskonzentration die relative Adsorption von Wirkstoff geringer wird. Die Koeffizienten (K_d und K_F) werden häufig auch auf den Anteil an organischer Substanz im Boden normiert angegeben (Gleichung 10 und Gleichung 11).

Gleichung 10: Berechnung des K_{oc} -Wertes

$$K_{oc} = K_d * 100/\% C_{org} [\text{cm}^3 \text{g}^{-1}]$$

C_{org} = organische Substanz im Boden

Gleichung 11: Berechnung des K_{Foc} -Wertes

$$K_{Foc} = K_F * 100/\% C_{org} [\mu\text{g}^{1-1/n} \text{mL}^{1/n} \text{g}^{-1}]$$

Die Werte von K_d und K_F und auch deren Normierung auf den organischen Kohlenstoffgehalt (K_{oc} und K_{Foc}) des Bodens werden größer mit stärkerer Sorption der Substanz an die Bodenmatrix.

3 Ergebnisse

Eines der Versuchsziele war es, den Verbleib des ^{14}C -Kohlenstoffs und des ^{15}N -Stickstoffs der verwendeten Langzeitdünger Ethylendiharnstoff und Acetyldiharnstoff nach Applikation auf Lysimeter über drei Jahren zu verfolgen. Dazu war es notwendig, sowohl die Aufnahme im Jahr der beiden Applikationen und in der nichtbehandelten Folgekultur zu untersuchen, als auch die Auswaschungsverluste an ^{14}C -Kohlenstoff und ^{15}N -Stickstoff aus dem Boden und dessen Verlagerung über den gesamten Versuchszeitraum aufzuzeigen (Kapitel 3.1).

Um ein besseres Prozessverständnis zu bekommen, wurden Laborstudien unter konstanten Versuchsbedingungen zusätzlich zum Lysimeterexperiment durchgeführt. Die gewonnenen Ergebnisse werden im Kapitel 3.2 beschrieben.

3.1 Lysimeterversuch

3.1.1 Klimabedingungen

3.1.1.1 Niederschläge

Die Niederschlagsdaten wurden, wie bereits berichtet (Kapitel 2.1.8.1), von der zentralen Wetterstation der Forschungszentrum Jülich GmbH aufgezeichnet, die ca. 500 m vom Standort der Lysimeter (Kontrollbereich) entfernt ist. Im ersten Versuchsjahr (12.04.2000 bis 31.12.2000) fielen insgesamt 593,6 mm Niederschlag. Der Niederschlag im Monat Juli 2000 liegt mit über 170 mm (Abbildung 6) deutlich über dem langjährige Mittel von 71,8 mm (Tabelle 15). Die Monate November und Dezember 2000 waren im Vergleich zum langjährigen Mittel dagegen trocken. Im Versuchsjahr 2001 fielen insgesamt 799,2 mm Niederschlag und im Versuchsjahr 2002 828,3 mm Niederschlag. In diesen beiden Jahren wurde das langjährige Mittel von 695,5 mm deutlich überstiegen. Die Lysimeter wurden trotzdem in diesen beiden Jahren beregnet, um die angestrebte Wassermenge von 850 mm zu erreichen. Die Mengen der Zusatzberechnungen werden später aufgeführt (Kapitel 3.1.2.1.1, Kapitel 3.1.3.1.1 und Kapitel 3.1.4.1.1). Im Versuchsjahr 2003 (01.01.2003 bis 05.03.2003) fielen noch 91,0 mm Niederschlag (Abbildung 6).

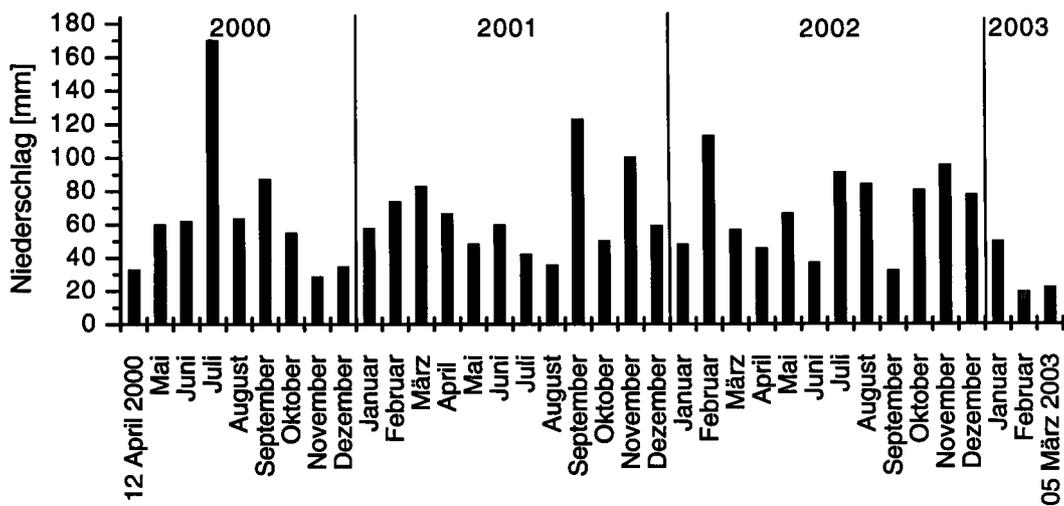


Abbildung 6: Monatssummen der Niederschläge vom Versuchsstart am 12.04.2000 bis zum Versuchsende am 05.03.2003.

3.1.1.2 Relative Luftfeuchte

Die relative Luftfeuchte im Versuchszeitraum ist in der Tabelle 27 aufgelistet, wie sie von der Lysimeter-Richtlinie verlangt wird (BBA, 1990). Sie entstammen aus den Aufzeichnungen der zentralen Wetterstation der Forschungszentrum Jülich GmbH.

Tabelle 27: Relative Luftfeuchtigkeit in % im gesamten Versuchszeitraum (Psychrometer).

Jahr / Monat	Relative Luftfeuchtigkeit in %											
	Jan.	Feb.	Mär.	Apr.	Mai	Jun.	Jul.	Aug.	Sep.	Okt.	Nov.	Dez.
2000	-	-	-	71	77	72	86	80	85	85	81	81
2001	83	82	81	76	67	71	71	69	86	81	89	86
2002	80	77	74	68	77	72	78	86	82	84	88	87
2003	85	74	73	-	-	-	-	-	-	-	-	-

3.1.1.3 Lufttemperatur

Der Verlauf der Lufttemperatur in 2 m Höhe ist in Abbildung 7 dargestellt. Diese Daten stammen auch von der zentralen Wetterstation der Forschungszentrum Jülich GmbH. Die monatlichen Mittelwerte der Lufttemperatur in 2 m Höhe sind in Tabelle 28 angeführt.

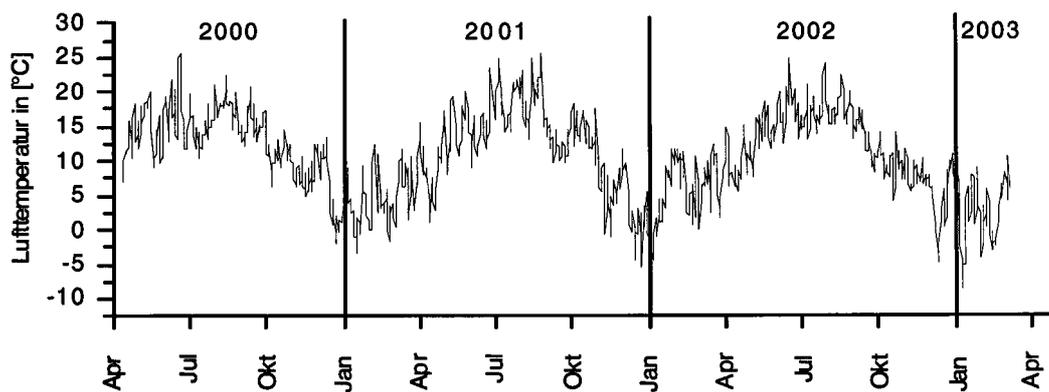


Abbildung 7: Lufttemperatur (2 m Höhe) in °C gemessen von der Wetterstation der Forschungszentrum Jülich GmbH während des Versuchszeitraums. Angegeben sind Tagesmittelwerte.

Tabelle 28: Lufttemperaturen im monatlichen Mittel in 2 m Höhe.

Jahr / Monat	Lufttemperatur in °C in 2 m Höhe											
	Jan.	Feb.	Mär.	Apr.	Mai	Jun.	Jul.	Aug.	Sep.	Okt.	Nov.	Dez.
2000	-	-	-	12,7	14,6	16,8	14,9	17,4	15,5	11,0	7,9	5,5
2001	3,2	4,7	6,1	8,2	15,0	15,0	18,8	19,0	12,4	14,0	5,4	2,2
2002	4,1	6,9	7,0	9,7	13,5	17,2	17,4	17,4	13,2	9,4	8,0	3,8
2003	1,9	1,9	7,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-

3.1.1.4 Bodentemperatur

Der Verlauf der Bodentemperatur konnte im Versuchszeitraum der Lysimeterstudie nur zum Teil erfasst werden, da durch Baumassnahmen und als Folge von Systemausfällen die Datenerfassungsanlage mehrfach ausfiel. Vor allem im Zeitraum zwischen September 2000 und August 2001 sind keine Bodentemperaturdaten vorhanden. Die erfassten Bodentemperaturwerte sind in der Tabelle 29 als monatliche Mittelwerte dargestellt.

Tabelle 29: Monatliche Mittelwerte der Bodentemperatur in °C in 20 cm Tiefe über den Versuchszeitraum.

Jahr / Monat	Bodentemperatur in °C in 20 cm Tiefe											
	Jan.	Feb.	Mär.	Apr.	Mai	Jun.	Jul.	Aug.	Sep.	Okt.	Nov.	Dez.
2000	-	-	-	n.e.	16,3	17,0	16,3	19,6 ¹	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
2001	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	14,1 ²	14,6	12,5	4,6
2002	3,3	7,5 ³	7,4 ⁴	11,3 ⁵	14,5	17,1 ⁶	19,8 ⁷	20,0	17,9 ⁸	10,1 ⁹	8,4	4,5
2003	4,4 ¹⁰	1,2	6,9 ¹¹	-	-	-	-	-	-	-	-	-

n.e. = nicht erfasst wegen Bauarbeiten; 1 = 01.-06.08.2000; 2 = 22.-30.09.2001; 3 = 01.-15.02.2002; 4 = 12.-15.03.2003; 5 = 12.-30.04.2002; 6 = 01.-12.06.2003; 7 = 10-31.07.2002; 8 = 01-13.09.2002; 9 = 12.-31.10.2002; 10 = 01.-07.01.2003; 11 = 01.-17.03.2003.

3.1.2 Acetyldiharnstoff – Lysimeter L226 und L227

3.1.2.1 Sickerwasser

3.1.2.1.1 Sickerwasserspende

Die Angaben zum Niederschlag (Kapitel 3.1.1.1) gelten hier entsprechend. Die erste Sickerperiode startete in den Lysimetern 226 und 227 im August 2000, obwohl im Juli bereits 4,4/2,2 L (L226/L227) gemessen wurden. Das spätere Auftreten des Sickerwassers in der ADH Studie kann mit dem stärkeren Wachstum des Hafers im Gegensatz zu den EDH-Lysimetern erklärt werden. In Juni, Juli und August 2001 waren die Niederschläge im Vergleich zum langjährigen Mittel geringer und es wurden insgesamt 70 mm beregnet. Die zweite Sickerwasserperiode begann im September 2001 und dauerte bis April 2002. Die dritte Sickerwasserperiode begann im August 2002 und wurde mit der Endbeprobung Mitte März 2003 beendet. Es konnte beobachtet werden, dass im Lysimeter 226 die Sickerwasserspenden geringfügig niedriger waren als im Lysimeter 227. Insgesamt fielen 1092,8 L/1135,8 L (L226/L227) Sickerwasser an. Dies sind 44,6 %/46,4 % der Niederschlagsmenge einschließlich der Berechnung (Tabelle 30).

3.1.2.1.2 Ergebnisse der Sickerwasseranalysen

Radioaktivitätsaustrag mit dem Sickerwasser

Von der applizierten ^{14}C -Radioaktivität 508310 kBq/498452 kBq (L226/L227) wurden über den gesamten Versuchszeitraum 723 kBq/794 kBq an ^{14}C -Aktivität ausgewaschen. Dies entspricht 0,17 %/0,20 % der applizierten Radioaktivität. Es konnte beobachtet werden, dass die Konzentration der ^{14}C -Aktivität bis zum Februar 2001 auf ein Niveau von ca. 500-900 Bq L⁻¹ anstieg. Bis auf die Probenahme im Mai 2001, wo die Konzentration an ^{14}C bei 1521 Bq L⁻¹/1306 Bq L⁻¹ (L226/L227) lag, blieb die Konzentration bei fast allen Probenahmen auf diesem Niveau. In den letzten beiden Probenahmen im Frühjahr 2003 wurde eine Abnahme auf ca. 450 Bq L⁻¹ beobachtet. Insgesamt ist festzustellen, dass beide Lysimeter hinsichtlich des Radioaktivitätsaustrags nur geringfügige Unterschiede aufwiesen.

Die Mineralisierung des Acetyldiharnstoff war in den Monaten mit höherer Bodentemperatur (April/Mai, September/Oktober) gegenüber den Wintermonaten erhöht. So lagen die $^{14}\text{CO}_2$ -Anteile am Gesamt- ^{14}C in den Sickerwässern vom Juni/Oktober 2000 zwischen ca. 35 % und ca. 79 % und lagen in den Wintermonaten unter 10 %. In der zweiten Sickerperiode konnte dies auch beobachtet werden. Der $^{14}\text{CO}_2$ -Anteil in der Mai Probenahme 2001 betrug ca. 54 %/45 % (L226/L227). Im August 2002 wurde ein Anteil an $^{14}\text{CO}_2$ von ca.

25 %/12 % bestimmt (L226/L227).

Über die spezifische Radioaktivität wurde der Äquivalentgehalt an Acetyldiharnstoff bestimmt. Insgesamt wurden im gesamten Versickerungszeitraum $0,064 \text{ mg L}^{-1}/0,067 \text{ mg L}^{-1}$ (L226/L227) an ADH Äquivalent nicht flüchtig im Sickerwasser bestimmt. Mit $0,101 \text{ mg L}^{-1}$ (L227) wurde am 12.03.2002 der höchste Gehalt ermittelt. Eine Substanz- bzw. Metabolitenbestimmung erfolgte nicht.

Tabelle 30: ADH-Studie: Niederschlag, Zusatzberechnung und monatliche Sickerwasserspense im Versuchszeitraum vom 12.04.2000 – 05.03.2003.

Monat	Niederschlag [mm]	Berechnung [mm]	Niederschlag + Berechnung [mm]	Monatliche Sickerwasser- spense [L]		
				L226	L227	Mittel
April (ab 12.04.2000)	33,0	5,0	38,0	0,0	0,0	0,0
Mai	59,9	20,0	79,9	15,6	17,6	16,6
Juni	62,0		62,0	0,6	0,4	0,5
Juli	170,2		170,2	4,4	2,2	3,3
August	63,4		63,4	23,0	24,4	23,7
September	87,2		87,2	27,8	30,2	29,0
Oktober	54,8		54,8	38,6	39,8	39,2
November	28,5		28,5	12,0	13,0	12,5
Dezember	34,6		34,6	12,6	13,6	13,1
Januar 2001	57,7		57,7	25,2	25,4	25,3
Februar	73,8		73,8	117,8	118,8	118,3
März	82,8	2,5	85,3	20,4	21,8	21,1
April	66,4		66,4	49,0	48,6	48,8
Mai	48,1		48,1	24,6	26,0	25,3
Juni	59,8		59,8	0,0	0,0	0,0
Juli	42,1	10,0	52,1	0,0	0,0	0,0
August	35,6	20,0	55,6	0,0	0,0	0,0
September	123,0	40,0	163,0	68,8	77,6	73,2
Oktober	50,1		50,1	23,8	24,2	24,0
November	100,4		100,4	20,8	21,4	21,1
Dezember	59,4		59,4	89,8	87,2	88,5
Januar 2002	48,0		48,0	58,0	58,8	58,4
Februar	113,3		113,3	80,4	83,8	82,1
März	56,7		56,7	70,6	77,8	74,2
April	45,7		45,7	38,4	38,0	38,2
Mai	66,5		66,5	0,0	0,0	0,0
Juni	36,9		36,9	0,0	0,0	0,0
Juli	91,9		91,9	0,0	0,0	0,0
August	84,1	40,0	124,1	8,2	13,0	10,6
September	32,3		32,3	0,0	0,0	0,0
Oktober	80,5		80,5	20,2	21,2	20,7
November	95,4		95,4	71,6	69,6	70,6
Dezember	77,8		77,8	25,0	25,2	25,1
Januar 2003	49,6		49,6	114,8	120,4	117,6
Februar	19,4		19,4	0,0	0,0	0,0
März (bis 05.03.2003)	22,0		22,0	30,8	35,8	33,3
Summe	2312,9	137,5	2450,4	1092,8	1135,8	1114,3
	%-Anteil des Niederschlags + Berechnung:			44,6	46,4	45,5

Tabelle 31: ADH-Studie: Sickerwasserproben aus Lysimeter 226, applizierte ^{14}C -Aktivität: 196036 kBq, spez. ^{14}C -Aktivität: 9374 Bq mg^{-1} , ab dem 20.03.2001 ^{14}C -Aktivität: 508310 kBq, spez. ^{14}C -Aktivität: 9631 Bq mg^{-1} .

Probenahme-termin	Menge L	Rohperkolat			$^{14}\text{CO}_2$ flüchtig		ADH Äquivalent nicht flücht. mg L^{-1}
		Bq gesamt	Bq L^{-1}	% der applizierten ^{14}C - Aktivität	Bq Gesamt	% der ^{14}C - Aktivität im Perkolat	
02.05.2000	8,0	4285	536	0,0022	60	1,41	0,056
16.05.2000	7,6	< NG	< NG	< NG	n.b.	n.b.	< NG
07.06.2000	0,6	360	600	0,0002	n.b.	n.b.	0,064 ¹
31.07.2000	4,4	1198	272	0,0006	942	78,69	0,006
28.08.2000	23,0	1024	45	0,0005	n.b.	n.b.	0,005 ¹
25.09.2000	27,8	< NG	< NG	< NG	n.b.	n.b.	< NG
12.10.2000	38,6	4840	125	0,0025	1670	34,50	0,009
09.11.2000	12,0	2544	212	0,0013	508	19,96	0,018
06.12.2000	12,6	3542	281	0,0018	250	7,06	0,028
04.01.2001	25,2	9306	369	0,0047	506	5,44	0,037
01.02.2001	52,4	27321	521	0,0139	2417	8,85	0,051
16.02.2001	48,2	32713	679	0,0167	1827	5,59	0,068
28.02.2001	17,2	12582	732	0,0064	259	2,06	0,076
20.03.2001	20,4	17689	867	0,0035	962	5,44	0,085
02.04.2001	49,0	40053	817	0,0079	5408	13,50	0,073
02.05.2001	24,6	37409	1521	0,0074	19615	52,43	0,075
20.09.2001	68,8	52274	760	0,0103	5225	9,99	0,071
09.10.2001	23,8	17448	733	0,0034	997	5,71	0,072
08.11.2001	20,8	13705	659	0,0027	415	3,03	0,066
06.12.2001	89,8	65374	728	0,0129	3115	4,76	0,072
16.01.2002	58,0	46243	797	0,0091	693	1,50	0,082
18.02.2002	80,4	70189	873	0,0138	983	1,40	0,089
12.03.2002	70,6	60815	861	0,0120	1395	2,29	0,087
11.04.2002	38,4	30413	792	0,0060	612	2,01	0,081
27.08.2002	8,2	571	70	0,0001	144	25,32	0,005
31.10.2002	20,2	15645	775	0,0031	86	0,55	0,080
19.11.2002	71,6	55719	778	0,0110	746	1,34	0,080
02.12.2002	25,0	18495	740	0,0036	101	0,55	0,076
03.01.2003	81,0	48746	602	0,0096	603	1,24	0,062
30.01.2003	33,8	18232	539	0,0036	144	0,79	0,056
05.03.2003	30,8	13780	447	0,0027	116	0,84	0,046
Summen bzw. Mittelwerte	1092,8	722515	661	0,1734	49799	6,93	0,064

n.b. = nicht bestimmt; NG = Nachweisgrenze (0,4 Bq); 1 = ADH Äquivalent flüchtig + nicht flüchtig [mg L^{-1}]

Tabelle 32: ADH-Studie: Sickerwasserproben aus Lysimeter 227, applizierte ^{14}C -Aktivität: 196222 kBq, spez. ^{14}C -Aktivität: 9660 Bq mg^{-1} , ab dem 20.03.2001 ^{14}C -Aktivität: 498452 kBq, spez. ^{14}C -Aktivität: 9564 Bq mg^{-1} .

Probenahme-termin	Menge L	Rohperkolat			$^{14}\text{CO}_2$ flüchtig		ADH Äquivalent nicht flücht. mg L^{-1}
		Bq gesamt	Bq L^{-1}	% der applizierten ^{14}C -Aktivität	Bq gesamt	% der ^{14}C - Aktivität im Perkolat	
02.05.2000	9,4	3726	396	0,0019	262	7,04	0,038
16.05.2000	8,2	< NG	< NG	< NG	n.b.	n.b.	< NG
07.06.2000	0,4	103	258	0,0001	n.b.	n.b.	0,027 ¹
31.07.2000	2,2	377	171	0,0002	280	74,34	0,005
28.08.2000	24,4	< NG	< NG	< NG	n.b.	n.b.	< NG
25.09.2000	30,2	< NG	< NG	< NG	n.b.	n.b.	< NG
12.10.2000	39,8	7148	180	0,0036	3028	42,36	0,011
09.11.2000	13,0	3327	256	0,0017	838	25,19	0,020
06.12.2000	13,6	4651	342	0,0024	776	16,67	0,030
04.01.2001	25,4	11422	450	0,0058	1342	11,75	0,041
01.02.2001	51,6	39680	769	0,0202	10519	26,51	0,059
16.02.2001	49,4	47681	965	0,0243	9765	20,48	0,079
28.02.2001	17,8	15007	843	0,0076	1260	8,40	0,080
20.03.2001	21,8	19149	878	0,0038	2143	11,19	0,082
02.04.2001	48,6	44270	911	0,0089	6440	14,55	0,081
02.05.2001	26,0	33948	1306	0,0068	15552	45,81	0,074
20.09.2001	77,6	55375	714	0,0111	4147	7,49	0,069
09.10.2001	24,2	16604	686	0,0033	1047	6,30	0,067
08.11.2001	21,4	12941	605	0,0026	438	3,39	0,061
06.12.2001	87,2	57648	661	0,0116	3417	5,93	0,065
16.01.2002	58,8	51121	869	0,0103	512	1,00	0,090
18.02.2002	83,8	81462	972	0,0163	1391	1,71	0,100
12.03.2002	77,8	76968	989	0,0120	1620	2,01	0,101
11.04.2002	38,0	33231	875	0,0067	668	2,01	0,090
27.08.2002	13,0	4092	315	0,0008	493	12,05	0,028
31.10.2002	21,2	15580	735	0,0031	190	1,22	0,076
19.11.2002	69,6	51949	746	0,0104	660	1,27	0,077
02.12.2002	25,2	18474	733	0,0037	166	0,90	0,076
03.01.2003	85,2	53028	622	0,0106	285	0,54	0,065
30.01.2003	35,2	18969	539	0,0038	62	0,33	0,056
05.03.2003	35,8	15752	440	0,0032	< NG	< NG	0,046
Summen bzw.	1135,8	793683	685	0,1969	67301	8,66	0,067
Mittelwerte							

n.b. = nicht bestimmt; NG = Nachweisgrenze (0,4 Bq); 1 = ADH Äquivalent flüchtig + nicht flüchtig
[mg L^{-1}]

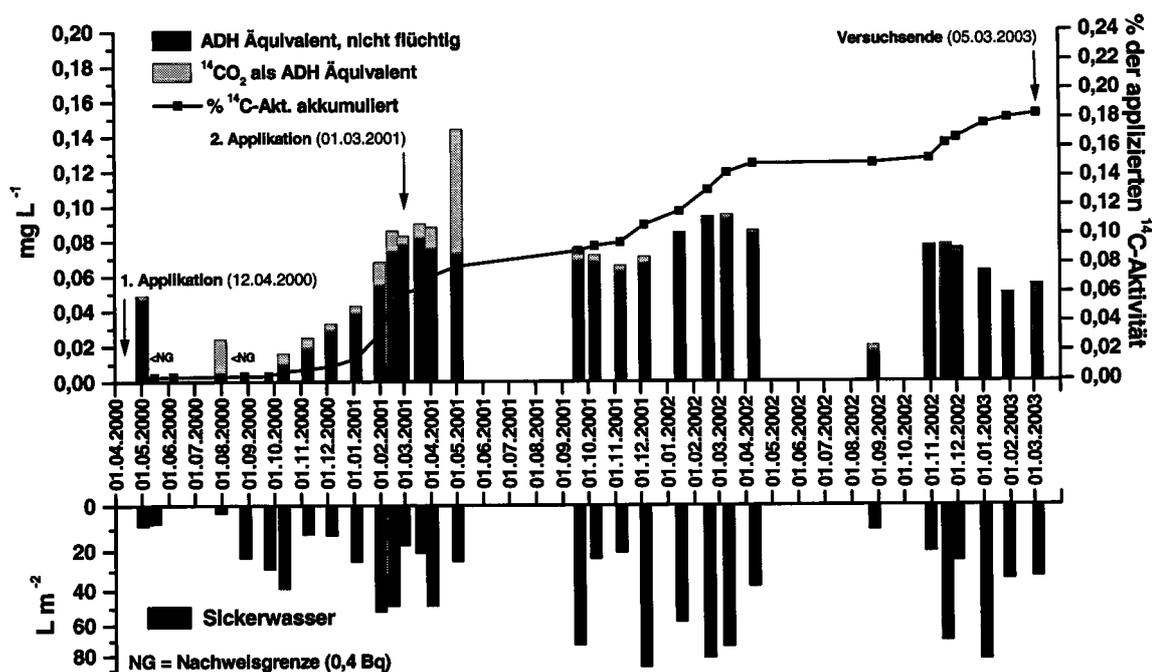


Abbildung 8: ADH-Studie: Mittelwerte von Sickerwasserproben aus den ADH-Lysimetern 226/227; ^{14}C -Aktivität im Rohperkolat als ADH-Äquivalente und in % der applizierten ^{14}C -Aktivität.

Stickstoffaustrag mit dem Sickerwasser

In der Sickerperiode vom Tag der 1. Applikation am 12.04.2000 bis zum 05.03.2003 wurden insgesamt $26,6/24,1 \text{ g m}^{-2} \text{ N}_{\text{ges}}$ und $24,1/21,6 \text{ g m}^{-2} \text{ N}_{\text{min}}$ aus den beiden Bodenmonolithen der Lysimeter 226 und 227 ausgewaschen. Die N-Fracht im Sickerwasser stieg jeweils nach der Hafer-, Wintergerste- und Winterweizenernte an (Tabelle 33).

Von der ^{15}N -Applikation (12.04.2000) auf Lysimeter 226 sind über alle drei Sickerperioden bis zum 05.03.2003 insgesamt 7,12 % des Dünger-N ausgewaschen worden. Dies entspricht $0,587 \text{ g ADH-N m}^{-2}$ aus der ersten ADH-Düngung ($8,25 \text{ g N}$). Im Lysimeter 227 wurden nach der ^{15}N -Applikation am 20.03.2001 in zwei Sickerperioden 8,45 % des gedüngten Stickstoffs ausgewaschen. Dies bedeutet, dass aus der zweiten ADH-Düngung ($12,56 \text{ g N}$) $1,061 \text{ g ADH-N}$ ausgewaschen wurden. In Tabelle 34 sind die Werte der einzelnen Sickerwasserproben dargestellt.

Tabelle 33: ADH-Studie: N_{ges} - und N_{min} - Austräge mit dem Sickerwasser aus den ADH-Lysimetern 226 und 227 in den Sickerperioden vom 12.04.2000 (Applikation) bis zum 05.03.2003.

Probenahme e	Lysimeter 226		Lysimeter 227		Mittel 226/227	
	$N_{ges} \text{ g m}^{-2}$	$N_{min} \text{ g m}^{-2}$	$N_{ges} \text{ g m}^{-2}$	$N_{min} \text{ g m}^{-2}$	$N_{ges} \text{ g m}^{-2}$	$N_{min} \text{ g m}^{-2}$
02.05.2000	0,19	0,120	0,18	0,150	0,19	0,135
16.05.2000	0,14	0,122	0,13	0,101	0,13	0,111
07.06.2000	0,01	0,004	0,00	0,002	0,01	0,003
31.07.2000	0,05	0,025	0,03	0,016	0,3	0,020
28.08.2000	0,65	0,267	0,34	0,300	0,50	0,284
25.09.2000	0,80	0,292	0,83	0,362	0,81	0,327
12.10.2000	1,03	0,324	0,89	0,251	0,96	0,288
09.11.2000	0,22	0,105	0,19	0,070	0,20	0,087
06.12.2000	0,18	0,128	0,18	0,097	0,18	0,112
04.01.2001	0,49	0,425	0,28	0,271	0,39	0,348
01.02.2001	1,47	1,430	1,12	1,057	1,30	1,244
16.02.2001	1,60	1,436	1,42	1,328	1,51	1,382
28.02.2001	0,38	0,412	0,41	0,445	0,40	0,428
20.03.2001	0,41	0,336	0,39	0,383	0,40	0,360
02.04.2001	0,57	0,425	0,54	0,469	0,56	0,447
02.05.2001	0,06	0,054	0,13	0,083	0,10	0,069
20.09.2001	0,40	0,502	0,33	0,349	0,37	0,426
09.10.2001	0,38	0,493	0,31	0,230	0,34	0,361
08.11.2001	0,44	0,483	0,34	0,351	0,39	0,417
06.12.2001	2,95	3,030	3,17	3,069	3,06	3,050
16.01.2002	2,63	2,500	2,44	2,417	2,53	2,459
18.02.2002	3,18	3,313	3,20	3,109	3,19	3,211
12.03.2002	1,54	1,341	1,61	1,385	1,57	1,363
11.04.2002	0,36	0,484	0,48	0,456	0,42	0,470
27.08.2002	0,07	0,027	0,14	0,073	0,10	0,050
31.10.2002	0,19	0,105	0,24	0,095	0,22	0,100
19.11.2002	1,95	1,933	1,23	1,208	1,59	1,571
02.12.2002	0,90	0,825	0,55	0,464	0,72	0,644
03.01.2003	3,16	2,414	2,51	2,079	2,83	2,246
30.01.2003	0,11	0,466	0,39	0,605	0,25	0,536
05.03.2003	0,10	0,271	0,10	0,286	0,10	0,279
Summe	26,61	24,092	24,10	21,561	25,62	22,828

Tabelle 34: ADH-Studie: N_{ges} - Austräge mit den Sickerwasser aus dem ADH-Lysimetern 226 und 227 in den Sickerperioden vom 12.04.2000 – 05.03.2003, ^{15}N -Wiederfindung und ^{15}N -Gehalt, bezogen auf den applizierten ADH-N (berechnet aus der ^{15}N -Markierung).

Probenahme	Lysimeter 226			Lysimeter 227		
	$N_{\text{ges}} \text{ g m}^{-2}$	ADH-N [%]	ADH-N [g]	$N_{\text{ges}} \text{ g m}^{-2}$	ADH-N [%]	ADH-N [g]
02.05.2000	0,19	<0,01	<0,001	0,18	n.u.	n.u.
16.05.2000	0,14	<0,01	<0,001	0,13	n.u.	n.u.
07.06.2000	0,01	<0,01	<0,001	0,00	n.u.	n.u.
31.07.2000	0,05	n.u.	n.u.	0,03	n.u.	n.u.
28.08.2000	0,65	<NG	<NG	0,34	n.u.	n.u.
25.09.2000	0,80	0,03	0,002	0,83	n.u.	n.u.
12.10.2000	1,03	0,06	0,005	0,89	n.u.	n.u.
09.11.2000	0,22	0,07	0,006	0,19	n.u.	n.u.
06.12.2000	0,18	0,09	0,007	0,18	n.u.	n.u.
04.01.2001	0,49	0,18	0,015	0,28	n.u.	n.u.
01.02.2001	1,47	0,76	0,063	1,12	n.u.	n.u.
16.02.2001	1,60	0,88	0,073	1,42	n.u.	n.u.
28.02.2001	0,38	0,21	0,017	0,41	n.u.	n.u.
20.03.2001	0,41	0,14	0,012	0,39	0,01	0,001
02.04.2001	0,57	0,20	0,017	0,54	0,02	0,003
02.05.2001	0,06	0,02	0,002	0,13	<0,01	<0,001
20.09.2001	0,40	0,09	0,007	0,33	0,04	0,005
09.10.2001	0,38	0,10	0,008	0,31	0,12	0,015
08.11.2001	0,44	0,13	0,011	0,34	0,23	0,029
06.12.2001	2,95	0,76	0,063	3,17	1,74	0,219
16.01.2002	2,63	0,73	0,060	2,44	1,49	0,187
18.02.2002	3,18	0,89	0,073	3,20	1,85	0,232
12.03.2002	1,54	0,39	0,032	1,61	0,98	0,123
11.04.2002	0,36	0,10	0,008	0,48	0,28	0,035
27.08.2002	0,07	<0,01	<0,001	0,14	0,05	0,006
31.10.2002	0,19	0,03	0,002	0,24	0,05	0,006
19.11.2002	1,95	0,43	0,035	1,23	0,40	0,050
02.12.2002	0,90	0,18	0,015	0,55	0,18	0,023
03.01.2003	3,16	0,62	0,051	2,51	0,86	0,108
30.01.2003	0,11	0,03	0,002	0,39	0,15	0,019
05.03.2003	0,10	0,01	0,001	0,10	0,02	0,003
Summe	26,61	7,12	0,587	24,10	8,45	1,061

n.u. nicht untersucht; NG Nachweisgrenze

3.1.2.2 Boden

3.1.2.2.1 Radiokohlenstoff im Boden

Die ^{14}C -Gehalte der Bodenproben, ermittelt durch Veraschung vom 04.05.2000 bis zum 01.08.2000 (nach der 1. Applikation am 12.04.2000) sind in Tabelle 35 als Prozent der applizierten ^{14}C -Aktivität und als ADH-Äquivalente dargestellt. Die Ergebnisse der Bodenproben vom 21.03.2001 bis zum 11.07.2001 in Tabelle 36, die Ergebnisse der Bodenproben vom 17.07.2002 in Tabelle 37, die Ergebnisse der Bodenproben der Endbeprobung (05./06. 03. 2003) in Tabelle 38 zusammengestellt.

Während der ersten Kultur Hafer (Tabelle 35) reduzierte sich die wiedergefundene ^{14}C -Aktivität zwischen dem ersten Beprobungstermin am 05.05.2000 von 84,61 %/76,17 % (226/227) auf 26,40 %/23,35 % zum zweiten Beprobungstermin (18.05.2000) in der 0-30 cm Schicht. Zum Zeitpunkt der Haferernte waren noch 13,04 %/16,58 % der applizierten ^{14}C -Aktivität im Oberboden (0-30 cm).

Zum Zeitpunkt der ersten Probenahme in der zweiten Kultur (Tabelle 36; 21.3.2001, Wintergerste) wurden in der 0-30 cm Bodenschicht 53,52 %/138,79 % der ^{14}C -Aktivität (L226/L227) aus beiden Applikationen wiedergefunden. Der überhöhte Wert in Lysimeter 227 ist wahrscheinlich auf die Applikations- und Probenahmetechnik zurückzuführen. Offensichtlich wurde bei nur 3 Einstichen eine Stelle mit erhöhter Applikationsrate getroffen, was bei der Umrechnung auf die Gesamtfläche in einer zu hohen Gesamtradioaktivität zum Ausdruck kommt. Der Hauptanteil befand sich mit 50,14 %/124,08 % in der 0-10 cm Schicht. In der 10-20 cm Bodenschicht wurden 2,81 %/13,89 % ermittelt und in der 20-30 cm Schicht befanden sich noch 0,57 %/0,82 %. Der Radiokohlenstoff in den Schichten 10-30 cm stammte mit hoher Wahrscheinlichkeit überwiegend von der Applikation zur ersten Kultur (Hafer) und wurde durch die Bodenbearbeitung zur Saat der Wintergerste mechanisch in der gesamten Krume verteilt. Bis zur Ernte der Wintergerste am 11.07.2001 verringerte sich die ^{14}C -Aktivität kontinuierlich in der obersten Schicht auf 14,66 %/7,46 %. In den Schichten 10-20 cm und 20-30 cm wurde die wiedergefundene Radioaktivität mit 4,31 %/4,58 % und 1,10 %/1,34 % bestimmt.

Eine signifikante Reduktion der ^{14}C -Gehalte in der 0-10 cm Bodenschicht trat 5-9 Wochen nach Applikation ein. Dies ist nicht auf eine Verlagerung in tiefere Bodenschichten zurückzuführen, wie die ^{14}C -Gehalte in den Bodenschichten 10-20 cm und 20-30 cm während des Versuchverlaufs belegen (Tabelle 35 und 36). Offensichtlich fand eine Mineralisation zu

$^{14}\text{CO}_2$ unter gleichzeitiger N-Freisetzung in eine pflanzenverfügbare Form statt, was durch die Bonitur des Pflanzenbestandes bestätigt wurde.

Tabelle 35: ADH-Studie: 1. Applikation zu Hafer (12.04.2000): ^{14}C -Wiederfindung in % der applizierten ^{14}C -Aktivität sowie ADH-Äquivalente¹⁾ in g m^{-2} : Lysimeter 226 196,04 MBq, spez. ^{14}C -Aktivität 9374 Bq mg^{-1} ; Lysimeter 227 195,22 MBq, spez. ^{14}C -Aktivität 9660 Bq mg^{-1} .

Datum	Boden schicht	Lysimeter 226		Lysimeter 227		Mittel	
		%	g m^{-2}	%	g m^{-2}	%	g m^{-2}
04.05.00		82,28	17,21	73,06	14,84	77,67	16,03
18.05.00		22,74	4,76	22,35	4,54	22,55	4,65
08.06.00	0-10 cm	23,38	4,89	23,71	4,82	23,55	4,86
29.06.00		17,98	3,76	15,61	3,17	16,80	3,47
01.08.00		11,72	2,45	14,02	2,85	12,87	2,65
04.05.00		2,33	0,49	3,11	0,63	2,72	0,56
18.05.00		3,57	0,75	0,56	0,11	2,07	0,43
08.06.00	10-20 cm	2,14	0,45	5,20	1,06	3,67	0,76
29.06.00		2,12	0,44	5,01	1,02	3,56	0,73
01.08.00		1,00	0,21	2,22	0,45	1,61	0,33
04.05.00		< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG
18.05.00		0,09	0,02	0,44	0,09	0,27	0,06
08.06.00	20-30 cm	0,21	0,04	1,18	0,24	0,69	0,14
29.06.00		0,38	0,08	2,84	0,58	1,61	0,33
01.08.00		0,32	0,07	0,34	0,07	0,33	0,07
04.05.00		84,61	17,70	76,17	15,47	80,39	16,59
18.05.00		26,40	5,53	23,35	4,74	24,88	5,14
08.06.00	Summe	25,73	5,38	30,09	6,12	27,91	5,75
29.06.00	0-30 cm	20,48	4,28	23,46	4,76	21,97	4,52
01.08.00		13,04	2,73	16,58	3,37	14,81	3,05

NG = Nachweisgrenze von 0,4 Bq in 0,5 g^{-1} Trockenboden

¹⁾ Berechnet auf Basis der spezifischen ^{14}C -Aktivität des applizierten [^{14}C]ADH

Von den insgesamt am 12.04.2000 und 01.03.2001 applizierten 52,77 g/52,11 g ADH (Lysimeter 226/Lysimeter 227) wurden noch 10,39 g/6,85 g ADH-Äquivalente zum Zeitpunkt der Wintergerstenernte (11.07.2001) in der bearbeiteten Krume (0-30 cm) wiedergefunden (Tabelle 36). 7,59 g/3,82 g befanden sich in der 0-10 cm Schicht, 2,23 g/2,34 g in der 10-20 cm Schicht und 0,57 g/0,69 g in der 20-30 cm Schicht.

Bei der Bodenprobenahme am 17.07.2002 nach der Winterweizenernte (Tabelle 37) wurden in der Summe in der bearbeiteten Krume 0-30 cm 5,86 %/6,62 % (L226/L227) der applizierten Radioaktivität gemessen, ausgedrückt in ADH-Äquivalente $3,09 \text{ g m}^{-2}$ / $3,45 \text{ g m}^{-2}$. Die Radioaktivität in der 0-10 und 10-20 cm Schicht war mit 2,80 %/3,13 % und 2,46 %/2,75 % höher als in der 20-30 cm Schicht mit 0,60 %/0,74 %. Als Resultat der Mineralisierung und Auswaschung ist es zu weiteren Verluste von rund 10 % der applizierten Radioaktivität aus dem Ap-Horizont der ADH-Lysimeter gekommen. Mit der wendenden Bodenbearbeitung wurde der im Boden verbliebene Radiokohlenstoff relativ gleichmäßig in die oberen 0-10 cm und 10-20 cm Schichten und zum Teil in die 20-30 cm Schicht der Ackerkrume eingearbeitet.

In der Endbeprobung am 05. und 06.03.2003 (Tabelle 38) wurden beide ADH-Lysimeter (L226 und L227) über das gesamte Bodenprofil beprobt. Hier wurden 5,54 %/5,58 % (L226/L227) der applizierten Radioaktivität gemessen. Der größte Teil der Radioaktivität wurde in der bearbeiteten Krume 0-30 cm mit 5,36 %/5,28 % (L226/L227) detektiert. Die restlichen 0,18 %/0,30 % (L226/L227) wurden in den folgenden Schichten 30-60 cm im L226 bzw. 30-70 cm im L227 gefunden. In den tieferen Schichten bis 110 cm konnte bei einer Nachweisgrenze von 0,4 Bq in 0,5 g TM Boden keine Radioaktivität nachgewiesen werden. Insgesamt ist festzuhalten, dass beide Lysimeter ca. drei Jahre nach der ADH-Applikation gute Parallelewerte aufweisen.

Tabelle 36: ADH-Studie: 2. Applikation zu Wintergerste (01.03.2001): ^{14}C -Wiederfindung in % der applizierten ^{14}C -Aktivität sowie ADH-Äquivalente¹⁾ in g m^{-2} : Lysimeter 226 508,31 MBq, spez. ^{14}C -Aktivität: 9631 Bq mg^{-1} ; Lysimeter 227 498,45 MBq, spez. ^{14}C -Aktivität: 9564 Bq mg^{-1} .

Datum	Bodenschicht	Lysimeter 226		Lysimeter 227		Mittel	
		[%]	[g m^{-2}]	[%]	[g m^{-2}]	[%]	[g m^{-2}]
21.03.2001		50,14	26,46	124,08	64,67	87,11	45,56
03.04.2001		47,86	25,26	28,23	14,71	38,04	19,98
03.05.2001	0-10 cm	18,31	9,66	30,10	15,69	24,21	12,68
30.05.2001		12,21	6,44	7,59	3,96	9,90	5,20
11.07.2001		14,66	7,74	7,46	3,89	11,06	5,81
21.03.2001		2,81	1,48	13,89	7,24	8,35	4,36
03.04.2001		7,58	4,00	7,81	4,07	7,70	4,04
03.05.2001	10-20 cm	3,98	2,10	5,58	2,91	4,78	2,50
30.05.2001		4,25	2,24	5,79	3,02	5,02	2,63
11.07.2001		4,31	2,27	4,58	2,39	4,44	2,33
21.03.2001		0,57	0,30	0,82	0,43	0,70	0,36
03.04.2001		1,73	0,91	1,81	0,94	1,77	0,93
03.05.2001	20-30 cm	0,98	0,52	0,93	0,49	0,96	0,50
30.05.2001		0,64	0,34	1,35	0,71	1,00	0,52
11.07.2001		1,10	0,58	1,34	0,70	1,22	0,64
21.03.2001		53,52	28,25	138,79	72,33	96,16	50,29
03.04.2001		57,17	30,17	37,85	19,72	47,51	24,95
03.05.2001	Summe	23,27	12,28	36,61	19,08	29,94	15,68
30.05.2001	0-30 cm	17,11	9,03	14,73	7,68	15,92	8,35
11.07.2001		20,07	10,59	13,38	6,97	16,73	8,78

NG = Nachweisgrenze von 0,4 kBq $0,5 \text{ g}^{-1}$ Trockenboden

¹⁾ Berechnet auf Basis der spezifischen ^{14}C -Aktivität des applizierten [^{14}C]ADH.

Tabelle 37: ADH-Studie: ^{14}C -Wiederfindung in % der applizierten ^{14}C -Aktivität sowie ADH-Äquivalente¹⁾ in g m^{-2} zum Zeitpunkt der Weizenernte (17.07.2002): Lysimeter 226 508,31 MBq, spez. ^{14}C -Aktivität: 9631 Bq mg^{-1} ; Lysimeter 227 498,45 MBq, spez. ^{14}C -Aktivität: 9631 Bq mg^{-1} .

Bodenschicht	Lysimeter 226		Lysimeter 227		Mittel	
	[%]	$[\text{g m}^{-2}]$	[%]	$[\text{g m}^{-2}]$	[%]	$[\text{g m}^{-2}]$
0-10 cm	2,80	1,48	3,13	1,63	2,97	1,56
10-20 cm	2,46	1,30	2,75	1,44	2,61	1,37
20-30 cm	0,60	0,32	0,74	0,39	0,67	0,36
Summe 0-30 cm	5,86	3,09	6,62	3,45	6,24	3,27

NG = Nachweisgrenze von 0,4 kBq $0,5 \text{ g}^{-1}$ Trockenboden

1) Berechnet auf Basis der spezifischen ^{14}C -Aktivität des applizierten [^{14}C]ADH

Tabelle 38: ADH-Studie Endbeprobung am 05/06.03.2003: ^{14}C -Wiederfindung in % der applizierten ^{14}C -Aktivität sowie ADH-Äquivalente in g m^{-2} . Lysimeter 226: 508310 kBq, spez. ^{14}C -Aktivität: 9631 kBq g^{-1} ; Lysimeter 227: 498452 kBq, spez. ^{14}C -Aktivität: 9564 kBq g^{-1} .

Bodenschicht [cm]	Lysimeter 226		Lysimeter 227		Mittel 226/227	
	% der appl. ^{14}C -Akt.	ADH- Äquivalente ¹⁾ [g]	% der appl. ^{14}C -Akt.	ADH- Äquivalente ¹⁾ [g]	% der appl. ^{14}C -Akt.	ADH- Äquivalente ¹⁾ [g]
0-10	2,51	1,32	2,40	1,25	2,46	1,29
10-20	2,07	1,09	2,23	1,16	2,15	1,13
20-30	0,78	0,41	0,65	0,34	0,72	0,38
30-40	0,10	0,05	0,15	0,08	0,13	0,07
40-50	0,06	0,03	0,06	0,03	0,06	0,03
50-60	0,03	0,02	0,05	0,03	0,04	0,03
60-70	<NG	<NG	0,03	0,02	0,02	0,01
70-80	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
80-90	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
90-100	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
100-110	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
>110	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
Σ 0-30 cm:	5,36	2,82	5,28	2,75	5,32	2,79
Σ 30-110 cm:	0,18	0,10	0,30	0,16	0,24	0,13
Σ 0-110 cm:	5,54	2,92	5,58	2,91	5,56	2,92

1) Berechnet auf Basis der spezifischen ^{14}C -Aktivität des applizierten [^{14}C]ADH.

NG = Nachweisgrenze von 0,4 Bq in $0,5 \text{ g}^{-1}$ Trockenboden

3.1.2.2.2 Stickstoff im Boden

Der N_{ges} -Gehalt im Boden betrug $0,43 - 1,02 \text{ g kg}^{-1}$ und änderte sich während des gesamten Beprobungszeitraums nur geringfügig in den Bodenschichten 0-10 cm, 10-20 cm und 20-30 cm (Tabelle 39).

Der N_{\min} -Gehalt im Boden betrug im Mittel beider Lysimeter am 04.05.2000 $13,1 \text{ mg kg}^{-1}$ in der 0-10 cm Schicht, $17,9 \text{ mg kg}^{-1}$ in der 10-20 cm Schicht und $8,7 \text{ mg kg}^{-1}$ in der 20-30 cm Schicht. Zum zweiten Beprobungstermin (18.05.2000) betrug der N_{\min} -Gehalt $15,2 \text{ mg kg}^{-1}$ (0-10 Schicht), $6,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (10-20 cm Schicht) und $4,8 \text{ mg kg}^{-1}$ (20-30 cm Schicht). Bis zur Ernte des Hafers reduzierte er sich auf $1,5 - 2,2 \text{ mg kg}^{-1}$ in allen drei Schichten. Die N_{\min} -Gehalt schwankten im Vergleich beider Lysimeter zum Teil erheblich und sind in Tabelle 39 aufgeführt.

Tabelle 39: ADH-Studie: N_{ges} - und N_{min} -Gehalte zu den Beprobungsterminen im Jahr 2000 in g und mg kg^{-1} TM Boden.

Datum	Boden schicht	Lysimeter 226		Lysimeter 227		Mittel	
		N_{ges} g kg^{-1} TM	N_{min} mg kg^{-1} TM	N_{ges} g kg^{-1} TM	N_{min} mg kg^{-1} TM	N_{ges} g kg^{-1} TM	N_{min} mg kg^{-1} TM
04.05.00		0,88	13,5	0,69	12,6	0,79	13,1
18.05.00		1,02	21,8	0,62	8,6	0,82	15,2
08.06.00	0-10 cm	0,85	12,7	0,43	2,4	0,64	7,6
29.06.00		0,86	5,6	0,65	4,1	0,76	9,7
01.08.00		0,74	2,3	0,60	2,1	0,67	2,2
04.05.00		0,73	26,2	0,56	9,5	0,65	17,9
18.05.00		0,90	8,9	0,60	4,1	0,75	6,5
08.06.00	10-20 cm	0,71	4,2	0,57	5,2	0,64	4,7
29.06.00		0,66	3,1	0,63	2,0	0,65	2,6
01.08.00		0,67	2,0	0,60	0,9	0,64	1,5
04.05.00		0,72	9,8	0,55	7,5	0,64	8,7
18.05.00		0,79	4,3	0,61	5,3	0,70	4,8
08.06.00	20-30 cm	0,68	2,8	0,66	5,0	0,67	3,9
29.06.00		0,57	2,9	0,58	2,5	0,58	2,7
01.08.00		0,53	1,7	0,56	1,4	0,55	1,6

Die ^{15}N -Wiederfindung verringerte sich in der 0-30 cm Bodenschicht von 117,22 % (1. Zwischenprobe) bis zur Haferernte auf 23,93 % der am 02.05.2000 applizierten ADH-N-Menge (Tabelle 40). Der größte Anteil an ^{15}N wurde zu allen Beprobungsterminen in der 0-10 cm Schicht gefunden. Zwischen dem 2. und 3. Beprobungstermin nahm die ^{15}N -Wiederfindung am stärksten ab.

Tabelle 40: ADH-Studie: Verteilung des applizierten ^{15}N im Boden nach Applikation am 02.05.2000 zu Hafer. Applizierter ADH- ^{15}N = 100 %.

Datum	Boden schicht	Lysimeter 226 % ^{15}N
04.05.2000		113,81
18.05.2000		107,85
08.06.2000	0-10 cm	44,72
29.06.2000		21,81
01.08.2000		21,47
04.05.2000		3,71
18.05.2000		4,08
08.06.2000	10-20 cm	5,39
29.06.2000		5,94
01.08.2000		1,65
04.05.2000		<0,01
18.05.2000		2,67
08.06.2000	20-30 cm	3,23
29.06.2000		3,02
01.08.2000		0,82
04.05.2000		117,22
18.05.2000		114,60
08.06.2000	Summe	53,35
29.06.2000	0-30 cm	30,76
01.08.2000		23,93

Während des gesamten Beprobungszeitraums vom 21.03.2001 – 11.07.2001 (Wintergerste) änderte sich der N_{ges} -Gehalt nur geringfügig (Tabelle 41). Er schwankte im Mittel zwischen $0,52 \text{ g kg}^{-1}$ und $0,88 \text{ g kg}^{-1}$ in der bearbeiteten Krume (0-30 cm). Zum Zeitpunkt des ersten, zweiten und dritten Beprobungstermins lag der N_{min} -Gehalt in der 0-10 cm Schicht bei $17,20/24,60 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TM}$ (Lysimeter 226/Lysimeter 227), $23,10/18,30 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TM}$ und $14,50/22,50 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TM}$, und verringerte sich auf $4,66/4,03 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TM}$ zum vierten Beprobungstermins, um zum fünften Beprobungstermin (Ernte am 11.07.2001) auf $9,15/5,95 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TM}$ wieder leicht anzusteigen.

Tabelle 41: ADH-Studie: N_{ges} - und N_{min} - Gehalte zu den Beprobungsterminen in 2001 in $g\ kg^{-1}$ und $mg\ kg^{-1}$ TM Boden.

Datum	Boden schicht	Lysimeter 226		Lysimeter 227		Mittel	
		N_{ges} g kg^{-1} TM	N_{min} mg kg^{-1} TM	N_{ges} g kg^{-1} TM	N_{min} mg kg^{-1} TM	N_{ges} g kg^{-1} TM	N_{min} mg kg^{-1} TM
21.03.2001	0-10 cm	0,81	17,20	0,88	24,60	0,85	20,90
03.04.2001		0,78	23,10	0,66	18,30	0,72	20,70
03.05.2001		0,69	14,50	0,68	22,50	0,69	18,50
30.05.2001		0,76	4,66	0,64	4,03	0,70	4,35
11.07.2001		0,67	9,15	0,58	5,95	0,63	7,55
21.03.2001	10-20 cm	0,75	3,96	0,63	10,20	0,69	7,08
03.04.2001		0,71	7,95	0,58	7,77	0,65	7,86
03.05.2001		0,71	4,75	0,65	4,89	0,68	4,82
30.05.2001		0,71	2,67	0,64	2,27	0,68	2,47
11.07.2001		0,68	4,78	0,59	5,90	0,64	5,34
21.03.2001	20-30 cm	0,67	2,70	0,52	3,67	0,60	3,19
03.04.2001		0,66	2,09	0,57	2,80	0,62	2,45
03.05.2001		0,65	3,84	0,58	3,30	0,62	3,57
30.05.2001		0,66	2,88	0,58	2,57	0,62	2,73
11.07.2001		0,57	3,88	0,56	3,93	0,57	3,91

Im Lysimeter 226 wurde zur zweiten Kultur Wintergerste kein ^{15}N -markiertes ADH gedüngt. Die ^{15}N -Gehalte waren in den einzelnen Bodenschichten nach Bodenbearbeitung und Winterruhe über den gesamten zweiten Beprobungszeitraum relativ konstant (Tabelle 42). Zur Haferernte (01.08.2000) betrug die ^{15}N -Wiederfindung 23,93 % in der 0-30 cm Schicht (Tabelle 39). Im zweiten Jahr wurden zwischen 20,90 und 29,69 % in der gesamten Bodenschicht (0-30 cm) bei 5 Probenahmen gemessen (Tabelle 41). Zum Zeitpunkt der Wintergerstenernte betrug die ^{15}N -Wiederfindung 25,61 %. Dies zeigt, dass dieser verbliebene ^{15}N -Anteil in dem relativ stabilen N-Pool des Bodens integriert wurde.

Auf Lysimeter 227 erfolgte am 01.03.2001 die Wiederholungsapplikation mit dem doppelmarkierten [^{14}C ; ^{15}N]ADH. Die ^{15}N -Wiederfindung reduzierte sich während des Beprobungszeitraums in der Krume (0-30 cm) von 215,92 % (Der erhöhte Wert von 225,05 % ist auf die erste Beprobung der 0-10 cm Schicht zurückzuführen und korrespondiert gut mit dem entsprechenden ^{14}C -Wiederfindung in Tabelle 36) auf 65,79 % zum zweiten Beprobungstermin über 39,64 % bis auf 19,70 % zum vierten Beprobungstermin (Tabelle 41). Zur Ernte wurden 26,95 % des applizierten ^{15}N gemessen. Damit verhält sich der im 2. Jahr

gedüngte ADH-¹⁵N zum Ende der Vegetationsperiode vergleichbar mit dem aus der 1. Applikation zu Hafer ein Jahr zuvor.

Tabelle 42: ADH-Studie: Verteilung des ¹⁵N im Boden der Lysimeter 226 und 227. Applizierter ADH-¹⁵N = 100 %.

Datum	Bodenschicht	Lysimeter 226 % ¹⁵ N	Lysimeter 227 % ¹⁵ N
Applikationstermin		2000	2001
21.03.2001		8,52	181,74
03.04.2001		9,81	39,83
03.05.2001	0-10 cm	9,58	30,57
30.05.2001		7,27	12,07
11.07.2001		6,34	13,96
21.03.2001		15,90	30,62
03.04.2001		14,47	20,94
03.05.2001	10-20 cm	11,56	6,85
30.05.2001		10,70	7,15
11.07.2001		14,18	8,49
21.03.2001		3,27	3,56
03.04.2001		5,41	5,02
03.05.2001	20-30 cm	3,64	2,23
30.05.2001		2,93	0,49
11.07.2001		5,09	4,49
21.03.2001		27,69	215,92
03.04.2001		29,69	65,79
03.05.2001	Summe	24,78	39,64
30.05.2001	0-30 cm	20,90	19,70
11.07.2001		25,61	26,95

Zum Zeitpunkt der Winterweizenernte (17.07.2002) lag der N_{ges}-Gehalt bei beiden Lysimetern zwischen 0,61-0,70 g kg⁻¹ TM Boden in der 0-30 cm Schicht (Tabelle 43). Der N_{min}-Gehalt lag in der 0-10 cm Schicht bei 5,79/12,60, in der 10-20 cm Schicht 7,65/7,73 und in der 20-30 cm Schicht 4,02/1,80 mg kg⁻¹ TM Boden (L226/L227). Zur Winterweizenernte wurden in der 0-30 cm Schicht von Lysimeter 226 17,76 % und von Lysimeter 227 24,14 % des applizierten ADH-¹⁵N gemessen.

Tabelle 43: ADH-Studie: N_{ges} -, N_{min} -Gehalt und ^{15}N -Wiederfindung am 17.07.2002 (Weizenernte) in $g\ kg^{-1}$, $mg\ kg^{-1}$ TM Boden; applizierter ADH- $^{15}N = 100\ %$.

Boden- schicht [cm]	Lysimeter 226			Lysimeter 227			Mittel (L226 und L227)		
	N_{ges} g kg^{-1} TM	N_{min} mg kg^{-1} TM	% ^{15}N	N_{ges} g kg^{-1} TM	N_{min} mg kg^{-1} TM	% ^{15}N	N_{ges} g kg^{-1} TM	N_{min} mg kg^{-1} TM	% ^{15}N
0-10	0,69	5,79	7,84	0,66	12,60	9,99	0,68	9,20	--
10-20	0,70	7,65	5,21	0,66	7,73	11,14	0,68	7,69	--
20-30	0,61	4,02	4,72	0,69	1,80	3,04	0,65	2,91	--
Summe 0-30	--	--	17,76	--	--	24,17	--	--	--

Zum Zeitpunkt, der Endbeprobung (März 2003) wurde der Stickstoffgehalt als N_{min} und N_{ges} über das gesamte Lysimeterprofil untersucht. Der N_{ges} -Gehalt reduzierte sich von ca. $0,60\ g\ kg^{-1}$ TM Boden in der Ackerkrume (0-30 cm) bis auf unter $0,1\ g\ kg^{-1}$ TM Boden in den unteren Bodenschichten (Tabelle 44). Der N_{min} -Gehalt schwankte im Oberboden (0-30 cm) zwischen $4,10$ und $5,64\ mg\ kg^{-1}$ TM Boden und zwischen $1,62$ und $2,92$ im Unterboden (30-110 cm; Tabelle 44). Der Stickstoff aus der ^{15}N -Düngung wurde im erheblichen Maß im Oberboden (0-30 cm) mit $18,73\ %$ (im Jahr 2000 gedüngt, L226) und $21,55\ %$ (im Jahr 2001 gedüngt, L227) wiedergefunden. Im Unterboden (30-110 cm) konnten im L226 noch $4,80\ %$ und im L227 noch $3,94\ %$ des gedüngten ^{15}N gemessen werden (Tabelle 45).

Tabelle 44: ADH-Studie: N_{ges} - und N_{min} - Gehalte zur Endbeprobung (05.03.2003 und 06.03.2003) in den einzelnen Bodenschichten der ADH-Lysimeter in $g\ kg^{-1}$ und $mg\ kg^{-1}$ TM Boden.

Boden- schicht [cm]	Lysimeter 226		Lysimeter 227		Mittel 226/227	
	N_{ges} g kg^{-1} TM	N_{min} mg kg^{-1} TM	N_{ges} g kg^{-1} TM	N_{min} mg kg^{-1} TM	N_{ges} g kg^{-1} TM	N_{min} mg kg^{-1} TM
0-10	0,67	5,03	0,60	4,27	0,63	4,65
10-20	0,63	4,79	0,53	5,64	0,58	5,21
20-30	0,56	4,10	0,51	4,41	0,54	4,25
30-40	0,36	2,92	0,33	2,22	0,34	2,57
40-50	0,24	2,35	0,23	1,25	0,23	1,80
50-60	0,21	2,19	0,20	1,38	0,20	1,79
60-70	0,19	2,78	0,17	2,47	0,18	2,62
70-80	0,14	1,62	0,13	1,89	0,14	1,75
80-90	0,11	1,95	0,09	1,41	0,10	1,68
90-100	0,08	2,20	0,06	1,53	0,07	1,87
100-110	0,06	2,01	0,05	1,64	0,05	1,82

Tabelle 45: ADH-Studie: Wiederfindung des applizierten ^{15}N aus der ADH-Düngung im Boden zur Endbeprobung (05. und 06. März 2003). Applizierten ADH- ^{15}N (= 100 %).

Bodenschicht [cm]	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70	70-80	80-90	90-100	100-110
$\%^{15}\text{N}$	8,51	6,53	3,70	0,28	1,33	0,15	1,56	1,13	0,13	0,13	0,10
L226	Summe 0-30 cm			Summe 30-110 cm				Summe 0-110 cm			
	18,73			4,80				23,54			
$\%^{15}\text{N}$	9,53	8,58	3,43	1,10	0,78	0,61	0,89	0,17	0,10	0,24	0,06
L227	Summe 0-30 cm			Summe 30-110 cm				Summe 0-110 cm			
	21,55			3,94				25,49			

3.1.2.2.3 Mikrobielle Aktivität im Boden

Die mikrobielle Aktivität im Boden wurde ausschließlich in der obersten Bodenschicht 0-10 cm bestimmt. Sie schwankte zwischen 287,8 und 550,1 ng DMS g⁻¹ TM Boden h⁻¹ im ersten Versuchsjahr (Tabelle 46). Im zweiten Versuchsjahr schwankte die mikrobielle Aktivität in der gleichen großen Ordnung, und zwar zwischen 287,8 und 613,9 ng DMS g⁻¹ TM Boden h⁻¹.

Tabelle 46: ADH-Studie: Mikrobielle Aktivität der oberen 10 cm Boden nach Applikation von ADH im ersten und zweiten Versuchsjahr, bestimmt mittels der Dimethylsulfoxid – Reduktionsmethode nach Alef und Kleiner (1989).

	Erste Versuchsjahr [ng DMS g ⁻¹ TM Boden h ⁻¹]					
	04.04.2000 ¹	04.05.2000	18.05.2000	08.06.2000	29.06.2000	01.08.2000
L226	550,1 s 56,2	290,3 s 21,8	387,2 s 20,0	422,7 s 16,9	473,6 s 17,5	520,6 s 28,9
L227	308,5 s 70,5	287,8 s 36,1	327,1 s 24,9	303,8 s 14,9	387,6 s 20,7	404,1 s 18,8
	Zweite Versuchsjahr [ng DMS g ⁻¹ TM Boden h ⁻¹]					
	21.03.2001	03.04.2001	03.05.2001	30.05.2001	11.07.2001	
L226	327,8 s 26,7	343,3 s 12,6	290,3 s 14,1	613,9 s 61,0	569,2 s 12,1	
L227	307,0 s 26,5	336,2 s 18,9	287,8 s 17,3	348,4 s 104,2	417,7 s 33,0	

1 = Mischprobe der oberen 30 cm; s = Standardabweichung

3.1.2.3 Pflanzen

3.1.2.3.1 Ernteerträge

Der Hafer (Sorte Jumbo) wurde am 01. August 2000 im Stadium der Totreife (EC 91/92) geerntet. Der Kornertrag des Hafers lag im Mittel bei 48,5 dt ha⁻¹ und damit im Bereich der landwirtschaftlichen Praxis. Die Entwicklung der Pflanzenmasse zu den unterschiedlichen Beprobungsterminen ist in Tabelle 47 dargestellt.

Der Kornertrag der Wintergerste von 44,2/40,8 dt ha⁻¹ (Lysimeter 226/Lysimeter 227) war geringfügig niedriger als in der landwirtschaftlichen Praxis. Die Trockenmasseerträge der einzelnen Pflanzenfraktionen zu den unterschiedlichen Beprobungsterminen sind in Tabelle 48 dargestellt.

Die Ernte des Winterweizens wurde am 17. Juli 2002 durchgeführt. Der Winterweizen hatte zu diesem Zeitpunkt die Totreife erreicht (Stadium: EC 91/92). Es wurden keine Zwischenbeprobung wie zu den ersten beiden Kulturen durchgeführt. Mit 63,5/60,1 dt ha⁻¹ (L226/L227) wurden annähernd praxisübliche Erträge erzielt (Tabelle 49).

Tabelle 47: ADH-Studie: Trockenmasseentwicklung des Hafers bei Düngung mit ADH.

Probenahme-termin	Pflanzenfraktion	EC-Stadium	Lysimeter 226		Lysimeter 227		Mittelwerte	
			g TM m ⁻²	dt ha ⁻¹	g TM m ⁻²	dt ha ⁻¹	g TM m ⁻²	dt ha ⁻¹
04.05.2000	Grünmasse	13/14	17,92	1,8	18,83	1,9	18,37	1,8
18.05.2000	Grünmasse	30	156,56	15,7	184,29	18,4	170,42	17,0
08.06.2000	Grünmasse	45	487,02	48,7	517,84	51,8	502,43	50,2
	Rispen		111,23	11,1	115,24	11,5	113,23	11,3
	Gesamt		598,25	59,8	633,08	63,3	615,66	61,5
29.06.2000	Grünmasse	75	526,86	52,7	491,88	49,2	509,37	50,9
	Rispen		475,26	47,5	407,11	40,7	441,15	44,1
	Gesamt		1002,12	100,2	898,99	89,9	950,52	95,0
01.08.2000 Ernte	Stroh ¹⁾	91/92	253,02	25,3	268,07	26,8	260,54	26,1
	Spreu		69,45	6,9	65,22	6,5	67,34	6,7
	Korn		488,62	48,9	481,79	48,2	485,21	48,5
	Gesamt		811,09	81,1	815,08	81,5	813,09	81,3

TM = Trockenmasse; 1) Stroh ohne Stoppeln, Stoppelhöhe ca. 15 cm

Tabelle 48: ADH-Studie: Trockenmasseentwicklung der Wintergerste nach Düngung mit ADH.

Probenahme-termin	Pflanzen-fraktion	EC-Stadium	Lysimeter 226		Lysimeter 227		Mittelwerte	
			g TM m ⁻²	dt ha ⁻¹	g TM m ⁻²	dt ha ⁻¹	g TM m ⁻²	dt ha ⁻¹
21.03.2001	Grünmasse	29	56,14	5,6	59,11	5,9	57,62	5,8
03.04.2001	Grünmasse	30/31	60,54	6,1	66,88	6,7	63,71	6,4
03.05.2001	Grünmasse	36/37	246,12	24,6	252,34	25,2	249,23	24,9
30.05.2001	Grünmasse	75	208,63	20,9	291,52	29,2	250,07	25,0
	Ähre		200,76	20,1	258,46	25,9	229,61	23,0
	Gesamt		409,39	40,9	549,98	55,1	479,68	48,0
11.07.2001	Stroh ¹⁾	91/92	220,54	22,1	220,31	22,0	220,43	22,0
	Spreu		53,81	5,4	60,14	6,0	56,97	5,7
	Korn		442,41	44,2	408,24	40,8	425,33	42,5
	Gesamt		716,76	71,7	688,69	68,8	702,73	70,1

TM = Trockenmasse; 1) Stroh ohne Stoppeln, Stoppelhöhe ca. 15 cm

Tabelle 49: ADH-Studie: Entemengen der einzelnen Fraktionen (Korn, Spreu und Stroh) des Winterweizens 2002 im Stadium der Totreife EC 91/92.

Pflanzenfraktion	Lysimeter 226		Lysimeter 227		Mittelwerte	
	g TM m ⁻²	dt ha ⁻¹	g TM m ⁻²	dt ha ⁻¹	g TM m ⁻²	dt ha ⁻¹
Stroh ¹⁾	334,51	33,5	424,98	42,5	379,75	38,0
Spreu	110,40	11,0	96,00	9,6	103,20	10,3
Korn	634,73	63,5	601,03	60,1	617,88	61,8
Gesamt	1079,64	107,9	1122,01	112,2	1100,83	110,1

TM = Trockenmasse; 1) Stroh ohne Stoppeln, Stoppelhöhe ca. 15 cm

3.1.2.3.2 Radiokohlenstoff in Pflanzen

Bei der Haferernte am 01.08.2000 betrug die ¹⁴C-Wiederfindung im Mittel beider Lysimeter 0,18 %/0,18 % (L226/L227) (Tabelle 50). Im Verlauf der Wachstumsperiode stieg die ¹⁴C-Aktivität von 0,02 %/0,03 % auf 0,33 %/0,33 % der applizierte Radioaktivität bis zum 29.06.2000 an und ging bis zur Ernte auf 0,18 %/0,18 % zurück.

Tabelle 50: ADH-Studie: Gesamtradioaktivität des Hafers zu den Beprobungszeitpunkten 04.05.2000 – 01.08.2000. Insgesamt applizierte ¹⁴C-Aktivität: L 226 196036 kBq = 100 %; L 227 196222 kBq = 100 %.

Probenahme-termin	Pflanzenfraktion	EC-Stadium	Lysimeter 226 [%]	Lysimeter 227 [%]	Mittelwerte [%]
04.05.2000	Grünmasse	13/14	0,02	0,03	0,03
18.05.2000	Grünmasse	30	0,26	0,39	0,32
08.06.2000	Grünmasse	45	0,35	0,41	0,38
	Rispen		0,04	0,04	0,04
	Gesamt		0,39	0,45	0,42
29.06.2000	Grünmasse	75	0,24	0,25	0,24
	Rispen		0,11	0,09	0,10
	Gesamt		0,33	0,33	0,33
01.08.2000 Ernte	Stroh	91/92	0,09	0,09	0,09
	Spren		0,01	0,01	0,01
	Korn		0,08	0,07	0,08
	Gesamt		0,18	0,18	0,18

Die Makroautoradiographie zeigte, dass die Verteilung des Radiokohlenstoffs in den Haferblättern zum Zeitpunkt der ersten (04.04.2000) und 2. Probenahme (18.05.2000) homogen über die gesamte Blattfläche verteilt war. Zu den späteren Beprobungsterminen war die Verteilung der Radioaktivität ebenfalls homogen über die gesamte Pflanzenfläche verteilt (Abbildung 9).

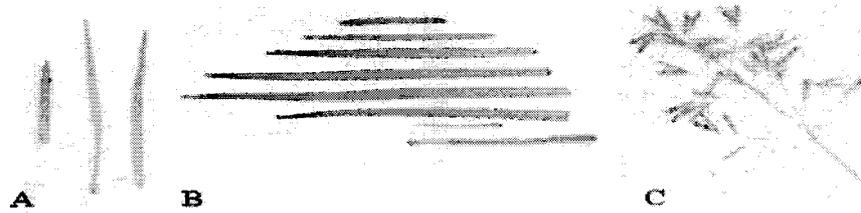


Abbildung 9: Autoradiographie des Hafers aus der Versuchsvariante Acetyldiharnstoff zu drei Beprobungszeitpunkte. A: Stadium EC 13/14 (04.05.2000). B: Stadium EC 30 (18.05.2000) und C: Stadium EC 75 (29.06.2000) nur Rispe. Unterschiedliche Maßstäbe bei A,B und C.

Bei der Wintergerstenernte am 11.07.2001 betrug die ^{14}C -Wiederfindung 0,13/0,13 % (L226/L227) der applizierten Radioaktivität in der geernteten Pflanzenmasse. Während der Wachstumsperiode stieg die ^{14}C -Aktivität von 0,04/0,04 % auf 0,18/0,20 % der applizierten Radioaktivität bis zum 03.05.2001 an und ging bis zur Ernte auf 0,13 % zurück (Tabelle 51).

Tabelle 51: ADH-Studie: Gesamtradioaktivität in der Wintergerste zu verschiedenen Beprobungszeitpunkten. Insgesamt applizierte ^{14}C -Aktivität: Lysimeter 226 508310 kBq = 100 %; Lysimeter 227 498452 kBq = 100 %.

Probe- nahme	Pflanzen- fraktion	EC- Stadium	Lysimeter 226	Lysimeter 227	Mittelwerte
			[%]	[%]	[%]
21.03.2001	Grünmasse	29	0,04	0,04	0,04
03.04.2001	Grünmasse	30/31	0,07	0,10	0,08
03.05.2001	Grünmasse	36/37	0,19	0,20	0,19
30.05.2001	Grünmasse	75	0,10	0,12	0,11
	Ähre		0,03	0,04	0,03
	Gesamt		0,13	0,16	0,14
11.07.2001	Stroh	91/92	0,08	0,07	0,07
	Spreu		0,01	0,01	0,01
	Korn		0,05	0,05	0,05
	Gesamt		0,13	0,13	0,13

Die ^{14}C -Wiederfindung in den Fraktionen Stroh, Spreu und Korn des Winterweizens (Tabelle 52) lag in beiden ADH-Lysimetern deutlich niedriger als ein Jahr zuvor im Fall der

Wintergerste. So wurden 0,0007/0,0010 % im Stroh, 0,0002/0,0002 % in der Spreu und 0,0009/0,0011 % im Korn (L226/L227) der applizierten ^{14}C -Aktivität gemessen. In der Summe wurden 0,0018/0,0023 % der applizierten ^{14}C -Aktivität mit der 3. Frucht Winterweizen von dem Lysimeter entnommen.

Tabelle 52: ADH-Studie: Wiedergefundene Radioaktivität des Winterweizens zum Zeitpunkt der Ernte (17.07.2002; EC 91/92). Insgesamt applizierte ^{14}C -Aktivität: Lysimeter 226 508310 kBq = 100 %; Lysimeter 227 498452 kBq = 100 %.

Pflanzenfraktion	Lysimeter 226 [%]	Lysimeter 227 [%]	Mittelwerte [%]
Stroh	0,0007	0,0010	0,0009
Spreu	0,0002	0,0002	0,0002
Korn	0,0009	0,0011	0,0010
Gesamt	0,0018	0,0023	0,0021

^{14}C -Gehalt in den Pflanzen der Umgebungsparzelle

Die Aufnahme an Radioaktivität von Pflanzen in der den Lysimeter umgebenden Parzelle wurde jeweils am ersten, dritten und fünften (Ernte) Beprobungstermin in den Hafer- und Gerstenkultur untersucht (Tabelle 53). In der Winterweizenkultur wurde nur eine Beprobung (Erntetermin) durchgeführt. Zum ersten Beprobungstermin in der Haferkultur wurden in der Grünmasse 9,7/14,8 Bq g⁻¹ TM (L226/L227) gemessen, zum dritten Beprobungstermin stieg die Radioaktivitätskonzentration in den Pflanzen der Umgebungsparzelle auf 98,9/75,3 Bq g⁻¹ TM (L226/L227) an und betrug zum Zeitpunkt der Haferernte in den Fraktionen Stroh, Spreu und Korn 77,7, 79,8 und 29,6 Bq g⁻¹ TM im Lysimeter 226 und 94,1, 64,1 und 34,3 Bq g⁻¹ TM im Lysimeter 227. Die ^{14}C -Aktivität pro g TM war im Lysimeter deutlich höher.

Im zweiten Versuchsjahr wurden ähnlich niedrige ^{14}C -Aktivitäten in den Gerstenpflanzen der Umgebungsparzelle bestimmt. Im Winterweizen schließlich reduzierte sich der ^{14}C -Gehalt der Pflanzen sowohl in der Umgebungsparzelle als auch im Lysimeter. Es konnte in den Pflanzen der Umgebungsparzelle nur noch Werte bestimmt werden, die unter oder leicht über der Nachweisgrenze von 0,400 Bq 0,3g⁻¹ TM lagen (Tabelle 53).

Tabelle 53: ADH-Studie: Radioaktivität pro g TM von Pflanzen aus der Umgebungspazelle im Vergleich zu den Lysimeterpflanzen (Beprobungsdatum der Pazelle kann vom Beprobungsdatum des Lysimeters geringfügig abweichen).

Beprobungsdatum der Pazelle	Parzelle L.226 [Bq g ⁻¹ TM]	Lysimeter 226 [Bq g ⁻¹ TM]	Parzelle L.227 [Bq g ⁻¹ TM]	Lysimeter 227 [Bq g ⁻¹ TM]
Beprobung der Haferpazelle (2000)				
04.05.2000				
Grünmasse	9,7	2379,7	14,8	3171,7
13.06.2000				
Grünmasse ¹	98,9	1413,6	75,3	1565,9
Rispen	-	744,7	-	741,1
31.07.2000				
Stroh	77,7	693,2	94,1	690,7
Spreu	79,8	404,7	64,1	408,8
Korn	29,6	303,8	34,3	303,5
Beprobung der Gerstenpazelle (2001)				
21.03.2001				
Grünmasse	5,4	4073,1	12,9	3566,9
03.05.2001				
Grünmasse	6,4	3822,9	156,4	3969,9
09.07.2001				
Stroh	85,4	1757,8	102,2	1643,2
Spreu	37,6	721,6	44,4	754,4
Korn	21,7	563,0	27,3	603,5
Beprobung der Weizenpazelle (2002)				
17.07.2002				
Stroh	2,0	11,5	2,1	12,5
Spreu	<NG	8,5	1,4	9,4
Korn	1,4	7,1	1,7	9,0

1 = In der Pazelle wurden Grünmasse und Rispen zu einer Fraktion vereinigt. NG = Nachweisgrenze

3.1.2.3.3 Stickstoff in Pflanzen

Der N-Gehalt in der Pflanzenmasse nahm im Beprobungszeitraum vom 04.05.2000 bis 01.08.2000 (Lysimeter 226/227) von 7,1 %/7,2 % in der Trockenmasse der gesamten Pflanze auf 0,5 %/0,4 % im Stroh, auf 0,8 %/0,7 % im Spreu und 1,7 %/1,7 % im Korn ab (Tabelle 54).

Zum ersten Beprobungstermin war die ¹⁵N-Wiederfindung mit 0,10 % des applizierten ADH-¹⁵N noch sehr gering (Lysimeter 226). Bereits zum zweiten Beprobungstermin am 18.05.2000

wurde mit 15,59 % eine deutliche höhere Wiederfindung des applizierten ADH-¹⁵N angezeigt. Zum 4. Beprobungstermin erreichte die Stickstoffwiederfindung aus dem ADH-¹⁵N mit 59,64 % ihr Maximum. Bis zur Ernte reduzierte sich der in den Pflanzen gefundene ¹⁵N-Anteil auf 41,62 % (Tabelle 54).

Der N-Gehalt in der Pflanzenmasse der Wintergerste ging von 4,1 %/4,3 % N in der Trockenmasse (Lysimeter 226/Lysimeter 227) auf 1,4 %/1,5 % im Stroh, 1,5 %/1,7 % in der Spreu und 1,9 %/2,4 % im Korn zurück (Tabelle 55).

In den Pflanzen des Lysimeters 226 fiel die ¹⁵N-Wiederfindung aus der Düngung vom 12.04.2000 zu Hafer von 0,92 % zum ersten Beprobungstermin auf 0,74 % zum zweiten Beprobungstermin ab, um dann über 1,11 % zum dritten Beprobungstermin, 1,47 % zum vierten Beprobungstermin bis auf 2,12 % zur Ernte anzusteigen (Tabelle 55).

Tabelle 54: ADH-Studie: N_{ges}-Gehalte und ¹⁵N-Wiederfindung (Lysimeter 226) des Hafers im Beprobungszeitraum 04.05.2000 – 01.08.2000.

Datum	Pflanzenfraktion	EC-Stadium	Lysimeter 226		Lysimeter 227
			% N in TM	% ADH-N	% N in TM
04.05.00	Grünmasse	13/14	7,1	0,10	7,2
18.05.00	Grünmasse	30	3,4	15,59	3,6
08.06.00	Grünmasse	45	1,2	27,34	1,4
	Rispen		1,7	9,52	1,8
	Gesamt			36,86	
29.06.00	Grünmasse	75	0,8	22,24	0,8
	Rispen		1,7	37,41	1,4
	Gesamt			59,64	
01.08.00 Ernte	Stroh	91/92	0,5	4,42	0,4
	Spreu		0,8	2,18	0,7
	Korn		1,7	35,02	1,7
	Gesamt			41,62	

Von der am 01.03.2001 durchgeführten ¹⁵N-ADH Düngung auf Lysimeter 227 enthielten die Pflanzen zum Zeitpunkt, der ersten Beprobung nach 3 Wochen ca. 1,10 % des applizierten ¹⁵N (Tabelle 55). Zum zweiten Beprobungstermin stieg der Gehalt auf 6,90 % an. Bei der dritten und vierten Probenahme stieg die ¹⁵N-Wiederfindung deutlich auf 25,23 % und 27,74 % an. Zum Zeitpunkt der Ernte enthielt die Wintergerste 38,42 % des gedüngten ¹⁵N.

Tabelle 55: ADH-Studie: N_{ges}-Gehalte und ¹⁵N-Wiederfindung der Wintergerste im Beprobungszeitraum 21.03.2001 – 11.07.2001.

Datum der Probenahme	Pflanzenfraktion	EC-Stadium	Lysimeter 226		Lysimeter 227	
			% N in TM	% ADH- ¹⁵ N (Düngung 2000)	% N in TM	% ADH- ¹⁵ N (Düngung 2001)
21.03.2001	Grünmasse	29	4,1	0,92	4,3	1,10
03.04.2001	Grünmasse	30/31	4,2	0,74	4,4	6,90
03.05.2001	Grünmasse	36/37	2,82	1,11	2,9	25,23
30.05.2001	Grünmasse	75	2,3	0,70	2,0	14,20
	Ähre		2,3	0,77	2,0	13,54
	Gesamt			1,47		27,74
11.07.2001	Stroh	91/92	1,4	0,58	1,5	6,39
	Spreu		1,5	0,11	1,7	2,82
	Korn		1,9	1,44	2,4	29,21
	Gesamt			2,12		38,42

TM = Trockenmasse

Die Ernte des Winterweizens wurde am 17. Juli 2002 durchgeführt. Im Lysimeter 227, der im Jahr 2001 mit ¹⁵N-ADH gedüngt wurde, war die ¹⁵N-Wiederfindung mit 2,63 % näherungsweise doppelt so hoch als im Lysimeter 226, der im Jahr 2000 mit ¹⁵N gedüngt wurde (Tabelle 56). Der Gehalt an Stickstoff, ausgedrückt in % N in der Trockenmasse, war in etwa gleich in beiden Versuchsvarianten.

Tabelle 56: ADH-Studie: N_{ges}-Gehalte und ¹⁵N-Wiederfindung des Winterweizens (EC 91/92) zur Ernte 2002.

Pflanzenfraktion	Lysimeter 226		Lysimeter 227	
	% N in TM	% ADH- ¹⁵ N (Düngung 2000)	% N in TM	% ADH- ¹⁵ N (Düngung 2001)
Stroh	0,8	0,16	0,7	0,38
Spreu	0,8	0,06	0,9	0,12
Korn	2,0	1,10	2,1	2,13
Gesamt		1,33		2,63

TM = Trockenmasse

3.1.2.4 Radioaktivitäts- und Stickstoffbilanz

Radioaktivitätsbilanz

Im Mittel beider ADH-Lysimeter wurden zur Endbeprobung in den 1,1 m tiefen Bodenmonolithen 5,56 % des aus zwei ADH-Applikationen stammenden Radiokohlenstoffs gemessen (Abbildung 10). Die Unterschiede zwischen L226 und L227 waren sehr gering. Im L227 wurden über das gesamte Bodenprofil (0-110 cm) nur geringfügig mehr AR mit 5,58 % als im L226 mit 5,54 % gefunden. Dabei fand sich mit 5,36 % AR/5,28 % AR (L226/L227) der überwiegende Teil der ^{14}C -Aktivität in der Krumenschicht (0-30 cm). Vom Tag der Applikation (12.04.2000) bis zur letzten Sickerwasserentnahme sind insgesamt 0,17 % AR/0,20 % AR (L226/L227) mit dem Sickerwasser aus den Bodenmonolithen ausgewaschen worden. In den geernteten Pflanzen wurden insgesamt 0,31 % AR/0,31 % AR (L226/L227) als Summe aller drei Kulturen als Radiokohlenstoff eingebaut. Der Radioaktivitätsanteil des Hafers geht dabei mit 0,18 % AR/0,18 % AR (L226/L227) unter Berücksichtigung der bei der 1. Applikation aufgetragenen Radiokohlenstoffs in die Bilanzierung ein. Die Wintergerste enthielt 0,13 % AR/0,13 % AR (L226/L227) und der Winterweizen 0,0018 % AR/0,0023 % AR (L226/L227) aus beiden [^{14}C]ADH-Applikationen. Somit ergaben sich Bilanzverluste von 93,98 % AR/93,91 % AR (L226/L227). Damit stimmen die Ergebnisse der Parallel-Lysimeter sehr gut überein.

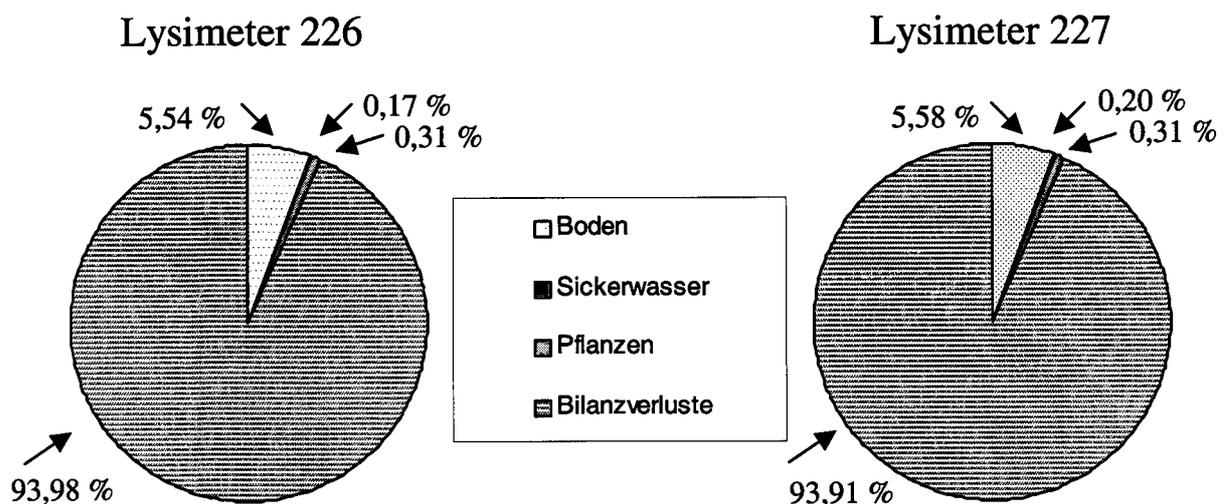


Abbildung 10: Radioaktivitätsbilanz der Versuchsvariante ADH am Ende des Versuchs im Jahr 2003. L226 applizierte ^{14}C -Aktivität von 508310 kBq = 100 % und L227 applizierte ^{14}C -Aktivität von 498452 kBq = 100 %.

Stickstoffbilanz

Zur Zeit der Endbeprobung 05./06.03.2003 waren im Bodenmonolith des Lysimeters 226 bzw. des Lysimeters 227 23,54 % AN bzw. 25,49 % AN messbar (Abbildung 11). Mit dem Sickerwasser wurden 7,12 % AN/8,45 % AN (L226/L227) über die Versuchsdauer ausgewaschen. Im Lysimeter 226 enthielten die Pflanzen über drei Vegetationsperioden 45,01 % des applizierten ^{15}N . Im Lysimeter 227 enthielten die Pflanzen (Wintergerste, Winterweizen) 41,19 %. Die Bilanzverluste waren in beiden Lysimetern mit 24,33 % AN L226 und 24,87 % AN L227 in etwa gleich groß.

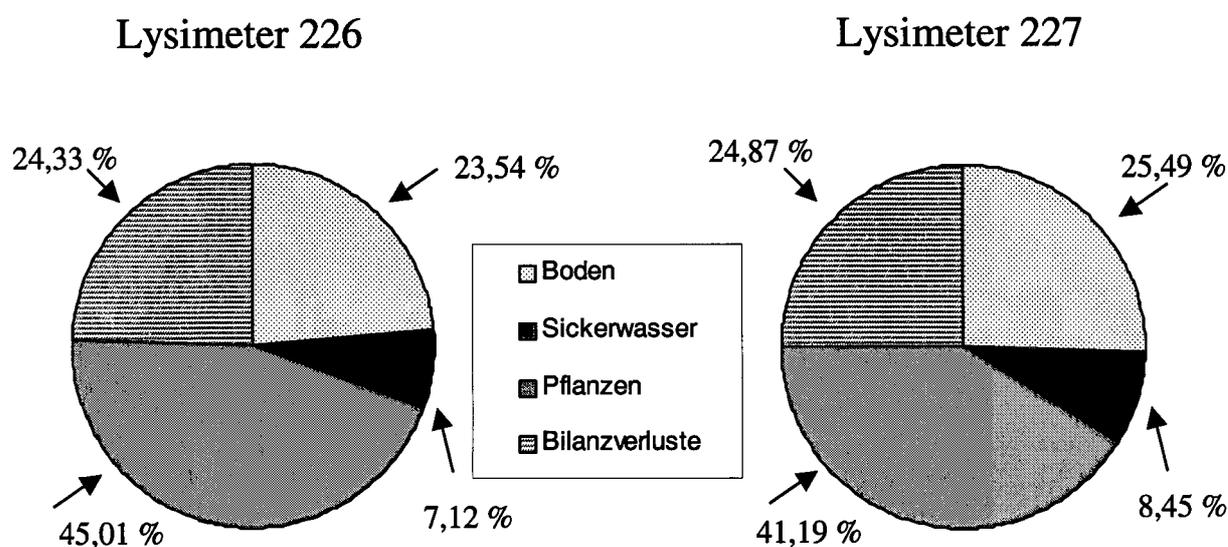


Abbildung 11: ^{15}N -Bilanz der Versuchsvariante ADH am Ende des Versuchs im Jahr 2003. L226 appliziertes ^{15}N (12.04.2000) von 0,25 g = 100 % und L227 appliziertes ^{15}N (01.03.2001) von 0,40 g = 100 %.

3.1.3 Ethylendiharnstoff - Lysimeter L218 und L219

3.1.3.1 Sickerwasser

3.1.3.1.1 Sickerwasserspende

Im Zeitraum vom 12.04.2000 bis zum 08.05.2001 fielen 905,1 mm Niederschlag, zusätzlich wurden 25 mm beregnet (Tabelle 56) Im Juli 2000 betragen die natürlichen Niederschlagsmengen 170,2 mm. Diese Niederschlagsmenge war deutlich höher als das langjährige Mittel von 71,8 mm. Monatssummen von Niederschlag, Zusatzberegnung und Sickerwasserspenden sind in Tabelle 57 dargestellt. Die Sickerperiode startete daher bereits im Juli 2000 (Tabelle 58). Im Versuchszeitraum sind im EDH-Experiment 409,7 L Sickerwasser aufgetreten (Mittelwert von L218 und L219). Dies sind 44,05 % der Niederschlagsmenge. Insgesamt sind zu allen Beprobungsterminen im Lysimeter 219 (Tabelle 58) höhere Sickerwassermengen beobachtet worden als im Lysimeter 218 (Tabelle 57). Die Differenz betrug maximal 10 L am 29.09.2000 und in der Summe 37,4 L.

Tabelle 57: EDH-Studie: Niederschlag, Zusatzberegnung und monatliche Sickerwasserspenden vom 12.04.2000 – 08.05.2002, Mittelwerte aus Lysimeter 218 und 219.

Monat	Niederschlag Mm	Beregnung mm	Niederschlag + Beregnung mm	Monatliche Sickerwasser- spende L L218/L219 $\bar{\phi}$
ab 12. April 2000	33,0	5,0	38,0	0,0
Mai	59,9	20,0	79,9	16,1
Juni	62,0		62,0	1,6
Juli	170,2		170,2	18,1
August	63,4		63,4	23,7
September	87,2		87,2	34,3
Oktober	54,8		54,8	40,5
November	58,5		58,5	11,8
Dezember	34,6		34,6	12,9
Januarar (2001)	57,7		57,7	26,2
Februar	73,8		73,8	101,5
März	82,8		82,8	22,5
April	66,4		66,4	64,8
bis 08. Mai 2001	0,8		0,8	35,7
Summe	905,1	25,0	930,1	409,7
%-Anteil des Niederschlags + Beregnung:				44,05

3.1.3.1.2 Ergebnisse der Sickerwasseranalysen

Radioaktivitätsaustrag mit dem Sickerwasser

Die Ergebnisse zu Entnahmedatum, Volumen und Radioaktivität des Sickerwassers sind in Tabelle 58 für Lysimeter 218, in Tabelle 59 für Lysimeter 219 und als Mittelwerte in Abbildung 12 dargestellt. Es wurden mit dem Sickerwasser der Lysimeter 218/219 3,40 %/2,56 % der im EDH applizierten ^{14}C -Aktivität ausgetragen. Im Durchschnitt des gesamten Beprobungszeitraumes vom 12.04.2000 bis zum 08.05.2001 ergaben sich über die spezifische Radioaktivität berechnet nicht flüchtige Ethylendiharnstoff-Äquivalente in Höhe von 1,345/0,897 mg L^{-1} (Lysimeter 218/219). Hohe Anteile an $^{14}\text{CO}_2$ im Sickerwasser (bis zu 94 % der ^{14}C -Aktivität im Perkolat) sind zu Zeiten intensiver Umsetzung im Boden (Juli bis September 2000 und April und Mai 2001) beobachtet worden.

Tabelle 58: EDH-Studie: Sickerwasserproben aus Lysimeter 218. Applizierte ^{14}C -Aktivität: 186958 kBq; spez. ^{14}C -Aktivität: 9345 kBq g^{-1} .

Probenahme-termin	Menge L	Rohperkolat			$^{14}\text{CO}_2$ flüchtig		EDH Äquivalent nicht flücht. mg L^{-1}	EDH- Gehalt mg L^{-1}
		Bq gesamt	Bq L^{-1}	% der applizierten ^{14}C - Aktivität	Bq Gesamt	% der ^{14}C - Aktivität im Perkolat		
02.05.2000	8,4	667	79	0,0004	n.b.	n.b.	0,008 ¹	n.b.
16.05.2000	7,4	374	51	0,0002	n.b.	n.b.	0,005 ¹	n.b.
07.06.2000	1,6	11242	7026	0,0060	18	0,16	0,751	0,614
31.07.2000	17,8	17298	972	0,0093	3929	22,71	0,080	n.b.
28.08.2000	22,0	5876	267	0,0031	3359	57,17	0,012	n.b.
25.09.2000	29,2	21912	750	0,0117	20549	93,78	0,005	0,002
12.10.2000	39,2	746929	19054	0,3995	310302	41,54	1,192	n.n.
09.11.2000	10,6	270818	25549	0,1449	44105	16,29	2,289	n.n.
06.12.2000	11,8	636839	53969	0,3406	180710	28,38	4,136	0,717
04.01.2001	25,0	519785	20791	0,2780	118715	22,84	1,717	0,935
01.02.2001	50,8	1676659	33005	0,8968	253879	15,14	2,997	2,876
16.02.2001	48,0	1448098	30169	0,7746	121262	8,37	2,958	2,780
08.03.2001	21,6	186611	8639	0,0998	24495	13,13	0,803	0,227
02.04.2001	63,0	553197	8781	0,2959	214712	38,81	0,575	0,292
08.05.2001	34,6	251642	7273	0,1346	137441	54,62	0,353	0,102
Summen bzw.	391,0	6347946	16235	3,3954	1433478	22,58	1,345	n.b.
Mittelwerte								

n.b. = nicht bestimmt; NG < Nachweisgrenze (0,4 Bq); ¹ = EDH Äquivalent flüchtig + nicht flüchtig [$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$] .n.n. = nicht nachweisbar

In der Sickerperiode vom 12. April 2000 bis 08. Mai 2001 wurden mit 409,7 L Sickerwasser 2,98 % der applizierten ^{14}C -Aktivität aus dem 1,1 m Profil der pseudovergleyten sauren Braunerde im Mittel der Lysimeter 218/219 ausgetragen (Abbildung 12).

Die Intensität des Radioaktivitätsaustrags stieg deutlich mit der Probenahme am 12.10.2000 an und verblieb bis zur letzten Probenahme im Mai 2001 auf einem relativ hohen Niveau.

Tabelle 59: EDH-Studie: Sickerwasserproben aus Lysimeter 219. Applizierte ^{14}C -Aktivität: 188448 kBq; spez. ^{14}C -Aktivität: 9420 kBq g $^{-1}$.

Probenahme-termin	Menge L	Rohperkolat			$^{14}\text{CO}_2$		EDH Äquivalent nicht flücht. mg L $^{-1}$	EDH-Gehalt mg L $^{-1}$
		Bq gesamt	Bq L $^{-1}$	% der applizierten ^{14}C -Aktivität	Bq Gesamt	% der ^{14}C -Aktivität im Perkolat		
02.05.2000	9,0	667	74	0,0004	n.b.	n.b.	0,008 ¹	n.b.
16.05.2000	7,4	351	47	0,0002	n.b.	n.b.	0,005 ¹	n.b.
07.06.2000	1,6	10456	6535	0,0055	25	0,24	0,692	0,642
31.07.2000	18,4	24034	1306	0,0128	6523	27,14	0,101	0,092
28.08.2000	25,4	10411	410	0,0055	4296	41,26	0,026	n.b.
25.09.2000	39,4	53111	1348	0,0282	25998	48,95	0,073	0,051
12.10.2000	41,8	2330576	55755	1,2367	471300	20,22	4,722	n.n.
09.11.2000	13,0	102809	7908	0,0546	7542	7,34	0,778	0,241
06.12.2000	14,0	187935	13424	0,0997	33891	18,03	1,168	0,457
04.01.2001	27,4	141096	5150	0,0749	14058	9,96	0,492	0,200
01.02.2001	52,8	625654	11850	0,3320	81763	13,07	1,094	0,358
16.02.2001	51,4	546372	10630	0,2899	104851	19,19	0,912	0,678
08.03.2001	23,4	106070	4533	0,0563	29841	28,13	0,346	0,090
02.04.2001	66,6	460166	6909	0,2442	283493	61,61	0,282	0,046
08.05.2001	36,8	228042	6197	0,1210	145511	63,81	0,238	0,125
Summen bzw. Mittelwerte	428,4	4827749	11269	2,5618	1209092	25,04	0,897	n.b.

n.b. = nicht bestimmt; NG < Nachweisgrenze (0,4 Bq); ¹ = EDH Äquivalent flüchtig + nicht flüchtig [mg*L $^{-1}$] n.n. = nicht nachweisbar

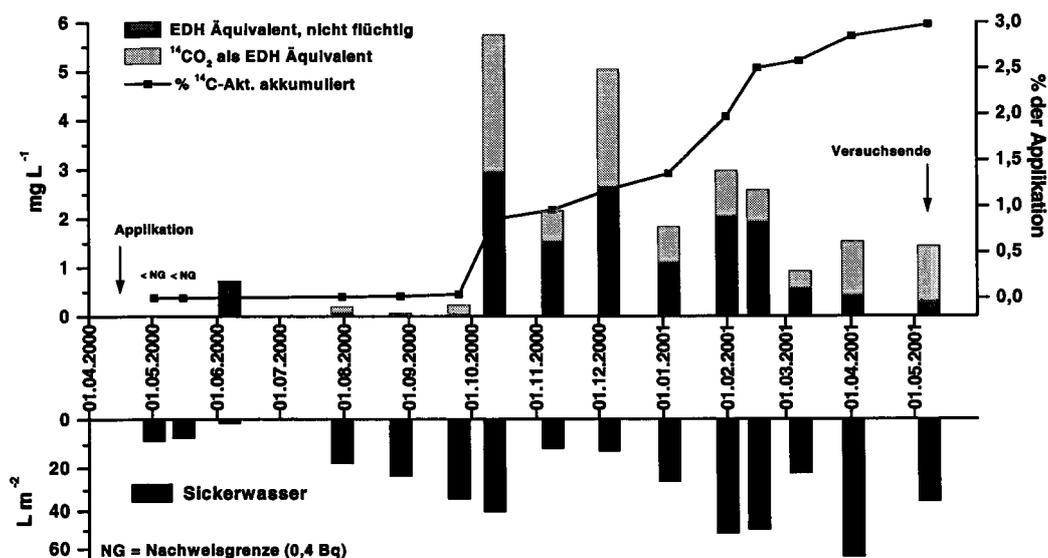


Abbildung 12: EDH-Studie: Mittelwerte von Sickerwasserproben aus den EDH-Lysimetern 218/219: ^{14}C -Aktivität im Rohperkolat als EDH-Äquivalente und in % der applizierten ^{14}C -Aktivität.

Stickstoffaustrag mit dem Sickerwasser

In der Sickerperiode von der 1. Applikation am 12.04.2000 bis zum 08.05.2001 wurden im Mittel $13,43 \text{ g m}^{-2} \text{ N}_{\text{ges}}$ und $10,40 \text{ g m}^{-2} \text{ N}_{\text{min}}$ aus den Bodenmonolithen der beiden EDH-Lysimeter ausgewaschen (Tabelle 60). Die N-Fracht im Sickerwasser stieg nach der Haferernte an und erreichte ihr Maximum am 01. Februar 2001 mit $3,35 \text{ g m}^{-2} \text{ N}_{\text{ges}}$ und $3,205 \text{ g m}^{-2} \text{ N}_{\text{min}}$ (Mittel L218/L219).

Im Sickerwasser des Lysimeters 218 wurde ab dem 16.05.2000 ^{15}N aus der EDH-Markierung gemessen (Tabelle 61). Die ausgetragene Menge an ^{15}N hat sich bis zum Februar 2001 deutlich erhöht. In der Summe wurden bis Mitte Mai 61,49 % des applizierten EDH- ^{15}N im Sickerwasser gefunden. Im gesamten Versuchsverlauf wurden $4,72 \text{ g EDH-N}$ von $7,67 \text{ g}$ gedüngten EDH-N aus dem Bodenmonolith verlagert, allein in den beiden Sickerwasserprobenentnahmen im Februar wurden $3,06 \text{ g EDH-N}$ ausgewaschen.

Tabelle 60: EDH-Studie: N_{ges} - und N_{min} - Austräge mit dem Sickerwasser aus den EDH-Lysimetern 218 und 219 in der Sickerperiode vom 12.04.2000 (Applikation) bis zum 08.05.2001.

Probenahme	Lysimeter 218		Lysimeter 219		Mittel 218/219	
	$N_{ges} \text{ g m}^{-2}$	$N_{min} \text{ g m}^{-2}$	$N_{ges} \text{ g m}^{-2}$	$N_{min} \text{ g m}^{-2}$	$N_{ges} \text{ g m}^{-2}$	$N_{min} \text{ g m}^{-2}$
02.05.2000	0,12	0,097	0,15	0,117	0,14	0,107
16.05.2000	0,29	0,108	0,12	0,096	0,21	0,102
07.06.2000	0,02	0,012	0,02	0,007	0,02	0,010
31.07.2000	0,35	0,187	0,20	0,169	0,27	0,178
28.08.2000	0,87	0,209	0,93	0,226	0,90	0,218
25.09.2000	0,88	0,242	0,97	0,288	0,92	0,265
12.10.2000	1,33	0,208	0,94	0,723	1,13	0,466
09.11.2000	0,18	0,131	0,38	0,293	0,28	0,212
06.12.2000	0,46	0,267	0,70	0,575	0,58	0,421
04.01.2001	1,03	1,030	1,87	1,756	1,45	1,393
01.02.2001	3,17	3,109	3,53	3,300	3,35	3,205
16.02.2001	2,66	2,582	2,41	2,226	2,53	2,404
08.03.2001	0,76	0,780	0,56	0,534	0,66	0,657
02.04.2001	1,27	0,939	0,44	0,438	0,85	0,689
08.05.2001	0,21	0,111	0,07	0,040	0,14	0,076
Summe:	13,60	10,012	13,29	10,788	13,43	10,403

Tabelle 61: EDH-Studie: N_{ges} -Austräge aus der EDH-N-Applikation mit dem Sickerwasser (Lysimeter 218) in der Sickerperiode 02.05.2000 – 08.05.2001. Der %-Anteil des appliziertem EDH-N wurde aus den gemessenen $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ -Verhältnissen berechnet.

Probenahme	Lysimeter 218		
	$N_{ges} \text{ g m}^{-2}$	EDH-N %	EDH-N g
02.05.2000	0,12	0,01	<0,01
16.05.2000	0,29	0,77	0,06
07.06.2000	0,02	<0,01	<0,01
31.07.2000	0,35	0,03	<0,01
28.08.2000	0,87	0,00	<0,01
25.09.2000	0,88	0,19	0,01
12.10.2000	1,33	0,35	0,03
09.11.2000	0,18	0,94	0,07
06.12.2000	0,46	3,30	0,25
04.01.2001	1,03	8,44	0,65
01.02.2001	3,17	24,42	1,87
16.02.2001	2,66	15,48	1,19
08.03.2001	0,76	3,00	0,23
02.04.2001	1,27	4,12	0,32
08.05.2001	0,21	0,43	0,03
Summe:	13,39	61,49	4,72

3.1.3.2 Boden

3.1.3.2.1 Radiokohlenstoff im Boden

Zum Zeitpunkt der ersten Probenahme wurden in der 0-30 cm Bodenschicht 85,69 % der applizierten Radioaktivität im Mittel wiedergefunden (Tabelle 62). Der Hauptanteil befand sich mit 68,21 % in der 0-10 cm Schicht. In der 10-20 cm Bodenschicht wurden 16,79 % ermittelt und in der 20-30 cm Schicht befanden sich noch 0,68 %. Bis zur Ernte verringerte sich die ¹⁴C-Aktivität kontinuierlich in der obersten Schicht auf 7,08 %. In der zweiten Beprobungstiefe (10-20 cm) stieg die ¹⁴C-Aktivität bis zum dritten Beprobungstermin auf 81,47 % an und sank bis zur Ernte auf 6,05 % ab.

Tabelle 62: EDH-Studie: ¹⁴C-Wiederfindung im Boden in % der applizierten ¹⁴C-Aktivität sowie EDH-Äquivalente in g m⁻²: Lysimeter 218: 186958 kBq; spez. ¹⁴C-Aktivität: 9345 Bq mg⁻¹; Lysimeter 219: 188448 kBq; spez. ¹⁴C-Aktivität 9420 Bq mg⁻¹.

Datum	Boden schicht	Lysimeter 218		Lysimeter 219		Mittel 218/219	
		%	g m ⁻²	%	g m ⁻²	%	g m ⁻²
03.05.2000	0-10 cm	58,74	11,75	77,69	15,54	68,21	13,65
17.05.2000		57,69	11,54	39,64	7,93	48,66	9,74
08.06.2000		14,53	2,91	13,89	2,78	14,21	2,84
28.06.2000		8,35	1,67	9,16	1,83	8,76	1,75
01.08.2000		7,14	1,43	7,03	1,41	7,08	1,42
03.05.2000	10-20 cm	16,39	3,28	17,19	3,44	16,79	3,36
17.05.2000		32,12	6,42	55,53	11,11	43,83	8,77
08.06.2000		80,54	16,11	82,39	16,48	81,47	16,30
28.06.2000		53,28	10,66	69,48	13,90	61,38	12,28
01.08.2000		6,11	1,22	5,98	1,20	6,05	1,21
03.05.2000	20-30 cm	0,08	0,02	1,28	0,26	0,68	0,14
17.05.2000		0,28	0,06	0,14	0,03	0,21	0,04
08.06.2000		22,70	4,54	23,62	4,73	23,16	4,63
28.06.2000		51,57	10,32	73,34	14,67	62,45	12,49
01.08.2000		3,44	0,69	2,72	0,54	3,08	0,62
03.05.2000	Summe 0-30 cm	75,21	15,05	96,16	19,26	85,69	17,16
17.05.2000		90,09	18,02	95,31	19,07	92,70	18,55
08.06.2000		117,77	23,56	119,90	23,99	118,83	23,78
28.06.2000		113,20	22,65	151,98	30,40	132,59	26,53
01.08.2000		16,69	3,34	15,74	3,15	16,21	3,25

In der 20-30 cm Bodenschicht verblieb die ^{14}C -Aktivität bis zum zweiten Beprobungstermin unter 1 %, stieg zum dritten Beprobungstermin auf 23,16 % an und erreichte zum vierten Beprobungstermin mit 62,45 % das Maximum. Zum fünften Termin am 01.08.2000 wurden noch 3,08 % der applizierten ^{14}C -Aktivität in dieser Schicht gemessen. Insgesamt wurden zum Zeitpunkt der Ernte in der 0-30 cm Bodenschicht noch 16,21 % der eingesetzten ^{14}C -Aktivität wiedergefunden.

Nach der Beprobung der Wintergerste (Grünmasse) am 08.05.2001 wurden die beiden Bodenmonolithe am 09./10.05.2001 (0-50 cm, gesamte Bodenschicht) sowie am 17.05.2001 (50-ca.110 cm, Bohrkerne) in 10 cm Schichten beprobt. Die Ergebnisse für die beiden Lysimeter 218 und 219 sind in Tabelle 63 dargestellt. Die Radioaktivitätsgehalte in den oberen 30 cm spiegeln die Durchmischung des Bodens durch die Bodenbearbeitung nach der Haferernte (Umgraben, Hacken) wider. Im Mittel der Lysimeter wurden in den Bodenschichten 0-10 cm, 10-20 cm und 20-30 cm mit 4,05 %, 4,53 % und 3,48 % der applizierten Radioaktivität (AR) eine relative Gleichverteilung gemessen. Die ^{14}C -Wiederfindung nahm in den darunter liegenden 10 cm-Schichten im Mittel der Lysimeter ab und lag zwischen 0,48 % und 1,10 % (30-80 cm), stieg in der 80-90 cm Schicht auf 1,70 % und in der 100-110 cm Schicht bis auf ca. 2,68 % an. Insgesamt konnten über das gesamte Bodenprofil 24,41 % der applizierten Radioaktivität gemessen werden. Es bleibt festzuhalten, dass beide Lysimeter eine gute Übereinstimmung zeigten.

Tabelle 63: EDH-Studie: ^{14}C -Wiederfindung in % der applizierten ^{14}C -Aktivität sowie berechnet als EDH-Äquivalente in g m^{-2} im Boden. Lysimeter 218: 186958 MBq; spez. ^{14}C -Aktivität: 9345 Bq mg^{-1} ; Lysimeter 219: 188448 kBq; spez. ^{14}C -Aktivität 9420 Bq mg^{-1} .

Bodenschicht [cm]	Lysimeter 218		Lysimeter 219		Mittel 218/219	
	% der appl. ^{14}C -Akt.	EDH- Äquivalente ¹⁾ [g]	% der appl. ^{14}C -Akt.	EDH- Äquivalente ¹⁾ [g]	% der appl. ^{14}C -Akt.	EDH- Äquivalente ¹⁾ [g]
0-10	4,11	0,82	3,99	0,80	4,05	0,81
10-20	4,75	0,95	4,31	0,86	4,53	0,91
20-30	3,22	0,64	3,74	0,75	3,48	0,70
30-40	0,74	0,15	0,23	0,05	0,49	0,10
40-50	0,33	0,07	0,80	0,16	0,57	0,12
50-60	0,45	0,09	0,50	0,10	0,48	0,10
60-70	0,73	0,15	1,25	0,25	0,99	0,20
70-80	1,06	0,21	1,14	0,23	1,10	0,22
80-90	1,81	0,36	1,59	0,32	1,70	0,34
90-100	2,62	0,52	2,30	0,46	2,46	0,49
100-110	2,68	0,54	2,67	0,53	2,68	0,54
>110	1,26	0,25	2,53	0,51	1,90	0,38
Summe:	23,75	4,75	25,05	5,02	24,41	4,89

¹⁾ Berechnet auf Basis der spezifischen ^{14}C -Aktivität des applizierten [^{14}C]EDH.

3.1.3.2.2 Stickstoff im Boden

Der N_{ges} -Gehalt im Boden hat sich während des gesamten Beprobungszeitraums nur geringfügig geändert. Er schwankte im Mittel zwischen 0,75 g kg^{-1} bis 0,88 g kg^{-1} in dem gesamten A_p -Horizont (Tabelle 64). Der N_{min} -Gehalt hat sich vom Zeitpunkt der Applikation bis zur Ernte verringert. Zum Zeitpunkt der ersten Beprobung (03.05.2000) betrug der N_{min} -Gehalt in der 0-10 cm Schicht 10,6, in der 10-20 cm Schicht 9,4 und in der 20-30 cm Schicht 6,0 mg kg^{-1} . Der N_{min} -Gehalt reduzierte sich bis zur Haferernte (01.08.2000) auf 3,7 (0-10 cm Schicht), 2,2 (10-20 cm Schicht) und 2,4 mg kg^{-1} (20-30 cm Schicht).

Tabelle 64: EDH-Studie: N_{ges} - und N_{min} -Gehalte zu den Beprobungstermine in g und mg kg^{-1} TM Boden.

Datum	Boden schicht	Lysimeter 218		Lysimeter 219		Mittel 218/219	
		N_{ges} g kg^{-1} TM	N_{min} mg kg^{-1} TM	N_{ges} g kg^{-1} TM	N_{min} mg kg^{-1} TM	N_{ges} g kg^{-1} TM	N_{min} mg kg^{-1} TM
03.05.2000	0-10 cm	0,80	8,3	0,84	12,9	0,82	10,6
17.05.2000		0,82	7,3	0,94	5,7	0,88	6,5
08.06.2000		0,80	4,5	0,76	5,5	0,78	5,0
28.06.2000		0,77	4,0	0,77	3,7	0,77	3,9
01.08.2000		0,79	3,1	0,78	4,3	0,79	3,7
03.05.2000	10-20 cm	0,78	9,7	0,84	9,1	0,81	9,4
17.05.2000		0,85	9,9	0,84	6,0	0,85	8,0
08.06.2000		0,76	4,2	0,80	3,9	0,78	4,1
28.06.2000		0,80	3,2	0,79	4,2	0,80	3,7
01.08.2000		0,76	2,7	0,75	1,7	0,76	2,2
03.05.2000	20-30 cm	0,77	6,4	0,75	5,5	0,76	6,0
17.05.2000		0,80	9,0	0,76	4,0	0,78	6,5
08.06.2000		0,77	3,9	0,76	3,9	0,77	3,9
28.06.2000		0,76	3,8	0,84	4,0	0,80	3,9
01.08.2000		0,79	2,0	0,71	2,7	0,75	2,4

TM = Trockenmasse

Bei den ersten 4 Beprobungsterminen wurden in der 0-30 cm Bodenschicht zwischen 108,50 bis 170,39 % des applizierten ^{15}N -Isotops wiedergefunden (Tabelle 65). Es wurde beobachtet, dass zum ersten Beprobungszeitpunkt die ^{15}N -Wiederfindung in der obersten Bodenschicht 0-10 cm mit 78,32 % des applizierten EDH-N am größten war und sich bis zum fünften Beprobungstermin auf 3,45 % reduziert hat. Im Gegensatz dazu ist die ^{15}N -Wiederfindung in der 10-20 cm und 20-30 cm Schicht vom 1. bis zum 4. Beprobungstermin erst angestiegen und zum fünften Termin deutlich zurückgegangen, und zwar wurden noch 13,77 % EDH- ^{15}N gefunden. Im gesamten Oberboden konnten 17,22 % EDH- ^{15}N gemessen werden.

Tabelle 65: EDH-Studie: Wiederfindung des applizierten EDH-N im Boden (Lysimeter 218), berechnet anhand des ^{15}N -Gehalts des auf Lysimeter 218 applizierten EDH- $^{15}\text{N} = 100\%$.

Datum	Boden schicht	Lysimeter 218 $\%^{15}\text{N}$
03.05.2000		78,32
17.05.2000		49,22
08.06.2000	0-10 cm	27,59
28.06.2000		24,68
01.08.2000		3,45
03.05.2000		24,52
17.05.2000		73,90
08.06.2000	10-20 cm	28,32
28.06.2000		78,05
01.08.2000		5,38
03.05.2000		5,66
17.05.2000		5,77
08.06.2000	20-30 cm	86,61
28.06.2000		67,61
01.08.2000		8,39
03.05.2000		108,50
17.05.2000		128,89
08.06.2000	Summe	142,51
28.06.2000	0-30 cm	170,39
01.08.2000		17,22

Bei der Endbeprobung am 17. Mai 2001 betrug der N_{ges} -Gehalt in der 0-30 cm Schicht ca. $0,75 \text{ g kg}^{-1}$ TM und nahm über das restliche Bodenprofil kontinuierlich bis auf unter $0,1 \text{ g kg}^{-1}$ ab (Tabelle 66). Der N_{min} -Gehalt lag im Oberboden (0-30 cm) zwischen $8,12$ und $9,41 \text{ mg kg}^{-1}$ TM und verringerte sich über die Profiltiefe im Mittel der beiden Lysimeter bis auf $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$.

Tabelle 66: EDH-Studie: N_{ges} - und N_{min} - Gehalte zur Endbeprobung (09/10.05.2001 und 17.05.2001) in den einzelnen Bodenschichten der EDH-Lysimeter in $g\ kg^{-1}$ und $mg\ kg^{-1}$ TM Boden.

Bodenschicht [cm]	Lysimeter 218		Lysimeter 219		Mittel 218/219	
	$N_{ges}\ g\ kg^{-1}$ TM	$N_{min}\ mg\ kg^{-1}$ TM	$N_{ges}\ g\ kg^{-1}$ TM	$N_{min}\ mg\ kg^{-1}$ TM	$N_{ges}\ g\ kg^{-1}$ TM	$N_{min}\ mg\ kg^{-1}$ TM
0-10	0,76	8,27	0,77	7,97	0,77	8,12
10-20	0,75	9,09	0,72	9,72	0,74	9,41
20-30	0,72	8,43	0,73	8,94	0,73	8,69
30-40	0,44	5,46	0,58	7,59	0,51	6,53
40-50	0,23	3,43	0,24	3,07	0,24	3,25
50-60	0,23	2,21	0,26	0,93	0,25	1,57
60-70	0,22	2,08	0,26	0,47	0,24	1,28
70-80	0,20	1,24	0,22	0,69	0,21	0,97
80-90	0,12	1,28	0,18	0,88	0,15	1,08
90-100	0,08	2,36	0,13	0,52	0,11	1,44
100-110	0,07	0,79	0,08	1,79	0,08	1,29
>110	0,07	0,55	0,08	0,63	0,08	0,59

Im gesamten Bodenmonolithen wurden 400 Tage nach der Applikation insgesamt 38,84 % des applizierten ^{15}N wiedergefunden (Tabelle 67). Der größte Teil des applizierten ^{15}N wurde in den oberen Bodenschichten 0-30 cm mit 28,93 % gemessen. In der Bodenschicht von 30->110 cm wurden 9,91 % des applizierten ^{15}N ermittelt. In den Schichten 30-60 cm konnte kein ^{15}N bestimmt werden. In den Schichten unterhalb 60 cm ist die ^{15}N -Wiederfindung wieder deutlich bis auf 4,44 % (80-90 cm) angestiegen.

Tabelle 67: EDH-Studie: Wiederfindung des applizierten N-Düngers im Boden zur Endbeprobung (Lysimeter 218, 09/10.05.2001 und 17.05.2001), berechnet anhand des ^{15}N -Gehalts des auf Lysimeter 218 applizierten EDH- ^{15}N (= 100 %).

Bodenschicht [cm]	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70	70-80	80-90	90-100	100-110	>110
% ^{15}N	10,60	13,28	5,05	0 ¹⁾	0 ¹⁾	0 ¹⁾	1,36	0,81	4,44	0,83	2,01	0,44
	Summe 0-30 cm			Summe 30->110 cm			Summe 0->110 cm					
	28,93			9,91			38,84					

¹⁾ negativer Auswertewert

Die N_{min} -Gehalte im Bodenprofil lassen eine ähnliche, jedoch nur schwach ausgeprägte Tendenz erkennen, wie sie für die ^{15}N -Wiederfindung beobachtet wurden (Tabelle 66). Wie nach der ersten Applikation zu erwarten, war der N_{ges} -Gehalt in der bearbeiteten Zone 0-

30 cm mit ca. 0,75 g kg⁻¹ Boden am höchsten, er verringert sich bis auf <0,1 g kg⁻¹ in den Bodenschichten ab 100 cm Profiltiefe (Tabelle 66).

Offensichtlich wurde ein Teil des EDH als intaktes Molekül bis in die unteren Bodenschichten verlagert, wie die Wiederfindung an ¹⁴C (Tabelle 63) und ¹⁵N (Tabelle 67) im Bodenprofil des Lysimeters andeuten.

3.1.3.2.3 Mikrobielle Aktivität des Bodens

In der Tabelle 68 sind die DMSO-Reduktaseraten als Maß der mikrobielle Aktivität des Bodens in der EDH Studie aufgeführt. Die DMSO-Reduktaserate stiegen vom 04. April 2000 von knapp unter 300 ng DMS g⁻¹ TM Boden h⁻¹ bis zum 01. August 2000 auf auf ca. 500 ng DMS g⁻¹ TM Boden h⁻¹. Generell ist anzumerken, dass zu allen Messzeitpunkten die DMSO-Reduktaserate beider Lysimeter nur geringfügig voneinander abweichen.

Tabelle 68: EDH-Studie: Mikrobielle Aktivität der oberen 10 cm Boden nach Applikation von EDH im ersten Versuchsjahr bestimmt mittels der Dimethylsulfoxid – Reduktionsmethode nach Alef und Kleiner (1989).

	Erste Versuchsjahr [ng DMS g ⁻¹ TM Boden h ⁻¹]					
	04.04.2000 ¹	03.05.2000	17.05.2000	08.06.2000	28.06.2000	01.08.2000
L218	294,5 s 52,2	363,8 s 17,7	400,9 s 31,4	371,9 s 38,7	449,3 s 17,7	480,2 s 41,6
L219	291,7 s 80,8	341,5 s 21,4	437,5 s 33,8	374,4 s 22,8	432,8 s 10,8	508,5 s 26,8

1 = Mischprobe der oberen 30 cm s = Standartabweichung

3.1.3.3 Pflanzen

3.1.3.3.1 Ernteerträge

Die Erträge des Hafers waren mit 36,8 dt ha⁻¹ im Mittel beider Lysimeter im Vergleich zur landwirtschaftlichen Praxis deutlich niedriger. Die Ertragsentwicklung zu den unterschiedlichen Beprobungsterminen ist in Tabelle 69 dargestellt.

Tabelle 69: EDH-Studie: Trockenmasseentwicklung des Hafers bei Düngung mit Ethylendiharnstoff.

Probenahme termin	Pflanzen fraktion	EC- Stadium	Lysimeter 218		Lysimeter 219		Mittelwerte 218/219	
			g TM m ⁻²	dt ha ⁻¹	g TM m ⁻²	dt ha ⁻¹	g TM m ⁻²	dt ha ⁻¹
03.05.00	Grünmasse	13/14	17,94	1,8	17,50	1,8	17,72	1,8
17.05.00	Grünmasse	30	159,33	15,9	155,50	15,6	157,41	15,7
08.06.00	Grünmasse	45	462,66	46,3	524,17	52,4	493,41	49,3
	Rispen		76,82	7,7	83,28	8,3	80,05	8,0
	Gesamt		539,48	54,0	607,45	60,8	573,46	57,3
28.06.00	Grünmasse	75	556,37	55,6	480,43	48,0	518,40	51,8
	Rispen		406,25	40,6	335,12	33,5	370,69	37,0
	Gesamt		962,62	96,3	815,55	81,6	889,09	88,9
01.08.00 Ernte	Stroh	91/92	192,70	19,3	226,08	22,6	209,39	20,9
	Spreu		49,28	4,9	64,67	6,5	56,98	5,7
	Korn		332,52	33,3	404,36	40,4	368,44	36,8
	Gesamt		574,5	57,5	695,11	69,5	634,81	63,5

TM = Trockenmasse

Die Wintergerste wurde zur Endbeprobung von den Lysimetern am 05. Mai 2001 mit einer Schere ca. 2-3 cm über der Bodenoberfläche geerntet. Es wurden Frisch- und Trockenmasse der Pflanzen bestimmt und der N_{ges}-Gehalt, die ¹⁵N- und ¹⁴C-Wiederfindung des getrockneten Pflanzenmaterials gemessen (Tabelle 70). Die Wintergerste (Stadium EC 49) im Lysimeter enthielt 0,22 % des im Frühjahr 2000 gedüngten EDH-¹⁵N. Die ¹⁴C-Wiederfindung betrug im Mittel beider Lysimeter 0,017 % der applizierten Radioaktivität.

Tabelle 70: EDH-Studie: Frischmasse, Trockenmasse, N_{ges} -Gehalt, ^{15}N -Wiederfindung (nur Lysimeter 218) und ^{14}C -Wiederfindung der Wintergerste zur Endbeprobung am 08.05.2001 im EC-Stadium 49. Insgesamt applizierte ^{14}C -Aktivität: Lysimeter 218 186958 kBq = 100 %; Lysimeter 219 188448 kBq = 100 %. Insgesamt applizierter, ^{15}N -markierter N des EDH in Lysimeter 218 = 100 %.

	Lysimeter 218	Lysimeter 219	Mittel
Frischmasse [g m ⁻²]	937,53	1169,69	1053,61
Trockenmasse [g m ⁻²]	190,48	230,10	210,29
N_{ges} der Trockenmasse [%]	1,63	1,61	1,62
^{15}N -Wiederfindung aus dem EDH- ^{15}N [%]	0,22	- ¹⁾	-
^{14}C -Wiederfindung aus dem EDH- ^{14}C [%]	0,014	0,020	0,017

¹⁾ Lysimeter 219 erhielt keinen ^{15}N -markierten Dünger.

3.1.3.3.2 Radiokohlenstoff in Pflanzen

Im Pflanzenaufwuchs des Hafers wurden nach der Ernte 0,25 % der mit EDH applizierten Radioaktivität bestimmt (Tabelle 71). Während des Wachstumsverlaufs ist der Anteil an applizierter Radioaktivität in den Pflanzen von 0,08 % bis auf 1,10 % gestiegen, und ist dann bis zur Ernte auf 0,25 % zurückgegangen.

Tabelle 71: EDH-Studie: Gesamtradioaktivität des Hafers zu den Beprobungszeitpunkten 03.05.2000 – 01.08.2000. Insgesamt applizierte ^{14}C -Aktivität: L 218 186958 kBq = 100 %; L 219 188448 kBq = 100 %.

Probenahme-termin	Pflanzenfraktion	EC-Stadium	Lysimeter 218 %	Lysimeter 219 %	Mittelwerte 218/219 %
03.05.00	Grünmasse	13/14	0,08	0,08	0,08
17.05.00	Grünmasse	30	0,50	0,45	0,48
08.06.00	Grünmasse	45	0,47	0,50	0,48
	Rispen		0,04	0,04	0,04
	Gesamt		0,51	0,54	0,53
28.06.00	Grünmasse	75	0,61	0,66	0,64
	Rispen		0,49	0,44	0,46
	Gesamt		1,10	1,10	1,10
01.08.00 Ernte	Stroh	91/92	0,08	0,07	0,08
	Spreu		0,03	0,03	0,03
	Korn		0,14	0,15	0,14
	Gesamt		0,25	0,25	0,25

Die Autoradiographische Untersuchung der ersten drei Blätter des Hafers (Abbildung 13) am 03.05.2000 im Stadium EC 13/14 zeigte eine stärkere Schwärzung in den Blattspitzen als an der Blattbasis. Zum Zeitpunkt der zweiten Beprobung (17.05.2000) im Stadium EC 30 nahm die Schwärzung der Blattspitzen zu. Zum Dritten, vierten und fünften Beprobungstermin war dieses Phänomen nur noch schwach auszumachen. Bei der Ernte war bei allen Fraktionen (Korn, Blättern und Stengel) eine gleichmäßige Schwärzung festzustellen.

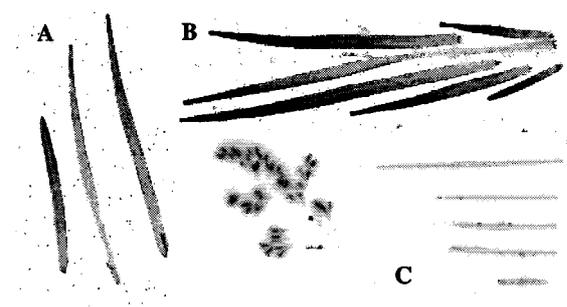


Abbildung 13: Autoradiographie des Hafers aus der Versuchsvariante Ethylendiharnstoff zu drei Beprobungszeitpunkten.

**A: Stadium EC 13/14 (03.05.2000);
 B: Stadium EC 30 (17.05.2000);
 C: Stadium EC 75 (28.06.2000)**
 Unterschiedliche Maßstäbe bei A,B und C.

¹⁴C-Gehalt in den Pflanzen der Umgebungsparzelle.

Zum Zeitpunkt der ersten Beprobung war der ¹⁴C-Gehalt im Pflanzenmaterial unterhalb der Nachweisgrenze. Am 13.06.2000 wurde ein ¹⁴C-Gehalt von 5,9/8,7 Bq g⁻¹ TM (L218/L219) bestimmt (Tabelle 72). Zur Ernte wurden 6,3/7,4 im Stroh, 6,7/7,7 im Spreu und 6,7/10,7 Bq g⁻¹ TM (L218/L219) im Korn gemessen. Der ¹⁴C-Gehalt im Lysimeter war ca. 100-1000 mal höher.

Tabelle 72: EDH-Studie: Radioaktivität pro g TM von Pflanzen aus der Umgebungspartzele im Vergleich zu den Lysimeterpflanzen (Beprobungsdatum der Partzele kann vom Beprobungsdatum des Lysimeters abweichen).

Beprobungsdatum der Partzele	Partzele L218 [Bq g ⁻¹ TM]	Lysimeter 218 [Bq g ⁻¹ TM]	Partzele L219 [Bq g ⁻¹ TM]	Lysimeter 219 [Bq g ⁻¹ TM]
Beprobung der Haferpartzele (2000)				
03.05.2000				
Grünmasse	<NG	8067,4	< NG	8304,4
13.06.2000				
Grünmasse ¹	5,9	1884,4	8,7	1804,5
Rispen	-	959,5	-	848,7
31.07.2000				
Stroh	6,3	817,4	7,4	607,0
Spreu	6,7	1123,3	7,7	919,6
Korn	6,7	766,7	10,7	683,2

1 = In der Umgebungspartzele wurden Grünmasse und Rispen zu einer Fraktion vereinigt. NG = Nachweisgrenze.

3.1.3.3 Stickstoff in Pflanzen

Der N-Gehalt in der Pflanzenmasse ist im Beprobungszeitraum (Lysimeter 218/219) von 7,0 %/7,0 % zur ersten Probenahme auf 0,3 %/0,3 % im Stroh, 0,7 %/0,8 % in der Spreu und 1,4 %/1,6 % in den Körnern zurückgegangen (Tabelle 73). Zum Zeitpunkt der Haferernte, enthielten in der Summe alle geernteten Fraktionen 16,65 % EDH-¹⁵N.

Tabelle 73: EDH-Studie: N-Gehalte und ¹⁵N-Wiederfindung des Hafers im Beprobungszeitraum bei EDH-Düngung.

Datum	Pflanzenfraktion	EC-Stadium	Lysimeter 218		Lysimeter 219
			% N in TM	% EDH-N ¹	% N in TM
03.05.2000	Grünmasse	13/14	7,0	3,24	7,0
17.05.2000	Grünmasse	30	2,8	11,12	2,8
08.06.2000	Grünmasse	45	0,8	6,77	0,9
	Rispen		1,4	2,68	1,6
	Gesamt			9,45	
28.06.2000	Grünmasse	75	0,5	4,43	0,6
	Rispen		1,5	11,40	1,2
	Gesamt			15,83	
01.08.2000 Ernte	Stroh	91/92	0,3	1,56	0,3
	Spreu		0,7	0,96	0,8
	Korn		1,4	14,13	1,6
	Gesamt			16,65	

1 = Berechnet anhand der ¹⁵N-Gehalte

3.1.3.4 Radioaktivitäts- und Stickstoffbilanz

Radioaktivitätsbilanz

Zur Zeit der Endbeprobung wurden 23,75 % AR/25,05 % AR (L218/L219) im Bodenmonolith gemessen (Abbildung 14). Über die gesamte Versuchsdauer sind 3,40 % AR/2,57 % AR mit dem Sickerwasser aus dem 1,1 m Bodenprofil gewaschen worden. Mit dem Hafer und der Wintergerste wurden aus beiden Lysimeter 0,70 % AR geerntet. Die Bilanzverluste beliefen sich auf 72,15 % AR im Lysimeter 218 und 71,69 % AR im Lysimeter 219.

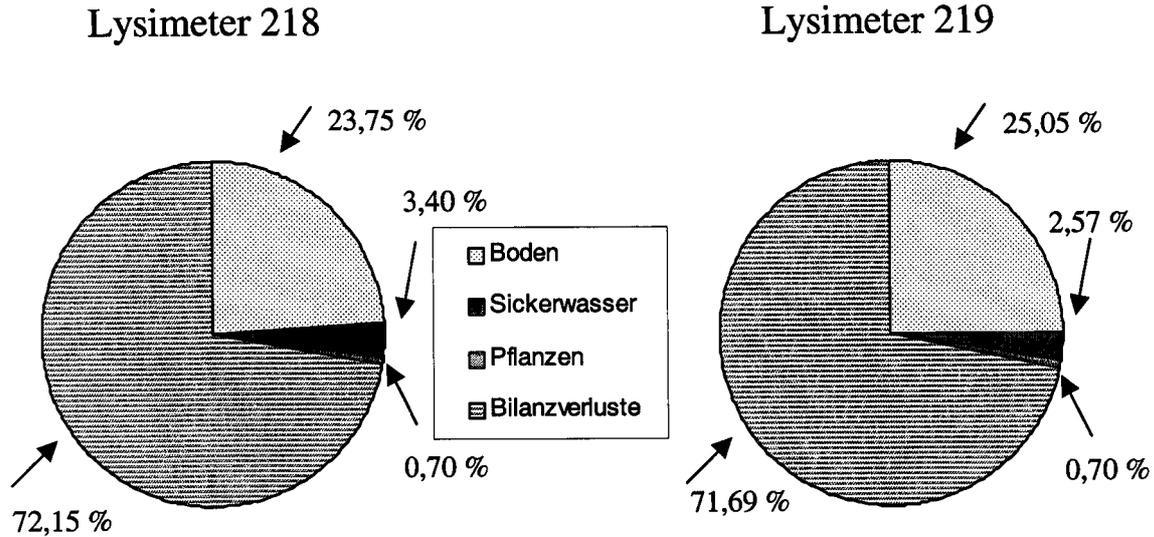


Abbildung 14: Radioaktivitätsbilanz der Versuchsvariante EDH am Ende des Versuchs im Jahr 2001. L218 applizierte ^{14}C -Aktivität (12.04.2000) von 186958 kBq = 100 % und L219 applizierte ^{14}C -Aktivität (12.04.2000) von 188448 kBq = 100 %

Stickstoffbilanz

Eine Stickstoffbilanz konnte nur für das Lysimeter 218 ermittelt werden, da auf Lysimeter 219 kein ^{15}N -markierter Dünger appliziert wurde. Es wurden in der Summe aller drei Fraktionen mehr als 100 % ^{15}N detektiert (Abbildung 15) und daher konnten keine Bilanzverluste festgestellt werden. Mit der Sickerperiode wurden 61,49 % des applizierten EDH-Stickstoffs aus dem Lysimeter ausgewaschen. Über das gesamte Bodenprofil wurden 38,84 % des applizierten EDH-Stickstoffs gemessen. Die beide geernteten Kulturen enthielten in der Summe 16,87 % des applizierten EDH-Stickstoffs.

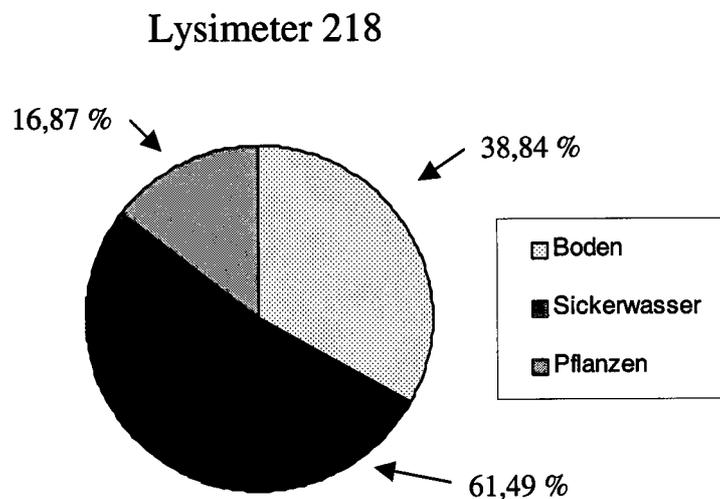


Abbildung 15: ^{15}N -Bilanz der Versuchsvariante EDH am Ende des Versuchs im Jahr 2001. L218 appliziertes ^{15}N (12.04.2000) von 0,06 g = 100 %.

3.1.4 Harnstoff - Lysimeter L229

3.1.4.1 Sickerwasser

3.1.4.1.1 Sickerwasserspende

Die Angaben zum Niederschlag (Kapitel 3.1.1) gelten hier entsprechend. Insgesamt wurden 1073 L Sickerwasser gewonnen. Dies sind 43,77 % der Niederschlagsmenge. Die Niederschläge, Zusatzberechnung und monatlichen Sickerwassermengen im Zeitraum von Applikation bis zur Endbeprobung 05. März 2003 sind in Tabelle 74 aufgeführt.

3.1.4.1.2 Ergebnisse der Sickerwasseranalysen

In der Sickerperiode von der Applikation am 12.04.2000 bis zum 05.03.2003 wurden $23,7 \text{ g m}^{-2} \text{ N}_{\text{ges}}$ und $21,5 \text{ g m}^{-2} \text{ N}_{\text{min}}$ aus dem Kontroll-Lysimeter ausgewaschen. Die N-Fracht im Sickerwasser stieg nach der Haferernte (01.08.2000), der Wintergerstenernte (11.07.2000) und der Winterweizenernte (17.07.2002) an (Tabelle 75).

Der Anteil des Harnstoff-N an der N-Fracht ist in Tabelle 76 aufgeführt. Insgesamt sind in den beiden Sickerperioden 6,01 % des Harnstoff-N ausgewaschen worden. Dies bedeutet, dass aus dem gedüngten Harnstoff-N ($9,95 \text{ g N}$) $0,598 \text{ g N m}^{-2}$ über den gesamten Versuchszeitraum ausgewaschen wurden.

Tabelle 74: Kontrolle (Harnstoff): Niederschlag, Zusatzberechnung und monatliche Sickerwasserspense im Zeitraum vom 12.04.2000 – 05.03.2003.

Monat	Niederschlag mm	Beregnung mm	Niederschlag + Beregnung mm	Monatliche Sickerwasser- spense L
April 00 (ab 12.)	33,0	5,0	38	0,0
Mai	59,9	20,0	79,9	18,0
Juni	62,0		62,0	1,2
Juli	170,2		170,2	3,8
August	63,4		63,4	4,0
September	87,2		87,2	28,6
Oktober	54,8		54,8	38,8
November	58,5		58,5	10,8
Dezember	34,6		34,6	12,2
Januar 01	57,7		57,7	25,2
Februar	73,8		73,8	118,8
März	82,8	2,5	85,3	20,4
April	66,4		66,4	45,0
Mai	48,1		48,1	15,8
Juni	59,8		59,8	0,0
Juli	42,1	10,0	52,1	0,0
August	37,5	20,0	57,5	0,0
September	123,0	40,0	163,0	66,4
Oktober	50,1		50,1	25,0
November	100,4		100,4	21,0
Dezember	59,4		59,4	89,8
Januar 02	48,0		48,0	59,8
Februar	113,3		113,3	81,6
März	56,7		56,7	68,8
April	45,7		45,7	37,0
Mai	66,5		66,5	0,0
Juni	36,9		36,9	0,0
Juli	91,9		91,9	0,0
August	84,1		84,1	18,2
September	32,3		32,3	0,0
Oktober	80,5		80,5	18,8
November	95,4		95,4	75,0
Dezember	77,8		77,8	23,2
Januar 03	49,6		49,6	117,0
Februar	19,4		19,4	0,0
März (bis 06)	31,3		31,3	28,8
Summe:	2354,1	97,5	2451,6	1073
			%-Anteil des Niederschlags + Beregnung:	43,77

Tabelle 75: Kontrolle (Harnstoff): N_{ges} - und N_{min} -Austräge mit dem Sickerwasser aus dem Kontroll-Lysimeter (Harnstoff) in der Sickerperiode vom 12.04.2000 bis zum 05.03.2003.

Probenahme	Lysimeter 229	
	$N_{\text{ges}} \text{ g m}^{-2}$	$N_{\text{min}} \text{ g m}^{-2}$
02.05.2000	0,23	0,166
16.05.2000	0,22	0,154
07.06.2000	0,02	0,010
31.07.2000	0,03	0,024
28.08.2000	0,15	0,062
25.09.2000	1,28	0,472
12.10.2000	1,04	0,365
09.11.2000	0,13	0,075
06.12.2000	0,18	0,085
04.01.2001	0,24	0,168
01.02.2001	0,89	0,652
16.02.2001	1,11	1,109
28.02.2001	0,56	0,480
20.03.2001	0,41	0,477
02.04.2001	0,86	0,698
02.05.2001	0,09	0,074
20.09.2001	0,43	0,325
09.10.2001	0,22	0,155
08.11.2001	0,40	0,235
06.12.2001	1,89	2,200
16.01.2002	2,05	2,290
18.02.2002	2,95	2,881
12.03.2002	2,28	2,105
11.04.2002	0,48	0,500
27.08.2002	0,19	0,107
31.10.2002	0,27	0,194
19.11.2002	1,16	1,268
02.12.2002	0,66	0,631
03.01.2003	2,78	2,478
30.01.2003	0,40	0,716
05.03.2003	0,07	0,369
Summe:	23,66	21,522

Tabelle 76: Kontrolle (Harnstoff): N_{ges} -Austräge mit dem Sickerwasser aus dem Kontroll-Lysimeter (Harnstoff) in der Sickerperiode (02.05.2000 – 05.03.2003) und ^{15}N -Wiederfindung bezogen auf den applizierten Harnstoff-N aus der Düngung im Jahr 2000.

Probenahme	N_{ges} g m ⁻²	Lysimeter 229	
		Harnstoff-N ¹ %	Harnstoff-N g
02.05.2000	0,23	0,01	0,01
16.05.2000	0,22	<0,01	<0,001
07.06.2000	0,02	<0,01	<0,001
31.07.2000	0,03	<0,01	<0,001
28.08.2000	0,15	0,01	0,001
25.09.2000	1,28	0,03	0,003
12.10.2000	1,04	0,01	0,001
09.11.2000	0,13	0,01	0,001
06.12.2000	0,18	0,06	0,006
04.01.2001	0,24	0,05	0,005
01.02.2001	0,89	0,28	0,028
16.02.2001	1,11	0,57	0,057
28.02.2001	0,56	0,33	0,033
20.03.2001	0,41	0,23	0,023
02.04.2001	0,86	0,48	0,048
02.05.2001	0,09	0,04	0,004
20.09.2001	0,43	0,11	0,011
09.10.2001	0,22	0,04	0,004
08.11.2001	0,40	0,09	0,009
06.12.2001	1,89	0,37	0,037
16.01.2002	2,05	0,54	0,054
18.02.2002	2,95	0,81	0,081
12.03.2002	2,28	0,63	0,063
11.04.2002	0,48	0,15	0,015
27.08.2002	0,19	0,03	0,003
31.10.2002	0,27	0,06	0,006
19.11.2002	1,16	0,22	0,022
02.12.2002	0,66	0,14	0,014
03.01.2003	2,78	0,61	0,061
30.01.2003	0,40	0,09	0,009
05.03.2003	0,07	0,01	0,001
Summe:	23,66	6,01	0,598

¹ = Berechnet anhand der ^{15}N -Gehalte

3.1.4.2 Boden

Der applizierte Harnstoff war nicht ^{14}C -, sondern nur ^{15}N -markiert, so dass nur über die Stickstoffwerte eine Aussage gemacht werden kann.

3.1.4.2.1 Stickstoff im Boden

Der N_{ges} -Gehalt im Boden änderte sich während der Vegetationsperiode des Hafers nur geringfügig und zeigte im Tiefenprofil des A_p -Horizonts eine abnehmende Tendenz (Tabelle 77).

Der N_{min} -Gehalt war mit $47,6 \text{ mg kg}^{-1}$ in der 0-10 cm Schicht zum Zeitpunkt der 1. Zwischenprobe (04.05.2000) deutlich höher als in den darunter liegenden Bodenschichten mit im Mittel $8,8 \text{ mg kg}^{-1}$ Trockenboden. Bei der 2. Zwischenprobe (18.05.2000) war der N_{min} -Gehalt in der obersten Bodenschicht auf $7,6 \text{ mg kg}^{-1}$ zurückgegangen und damit geringfügig höher als in den darunter liegenden Bodenschichten mit im Mittel 6 mg kg^{-1} . Im weiteren Versuchsverlauf waren die N_{min} -Gehalte mit $4,2\text{-}4,8 \text{ mg kg}^{-1}$, $2,0\text{-}4,0 \text{ mg kg}^{-1}$ und $2,6\text{-}3,4 \text{ mg kg}^{-1}$ in den Bodenschichten 0-10, 10-20 und 20-30 cm relativ konstant (Tabelle 80).

Tabelle 77: Kontrolle (Harnstoff): N_{ges} - und N_{min} -Gehalte zu den Beprobungsterminen 04.05.2000 – 01.08.2000 in g und mg kg^{-1} TM Boden.

Datum	Boden schicht	Lysimeter 229	
		$N_{ges} \text{ g kg}^{-1}$ TM	$N_{min} \text{ mg kg}^{-1}$ TM
04.05.00		0,90	47,6
18.05.00		0,91	7,6
08.06.00	0-10 cm	0,83	4,2
29.06.00		0,82	4,8
01.08.00		0,85	4,4
04.05.00		0,82	8,7
18.05.00		0,77	5,9
08.06.00	10-20 cm	0,75	3,2
29.06.00		0,78	4,0
01.08.00		0,72	2,0
04.05.00		0,79	8,8
18.05.00		0,77	6,0
08.06.00	20-30 cm	0,72	2,7
29.06.00		0,75	2,6
01.08.00		0,78	3,4

Die ^{15}N -Wiederfindung betrug bei der 1. Zwischenprobe am 04.05.2000 67,37 % in der 0-30 cm Bodenschicht und verringerte sich bis zur Ernte des Hafers am 01.08.2000 auf 30,00 % (Tabelle 78). Der größte Anteil an ^{15}N wurde zu allen Beprobungsterminen in der 0-10 cm

Schicht gefunden. Zwischen dem 1. (04.05.2000) und 2. (18.05.2000) Beprobungstermin nahm die ^{15}N -Wiederfindung am stärksten ab. Eine Verlagerung in die darunter liegenden Bodenschichten 10-20 cm und 20-30 cm fand nur in geringfügigem Masse statt.

Tabelle 78: Kontrolle (Harnstoff): Prozent des applizierten ^{15}N im Boden, applizierter Harnstoff = 100 %.

Datum	Boden schicht	Lysimeter 229 %
04.05.00		63,86
18.05.00		17,46
08.06.00	0-10 cm	21,36
29.06.00		24,37
01.08.00		23,84
04.05.00		2,68
18.05.00		5,55
08.06.00	10-20 cm	5,33
29.06.00		5,17
01.08.00		2,13
04.05.00		0,83
18.05.00		1,79
08.06.00	20-30 cm	4,50
29.06.00		3,60
01.08.00		4,03
04.05.00		67,37
18.05.00		24,80
08.06.00	Summe	31,19
29.06.00	0-30 cm	33,14
01.08.00		30,00

Im 2. Versuchsjahr schwankte der N_{ges} -Gehalt im Boden im Beprobungszeitraum (21.3.2001 – 11.7.2001) von 0,77 bis 0,90 g kg^{-1} TM in der 0-10 cm Schicht, 0,76-0,87 in der 10-20 cm Schicht und 0,68-0,77 in der 20-30 cm Schicht (Tabelle 79) und bewegte sich damit in der gleichen Größenordnung wie im Jahr 2000 (Tabelle 77).

Der N_{min} -Gehalt in der obersten Bodenschicht (0-10 cm) lag bei 86,40 mg kg^{-1} TM zum Zeitpunkt der erste Probenahme am 21.03.2001, verringerte sich auf 43,50 mg kg^{-1} , 10,70 mg kg^{-1} und 3,37 mg kg^{-1} zum zweiten, dritten und vierten Beprobungstermin und stieg bis zur Ernte am 11.07.2001 auf 5,71 mg kg^{-1} an. In der zweiten Bodenschicht (10-20 cm)

schwankte der N_{\min} -Gehalt zwischen 2,88 mg kg⁻¹ TM und 7,21 mg kg⁻¹ TM und in der dritten Bodenschicht (20-30 cm) schwankte der N_{\min} -Gehalt zwischen 1,86 mg kg⁻¹ und 4,02 mg kg⁻¹ TM (Tabelle 79).

Zum Zeitpunkt der Haferernte (01.08.2000) lag die ¹⁵N-Wiederfindung bei 30 % des gedüngten Harnstoff-¹⁵N in der 0-30 cm Bodenschicht, wobei die 0-10 cm Bodenschicht mit 23,84 % den größten Anteil enthielt (Tabelle 77). Im zweiten Jahr schwankte die ¹⁵N-Wiederfindung in der beprobten Krume (0-30 cm) zwischen 26,82 % und 34,43 % und lag zum Zeitpunkt der Wintergerstenernte am 11.07.2001 bei 27,55 % (Tabelle 79). Er lag damit zwischen den ¹⁵N-Wiederfindungen nach der 1. und 2. ADH-Düngung und wurde somit in vergleichbarer Weise in den stabilen N-Pool des Bodens aufgenommen.

Tabelle 79: Kontrolle (Harnstoff): N_{ges} , N_{min} -Gehalte zu den Beprobungsterminen (2001) in g, mg kg⁻¹ TM Boden und in Prozent des applizierten ¹⁵N im Boden, berechnet anhand des ¹⁵N-Gehaltes des auf Lysimeter 229 applizierten Harnstoffs = 100 %.

Datum	Boden- schicht	Lysimeter 229		
		N_{ges} g kg ⁻¹ TM	N_{min} mg kg ⁻¹ TM	% ¹⁵ N
21.03.2001		0,90	86,40	9,44
03.04.2001		0,80	43,50	11,08
03.05.2001	0-10 cm	0,80	10,70	10,61
30.05.2001		0,85	3,37	11,65
11.07.2001		0,77	5,71	6,47
21.03.2001		0,84	5,92	12,56
03.04.2001		0,84	5,02	12,68
03.05.2001	10-20 cm	0,76	4,49	16,41
30.05.2001		0,87	2,88	18,95
11.07.2001		0,77	7,21	16,98
21.03.2001		0,75	3,82	7,73
03.04.2001		0,73	2,79	3,06
03.05.2001	20-30 cm	0,73	4,02	6,11
30.05.2001		0,77	1,86	3,83
11.07.2001		0,68	3,91	4,10
21.03.2001		-	-	29,73
03.04.2001		-	-	26,82
03.05.2001	Summe	-	-	33,13
30.05.2001	0-30 cm	-	-	34,43
11.07.2001		-	-	27,55

Im dritten Versuchsjahr wurden insgesamt im Ap-Horizont 21,17 % des applizierten ¹⁵N-Harnstoff gemessen (Tabelle 80). Mit 9,20 % ist der prozentuale Gehalt in der 0-10 cm Schicht am höchsten, er betrug in der 10-20 cm Schicht noch 7,10 % und in der 20-30 cm Schicht wurden noch 4,86 % des applizierten Stickstoffs gemessen. Mit den durchgeführten Bodenbearbeitungen im Jahr 2000 und 2001 wurden die Schichten 0-10 cm und 10-20 cm und zum Teil 20-30 cm gemischt. Der N_{ges}-Gehalt liegt bei ca. 0,80 g kg⁻¹ TM Boden (0-30 cm). Der N_{min}-Gehalt nimmt über den Ap-Horizont von 11,90 mg kg⁻¹ TM Boden über 9,40 (10-20 cm Schicht) auf 6,73 (20-30 cm Schicht) ab.

Tabelle 80: Kontrolle (Harnstoff): N_{ges}-, N_{min}-Gehalte im A_p-Horizont zur Weizenernte (17.07.2002) in g, mg kg⁻¹ TM Boden und in Prozent des applizierten ¹⁵N im Boden, berechnet anhand des ¹⁵N-Gehaltes des auf Lysimeter 229 applizierten Harnstoffs = 100 %.

Bodenschicht	Lysimeter 229		
	N _{ges} g kg ⁻¹ TM	N _{min} mg kg ⁻¹ TM	% ¹⁵ N
0-10 cm	0,82	11,90	9,20
10-20 cm	0,79	9,40	7,10
20-30 cm	0,77	6,73	4,86
Summe 0-30 cm			21,17

In der im Frühjahr 2003 durchgeführten Endbeprobung über das gesamte Bodenprofil (0-110 cm) wurden wieder ein N_{ges}-Gehalt von 0,67-0,71 g kg⁻¹ im Oberboden (0-30 cm) gemessen (Tabelle 81). In darunter liegenden Schichten reduzierte sich der N_{ges}-Gehalt von 0,50 in der 30-40 cm Schicht bis auf 0,05 g kg⁻¹. Der N_{min}-Gehalt betrug 6,67, 5,52 und 5,34 mg kg⁻¹ TM Boden in den obersten drei Schichten. In den tieferen Schichten reduzierte er sich und schwankte zwischen 4,60 und 1,34 mg kg⁻¹.

Insgesamt konnten 30,05 % des gedüngten Harnstoff-¹⁵N im gesamten Bodenprofil gemessen werden (Tabelle 81). Der größte Teil mit 23,43 % befand sich in der bearbeiteten Krume (0-30 cm). In den beiden folgenden Schichten 30-50 cm konnten 4,41 % des gedüngten ¹⁵N bestimmt werden, 2,21 % verteilen sich auf die tieferen Schichten >50 cm.

Tabelle 81: Kontrolle (Harnstoff): N_{ges} -, N_{min} -Gehalte des gesamten Bodenprofils (0->110 cm) zur Endbeprobung (05 und 06. März 2003) in $g, mg\ kg^{-1}$ TM Boden und in Prozent des applizierten ^{15}N im Boden, berechnet anhand des ^{15}N -Gehaltes des auf Lysimeter 229 applizierten Harnstoffs = 100 %.

Bodenschicht	Lysimeter 229			$\% \ ^{15}N$	
	$N_{ges}\ g\ kg^{-1}\ TM$	$N_{min}\ mg\ kg^{-1}\ TM$			
0-10 cm	0,67	6,67		9,38	
10-20 cm	0,71	5,52		7,94	
20-30 cm	0,68	5,34		6,12	
30-40 cm	0,50	4,24		2,70	
40-50 cm	0,25	2,05		1,71	
50-60 cm	0,23	1,57		0,44	
60-70 cm	0,22	4,60		0,31	
70-80 cm	0,19	1,56		0,61	
80-90 cm	0,16	2,04		0,42	
90-100 cm	0,09	1,48		0,24	
100-110 cm	0,05	1,34		0,10	
>110 cm	0,05	2,02		0,09	
Summe $\% \ ^{15}N$ 0-30 cm	23,43	Summe $\% \ ^{15}N$ 30->110 cm	6,62	Summe $\% \ ^{15}N$ 0->110 cm	30,05

3.1.4.2.2 Mikrobielle Aktivität im Boden

In Tabelle 82 sind die DMSO-Reduktaseraten als Maß der mikrobiellen Aktivität im Kontroll-Lysimeter dargestellt. Im ersten Versuchsjahr schwankte die DMSO-Reduktaserate von 199,3 bis ca. 498,8 $ng\ DMS\ g^{-1}\ TM\ Boden\ h^{-1}$ und im zweiten Versuchsjahr von 199,3 bis 580,2 $ng\ DMS\ g^{-1}\ TM\ Boden\ h^{-1}$.

Tabelle 82: Kontrolle (Harnstoff): Mikrobielle Aktivität der oberen 10 cm Boden nach Applikation von Harnstoff im ersten und zweiten Versuchsjahr, bestimmt mittels der Dimethylsulfoxid – Reduktionsmethode nach Alef und Kleiner (1989).

	Erste Versuchsjahr [ng DMS g ⁻¹ TM Boden h ⁻¹]					
	04.04.2000 ¹	04.05.2000	18.05.2000	08.06.2000	29.06.2000	01.08.2000
L229	385,4 s 95,5	199,3 s 7,6	408,4 s 88,1	483,2 s 23,9	447,1 s 15,3	498,8 s 24,3
	Zweite Versuchsjahr [ng DMS g ⁻¹ TM Boden]					
	21.03.2001	03.04.2001	03.05.2001	30.05.2001	11.07.2001	
L229	368,5 s 14,9	356,0 s 10,6	199,3 s 10,3	580,2 s 152,6	550,5 s 31,3	

1 = Mischprobe der oberen 30 cm; s = Standardabweichung

3.1.4.3 Pflanzen

3.1.4.3.1 Ernteerträge

Der Kornertrag des Hafers lag im Mittel mit 39,4 dt ha⁻¹ unterhalb der üblichen Erntemengen. Die Entwicklung der Pflanzenmasse zu den unterschiedlichen Beprobungsterminen ist in Tabelle 83 dargestellt.

Der Kornertrag der Wintergerste von 52,3 dt ha⁻¹ lag unterhalb der üblichen Erntemengen in der landwirtschaftlichen Praxis. Die Entwicklung der Pflanzenmasse zu den unterschiedlichen Beprobungsterminen ist in Tabelle 84 dargestellt.

Der Winterweizen erreichte einen Kornertrag von 63,76 dt ha⁻¹. Dieser Ertrag entsprach annähernd dem Ertragsniveau in der Landwirtschaftlichen Praxis. Insgesamt wurden mit der Probenahme am 17.07.2002 dem Lysimeter 1,081 kg m⁻² entspricht 108,16 dt ha⁻¹ Pflanzenmasse geerntet (Tabelle 85).

Tabelle 83: Kontrolle (Harnstoff): Trockenmasseentwicklung des Hafers bei Harnstoffdüngung.

Datum der Probenahme	Pflanzenfraktion	EC-Stadium	Lysimeter 229	
			g TM m ²	dt ha ⁻¹
03.05.2000	Grünmasse	13/14	23,28	2,3
17.05.2000	Grünmasse	30	220,34	22,0
08.06.2000	Grünmasse	45	711,28	71,1
	Rispen		114,72	11,5
	Gesamt		826,00	82,6
28.06.2000	Grünmasse	75	716,77	71,7
	Rispen		443,81	44,4
	Gesamt		1160,58	116,1
01.08.2000 Ernte	Stroh	91/92	336,36	33,6
	Spreu		51,29	5,1
	Korn		393,89	39,4
	Gesamt		781,54	78,2

Tabelle 84: Kontrolle (Harnstoff): Trockenmasseentwicklung der Wintergerste bei Harnstoffdüngung.

Datum der Probenahme	Pflanzenfraktion	EC-Stadium	Lysimeter 229	
			g TM m ²	dt ha ⁻¹
21.03.2001	Grünmasse	29	73,55	7,4
03.04.2001	Grünmasse	30/31	92,97	9,3
03.05.2001	Grünmasse	36/37	265,88	26,6
30.05.2001	Grünmasse	75	335,64	33,6
	Ähre		320,02	32,0
	Gesamt		655,66	65,6
11.07.2001	Stroh	91/92	287,52	28,8
	Spreu		62,94	6,3
	Korn		522,98	52,3
	Gesamt		873,44	87,3

Tabelle 85: Kontrolle (Harnstoff): Erntemenge der einzelnen Fraktion des Winterweizen in g Trockenmasse TM m⁻² und dt ha⁻¹ (EC 91/92; 17.07.2002).

Pflanzenfraktion	Lysimeter 229	
	g TM m ⁻²	dt ha ⁻¹
Stroh	322,60	32,26
Spreu	121,41	12,14
Korn	637,59	63,76
Gesamt	1081,60	108,16

3.1.4.3.2 Stickstoff in Pflanzen

Bereits bei der 1. Zwischenprobenahme am 03.05.2000 enthielten die Haferpflanzen 11,69 % aus der Harnstoffdüngung und enthielten bei der 2. Zwischenprobenahme am 17.05.2000 mit 53,73 % das Maximum (Tabelle 86). Im weiteren Versuchsverlauf verringerte sich der ¹⁵N-Anteil über 48,50 % (08.06.2000) und 44,67 % (28.06.2000) stetig, und beträgt bei der Ernte am 01.08.2000 noch 29,40 %, wobei 22,36 % auf die Kornfraktion entfallen. Der N-Gehalt in der Pflanzenmasse ist im Beprobungszeitraum (von 03.05.2000 bis 01.08.2000) von 7,2 % N in der Trockenmasse der Gesamtpflanze auf 0,5 % im Stroh, 0,8 % im Spreu und 1,6 % im Korn zurückgegangen.

Tabelle 86: Kontrolle (Harnstoff): N_{ges} -Gehalte und ^{15}N -Wiederfindung des Hafers bei Harnstoffdüngung.

Probenahme-termin	Pflanzenfraktion	EC-Stadium	Lysimeter 229	
			% N_{ges} in TM	Harnstoff-N ¹ [%]
03.05.00	Grünmasse	13/14	7,2	11,69
17.05.00	Grünmasse	30	4,0	53,73
08.06.00	Grünmasse	45	1,1	37,76
	Rispen		2,0	10,74
	Gesamt			48,50
28.06.00	Grünmasse	75	0,7	17,38
	Rispen		1,5	26,70
	Gesamt			44,67
01.08.00 Ernte	Stroh	91/92	0,5	5,60
	Spreu		0,8	1,44
	Korn		1,6	22,36
	Gesamt			29,40

¹ = Berechnet anhand der ^{15}N -Gehalte

In der zweiten Kultur (Wintergerste) ist der N_{ges} -Gehalt in der Pflanzenmasse im Beprobungszeitraum von 4,93 % N in der Trockenmasse (31.03.2001) auf 1,01 % im Stroh, 1,24 % im Spreu und 1,74 % im Korn bei der Ernte am 11.07.2001 zurückgegangen (Tabelle 87). Die ^{15}N -Aufnahme aus der ersten Harnstoffdüngung betrug zum Zeitpunkt der Wintergerstenernte (11.07.2001) 2,30 %. Auch hier lässt sich eine gute Vergleichbarkeit mit der ^{15}N -Aufnahme aus der 1. ADH-Düngung am 12.4.2000 ableiten.

Tabelle 87: Kontrolle (Harnstoff): N_{ges} -Gehalte der Wintergerste bei Harnstoffdüngung.

Probenahmetermin	Pflanzenfraktion	EC-Stadium	Lysimeter 229	
			% N_{ges} in TM	Harnstoff-N ¹ [%]
21.03.2001	Grünmasse	EC 29	4,93	1,25
03.04.2001	Grünmasse	EC 30/31	4,85	0,94
03.05.2001	Grünmasse	EC 36/37	1,95	0,91
30.05.2001	Grünmasse	EC 75	1,26	0,51
	Ähre		1,86	1,17
	Gesamt		-	1,68
11.07.2001	Stroh	EC 91/92	1,01	0,33
	Spreu		1,24	0,09
	Korn		1,74	1,88
	Gesamt		-	2,30

¹ = Berechnet anhand der ¹⁵N-Gehalte

Am 17.07.2002 wurde der Winterweizen im Zustand der Totreife EC 91/92 geerntet. Der N-Gehalt in % N_{ges} in der Trockenmasse betrug 0,6 in der Strohfraktion, 0,6 in der Spreufraktion und 1,8 in der Fraktion Korn (Tabelle 88). Der Anteil an N, der aus der Harnstoffdüngung 2000 zu Hafer stammt, hat sich im dritten Jahr gegenüber dem zweiten Jahr von ca. 2,30 % auf 1,41 % reduziert. Der überwiegende Anteil an ¹⁵N fand sich mit 1,18 % im Korn, der Rest von 0,22 % teilt sich mit 0,07 % ¹⁵N in der Spreu und 0,15 % ¹⁵N im Stroh auf.

Tabelle 88: Kontrolle (Harnstoff): N_{ges} -Gehalte des Winterweizens am 17.07.2002 in Stadium 91/92.

Pflanzenfraktion	Lysimeter 229	
	% N_{ges} in TM	Harnstoff-N ¹ [%]
Stroh ²	0,6	0,15
Spreu	0,6	0,07
Korn	1,8	1,18
Gesamt		1,41

¹ = Berechnet anhand der ¹⁵N-Gehalte; ² = Stroh ohne Stoppeln, Stoppelhöhe 15 cm

3.1.4.4 Stickstoffbilanz

Zur Endbeprobung wurden 30,05 % des applizierten Stickstoffs im gesamten Bodenmonolith gemessen (Abbildung 16). Im Sickerwasser wurde über drei Sickerperioden 6,01 % des ¹⁵N ausgewaschen. Mit dem Bewuchs wurden dem Lysimeter insgesamt 33,11 % des gedüngten

^{15}N entzogen. Insgesamt ergibt sich ein Bilanzverlust von 30,83 %.

Lysimeter 229

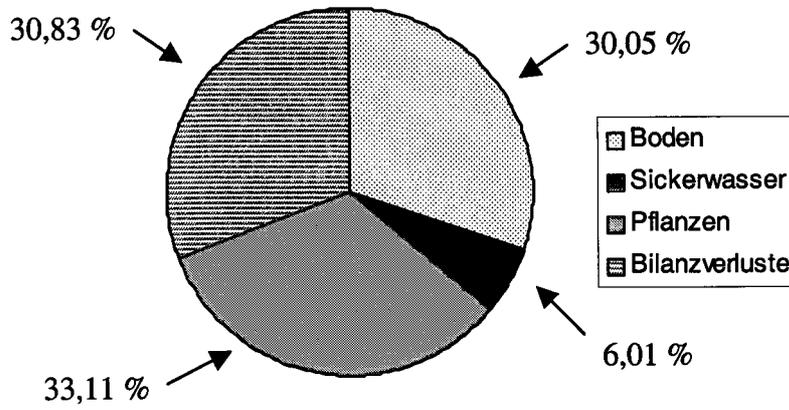


Abbildung 16:
 ^{15}N -Bilanz der
Versuchsvariante
Harnstoff.
Appliziertes ^{15}N
(12.04.2000) von
0,30 g = 100 %.

3.2 Laborstudien

3.2.1 Abbaustudien

3.2.1.1 ^{14}C -Mineralisation von EDH und ADH

In den Mikrokosmen mit autoklavierten Boden wurden nach 378 Tage ca. 1 % des applizierten Radiokohlenstoffs sowohl in der ADH als auch in der EDH Variante zu $^{14}\text{CO}_2$ mineralisiert (Abbildung 17). Es kann davon ausgegangen werden das beide Langzeitdünger unter den sterilen Versuchsbedingungen nicht mineralisieren.

In dem nicht sterilen Boden wurde Acetyldiharnstoff bis zum 21. Tag nach der Applikation nur geringfügig mineralisiert. Der überwiegende Abbau zu $^{14}\text{CO}_2$ fand in der Zeit zwischen dem 28. und 50. Tag statt. Der Abbau von Ethylendiharnstoff bis hin zum CO_2 setzte etwas später ein als Acetyldiharnstoff (Abbildung 17) und erreichte nur ca. 50 % des eingesetzten ^{14}C im Vergleich zu ca. 70 % bei [^{14}C]ADH.

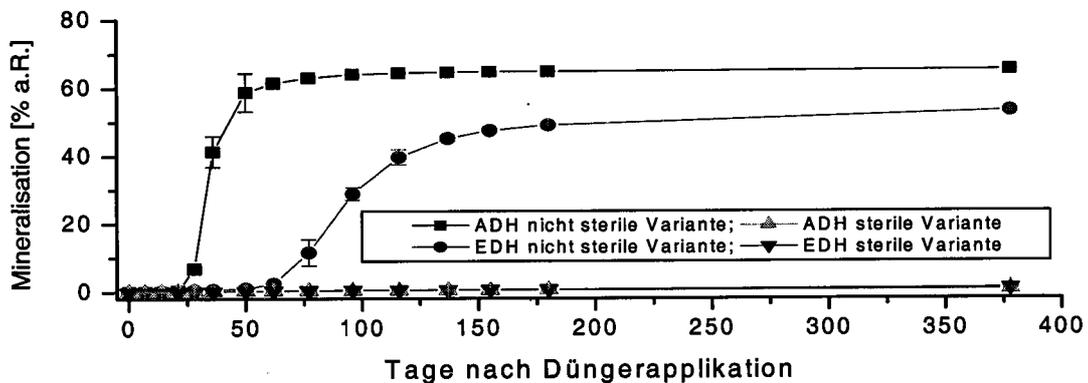


Abbildung 17: Akkumulierte $^{14}\text{CO}_2$ -Mineralisation von ^{14}C -markiertem Ethylendiharnstoff und Acetyldiharnstoff in den Mikrokosmen unter sterilen und nicht sterilen Bedingungen: Mittelwerte aus 4 Parallelansätzen; applizierte Radioaktivität = 100 %.

Durch Veraschen von Boden aus der Endbeprobung wurden beim ADH in der sterilen Variante ca. 90 % der applizierten ^{14}C -Aktivität ermittelt und in der nicht sterilen Variante ca. 20 %. Somit konnten mehr als 90 % der eingesetzten Radioaktivität in den sterilen und mehr als 85 % in den nicht sterilen Varianten des ADH wiedergefunden werden. Beim EDH konnten ca. 30 % der applizierten ^{14}C -Aktivität im Boden in der nicht sterilen Variante und in

der sterilen ca. 95 % im Boden gemessen werden. Ähnlich wie beim ADH konnten somit ca. 85 % der applizierten Radioaktivität in der nicht sterilen und mehr als 95 % in der sterilen Variante wieder gefunden werden.

3.2.1.2 N-Mineralisation von Acetyldiharnstoff im Vergleich zu Methylenharnstoff, Kalkammonsalpeter und Harnstoff

Die N-Mineralisation des Acetyldiharnstoffs im Vergleich zu Methylenharnstoff, Kalkammonsalpeter und Harnstoff zu NH_4^+ und NO_3^- bei 40 % und 60 % Wk_{max} ist in Abbildung 18 dargestellt. Die Mineralisation des Acetyldiharnstoff bei 40 % Wk_{max} war im Vergleich zu 60 % Wk_{max} schneller.

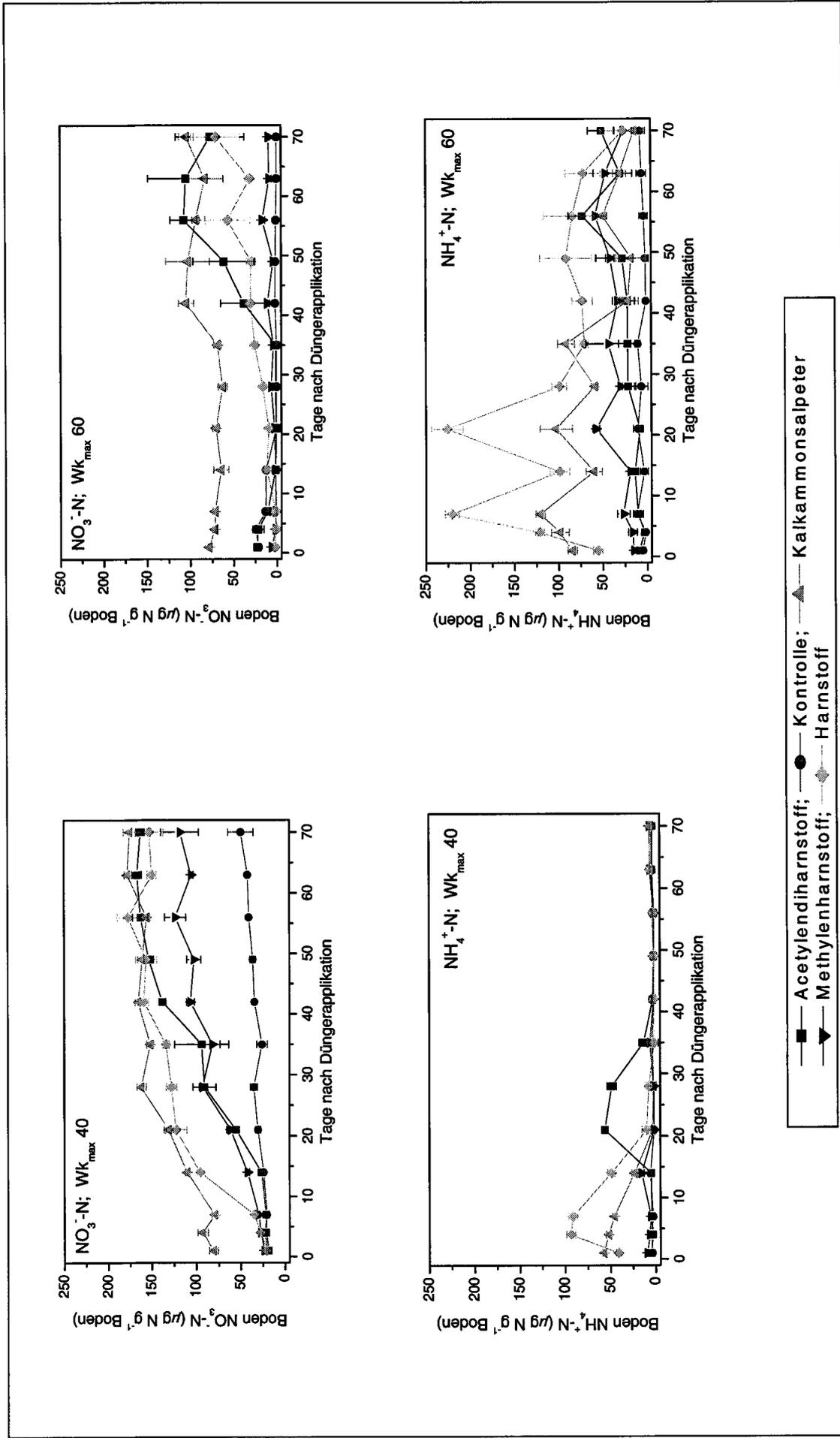


Abbildung 18: Veränderung des Ammonium- und Nitratgehaltes im Boden nach Düngermittelapplikation untersucht in Mikrokosmen.

3.2.1.2.1 Lachgasemission nach Düngerapplikation

Die Variationen der Lachgasemissionsrate über 78 Tage nach Applikation der verschiedenen N-Varianten wurden unter standardisierten Bedingungen untersucht. Die Emission aus der Kontrolle blieb über den gesamten Versuchszeitraum niedrig (Abbildung 19). Im Vergleich zur Kontrolle hatten alle vier N-Varianten eine höhere Lachgasemissionsrate. Beim Kalkammonsalpeter war die Emissionsrate nach dem 1., 3., und 7. Probenahmetag am höchsten und lag zwischen 172 und 262 $\mu\text{g N}_2\text{O-N kg}^{-1}$ TM Boden und verringerte sich dann auf ein konstantes Niveau von ca. 17 bis 65 $\mu\text{g N}_2\text{O-N kg}^{-1}$ TM Boden bis zum Versuchsende (Abbildung 20).

Beim Harnstoff konnte in den ersten Versuchstagen (1, 3, 7) keine erhöhte Emission im Vergleich zur Kontrolle festgestellt werden. Ab dem 14. Tag erhöhte sich die Emissionsrate und schwankte zwischen ca. 44 und 133 $\mu\text{g N}_2\text{O-N kg}^{-1}$ TM Boden.

Im Fall von ADH konnte eine Erhöhung der Lachgasemission erst ab dem 21. Tag festgestellt werden. Diese späte Emission kann mit der verzögerten Mineralisation zu NH_4^+ und NO_3^- erklärt werden (Abbildung 19). Die Emissionsrate blieb bis zur nachfolgenden Beprobung (Tag 28) auf dem gleichen Niveau (67-78 $\mu\text{g N}_2\text{O-N kg}^{-1}$ TM Boden), reduzierte sich bis zum 35. Tag auf ca. 23 $\mu\text{g N}_2\text{O-N kg}^{-1}$ TM Boden und schwankte bis zum Versuchsende zwischen ca. 7 und 32 $\mu\text{g N}_2\text{O-N kg}^{-1}$ TM Boden.

Bei Methylenharnstoff fand eine Erhöhung der Lachgasemission am 15. Tag auf 49 $\mu\text{g N}_2\text{O-N kg}^{-1}$ TM Boden statt. Bis zum Versuchsende schwankte die Emissionsrate zwischen 11 und 52 $\mu\text{g N}_2\text{O-N kg}^{-1}$ TM Boden (Abbildung 19).

Die kumulierten Lachgasemissionen nach Düngung zeigen bei allen vier Düngern einen unterschiedlichen Verlauf über den Versuchszeitraum (Abbildung 20). Die kumulierten Emissionen lagen bei Kalkammonsalpeter und Harnstoff nach 78 Tagen mit ca. 5603 und 6305 $\mu\text{g N}_2\text{O-N kg}^{-1}$ Boden fast gleich hoch. Allerdings war die Zunahme beim Kalkammonsalpeter bis zum 7. d am höchsten und verringerte sich dann stark. Beim Harnstoff war die Lachgasemission bis zum 7. Tag gering und erhöhte sich dann ab dem 14. Tag. Die Zunahme blieb dann bis zum Versuchsende konstant. Bei Methylenharnstoff und Acetylendiharnstoff wurde weniger Lachgas über den Versuchszeitraum gebildet. Die emittierte Lachgasmenge betrug nach 78 Tagen 2414 für MEH und 2091 $\mu\text{g N}_2\text{O-N kg}^{-1}$ Boden für ADH.

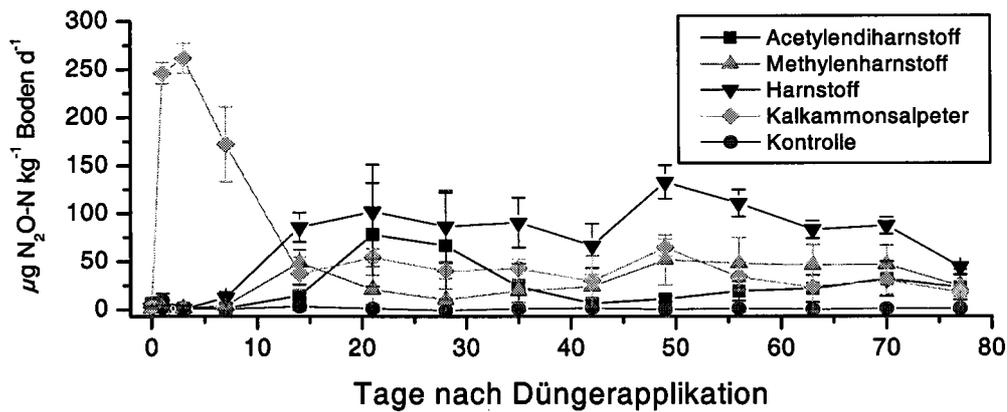


Abbildung 19: Rate der Lachgasemissionen im Anschluss einer Stickstoffdüngung über 77 Tage untersucht in Mikrokosmen.

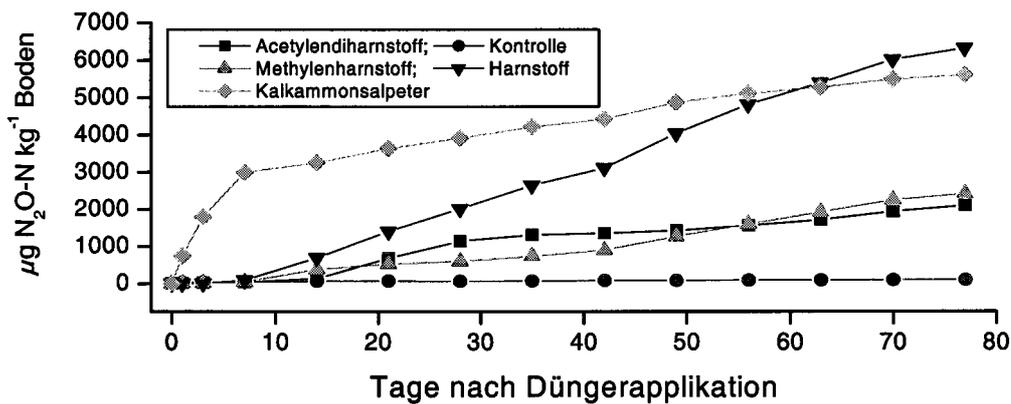


Abbildung 20: Kumulierte N_2O Emissionen über die 77 Tage der Inkubation.

3.2.2 Sorptionsversuche

Unter der Annahme eines linearen Verteilungskoeffizienten Boden/Wasser errechnete sich der K_d -Wert aus dem arithmetischen Mittel der K_d -Werte der geprüften Konzentrationsstufen. Die K_d -Werte der vier geprüften Konzentrationsstufen lagen zwischen 0,98 und 1,74 (Tabelle 89). Das arithmetische Mittel lag bei 1,40. Der K_{oc} -Wert wurde von 101,32 bis 180,36 in den vier gewählten Konzentrationsstufen unter der Berücksichtigung des C_{org} -Gehaltes von 0,97 % errechnet. Im Mittel lag der K_{oc} -Wert bei 145,46.

Tabelle 89: K_d -Wert [mL g^{-1}] und K_{oc} -Wert [mL g^{-1}] für Ethylendiharnstoff in Böden, berechnet aus Mittelwerten von vier Konzentrationsstufen (Mittelwerte aus vier Wiederholungen).

Konzentration [mg L^{-1}]	450,00	45,09	4,46	0,45	MW	s
K_d -Wert	0,98	1,52	1,74	1,38	1,40	0,32
K_{oc} -Wert	101,32	157,17	180,36	142,98	145,46	33,21

MW = Mittelwert; s = Standardabweichung; C_{org} -Gehalt = 0,97 % bei der K_{oc} -Wert Berechnung

Hock (1995) führt als wesentliche Eigenschaften von Substanzen zur Abschätzung der Verlagerung zum einen die Wasserlöslichkeit, die Adsorptionskonstante (K_{oc}) und den Adsorptionskoeffizient (K_d) und den DT-50 Wert im Boden an. Diese Kriterien sind für den EDH alle erfüllt (Tabelle 90).

Tabelle 90: Eigenschaften von Pflanzenschutz-Wirkstoffen im Vergleich zu EDH, bei denen Einträge in das Grundwasser nicht auszuschließen sind.

Eigenschaft	Kriterium nach Hock (1995b)	EDH
Wasserlöslichkeit	$> 30 \text{ mg L}^{-1}$	$72,5 \text{ g L}^{-1}$ (bei 20°C) ¹⁾
Adsorptionskonstante (K_{oc})	< 500	146
Adsorptionskoeffizient (K_d)	< 10	1,4

¹⁾ BASF Aktiengesellschaft (2002))

Wenn sich die Sorption mit Hilfe der FREUNDLICH-Isotherme über den geprüften Konzentrationsbereich beschreiben lässt, so lässt sich eine Gerade an die logarithmierten Ergebnisse der Sorptionsversuche anpassen (Abbildung 21). Für die geprüfte Variante ist diese Annahme im untersuchten Konzentrationsbereich und mit der Annahme eine Äquilibrium nach 24 h statistisch absicherbar. Die jeweiligen K_F -Werte ergeben sich aus der delogarithmierten Steigung der Regressionsgeraden. Der Exponent $1/n$ ist direkt aus der Regressionsgerade abzulesen. Ist dieser Exponent gleich 1, so beschreibt die FREUNDLICH-Isotherme ebenfalls eine Gerade (Tabelle 91).

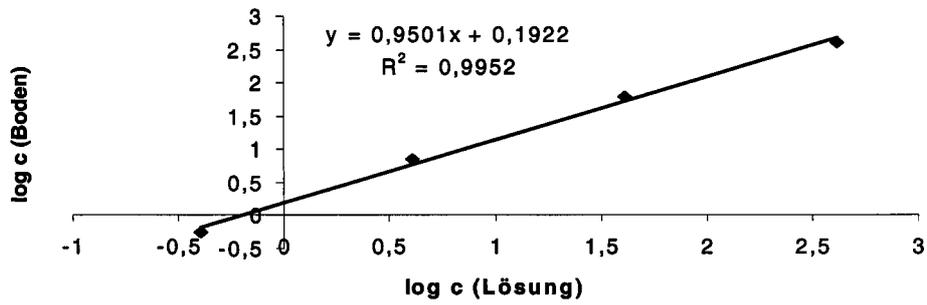


Abbildung 21: Logarithmische Darstellung zur Bestimmung der FREUNDLICH-Koeffizienten des Ethylendiharnstoffs.

Tabelle 91: Parameter der FREUNDLICH-Isotherme. Berechnet mit der linearen Regression der logarithmierten Sorptionswerte von vier Konzentrationsstufen (Vier Wiederholungen je Konzentrationsstufe).

K_F -Wert	$1/n$	R^2	lineare Regression
1,557	0,95	0,9952	$y = 0,9501x + 0,1922$

4. Diskussion

Bei der nun folgenden Diskussion werden die Ergebnisse der Parallel-Lysimeter, die Ergebnisse der einzelnen Studien und Laborstudien untereinander hinsichtlich ihrer Übereinstimmung und Aussagekraft verglichen und diskutiert. Im weiteren wird das Kontroll-Lysimeter herangezogen, um Stickstoffergebnisse aus den Langzeitdünger-Untersuchungen zu bewerten.

Applikation von EDH, ADH und Harnstoff (Kontrolle)

Die Harnstoffderivate Acetylendiharnstoff (ADH) und Ethylendiharnstoff (EDH) wurden mit einer Aufwandmenge von ca. $7,5 \text{ g N m}^{-2}$ am 12. April 2000 auf je zwei Lysimeter ausgebracht. Zusätzlich wurden ca. $2,5 \text{ g N m}^{-2}$ als Harnstoff appliziert, um die anfängliche Stickstoffversorgung des Hafers sicherzustellen. Als Kontrolle diente ein Lysimeter, das mit ca. 10 g N m^{-2} Harnstoff gedüngt wurde. Aufgrund der in Rechnung gestellten Applikationsverluste wurden im Fall von EDH und ADH mit $10,22/10,22 \text{ g N m}^{-2}$ (L218/219) und $10,88/10,61 \text{ g N m}^{-2}$ (L226/227) etwas mehr als die geplanten 10 g N m^{-2} appliziert. Die auf das Kontroll-Lysimeter tatsächlich ausgebrachte Menge Harnstoff entsprach $9,95 \text{ g N m}^{-2}$. Die EDH Studie wurde im Mai 2001 abgebrochen und endbeprobt. Nur im Falle von ADH und Harnstoff wurde zur zweiten Kultur Wintergerste wiederholt appliziert. Zu Wintergerste sollten 16 g N m^{-2} appliziert werden. Tatsächlich wurden $16,54/16,55 \text{ g N m}^{-2}$ (ADH, L226/227) und $15,92 \text{ g N m}^{-2}$ (Kontrolle Harnstoff, L229) gedüngt. Wie zur ersten Applikation wurde ca. $\frac{1}{4}$ des Dünger-N in der ADH-Studie als Harnstoff gedüngt. Die dritte Kultur Winterweizen wurde vollständig mit Harnstoff in zwei Gaben mit 10 g N m^{-2} und 6 g N m^{-2} gedüngt (vgl. Abschnitt 2.1.6).

In der ersten Applikation (12.04.2000) wurde das EDH für das Lysimeter 218 mit $0,83 \%$ ^{15}N angereichert, bezogen auf die applizierte EDH-N-Gesamtmenge. Eine geplante Anreicherung auf ca. 3% konnte aufgrund zu geringer ^{15}N markierter Prüfsubstanz (EDH-2) nicht erreicht werden. Bei der Erstapplikation (12.04.2000) von ADH wurde eine Anreicherung von $3,18 \%$ ^{15}N markierter Prüfsubstanz (ADH-2) auf Lysimeter 226 und bei der Zweitapplikation (01.03.2001) von $3,25 \%$ auf Lysimeter 227, bezogen auf die N-Gesamtmenge des ADH appliziert. Die Kontrolle (L229) war mit $3,12 \%$ ^{15}N im Harnstoff zur Erstapplikation (12.04.2000) angereichert (vgl. Abschnitt 2.1.6).

Zur Erstapplikation wurden EDH und Harnstoff als Lösung mit kleinen Tropfen unter Verwendung einer Kolbenhubpipette auf die Lysimetern ausgebracht. Das ADH mit deutlich geringerer Wasserlöslichkeit wurde als Pulver homogen auf die Fläche appliziert. Die

unterschiedlichen Applikationsmethoden zwischen ADH, EDH und Harnstoff könnten einen Einfluss auf das Verhalten im Boden gehabt haben. Allerdings kann bei EDH und Harnstoff davon ausgegangen werden, dass sie sich durch die Bodenfeuchte bzw. durch die Beregnung mit insgesamt 5 mm gelöst hätten, falls sie als Pulver appliziert worden wären. Es ist bekannt, dass bei Düngern die Granulatgröße einen erheblichen Einfluss auf ihre Wirkungsgeschwindigkeit hat (**Price, 2001**). Mit Zunahme der Granulatgröße nimmt in der Regel die Wirkungsgeschwindigkeit ab. Durch die gewählte Applikationsweise (fein gemahlen) wurde die Wirkungsgeschwindigkeit der eingesetzten Langzeitdünger möglicherweise beschleunigt im Vergleich zu einer Düngung in Granulatform. Für den Langzeitdünger IBDU (Isodur®) ist dies bei **Trenkel (1997)** beschrieben.

Verlagerungsverhalten und Austrag mit dem Sickerwasser

Das Verlagerungsverhalten von Agrochemikalien wird in erheblichem Maße durch Bodeneigenschaften wie Körnung, Humusgehalt, pH-Wert und Wasserbindungsvermögen beeinflusst (**Brümmer et al., 1994**). Neben den Bodeneigenschaften sind die Klima- und Witterungsbedingungen und der damit verbundene Wasserhaushalt des Bodens für die Verlagerung von Agrochemikalien von großer Bedeutung (**Aderhold und Nordmeyer, 1994**). Einen wesentlichen Einfluss auf die Verlagerung haben die physikochemischen Eigenschaften der Substanz in Verbindung mit ihrer biologischen Abbaubarkeit (**Domsch, 1992; Kästner et al., 1993**).

Bei der EDH-Studie wurden vom 11.04.2000 bis 08.05.2001 409,7 L Sickerwasser im Mittel beider Parallel-Lysimeter gemessen. Dies entspricht 44 % des Niederschlags und der Zusatzberegnung im selben Zeitraum. Während der drei Versuchsjahre der ADH-Studie fielen in der Zeit von 11.04.2000 – 05.03.2003 im Mittel beider Parallel-Lysimeter 1114,3 L Sickerwasser an, entsprechend 46 % des Niederschlags und der Zusatzberegnung. Für die Kontrolle (Harnstoff) wurden im selben Zeitraum 1073,0 L Sickerwasser, entspricht 44 % des Niederschlags und der Zusatzberegnung, ermittelt (vgl. Kapitel 4.1.2.1, 4.1.3.1 und 4.1.4.1).

Der Einfluss des Bewuchses auf das Perkolatvolumen wird bei der Betrachtung des 1. Versuchsjahres besonders deutlich. In der Versuchsvariante EDH tritt das Sickerwasser im Spätsommer in etwa einen Monat früher auf als in der ADH- und Harnstoffvariante. Dies ist auf den insgesamt geringeren Pflanzenaufwuchs zurückzuführen. Durch die geringere Pflanzenmasse war die Transpiration verringert und wirkte sich auf den Zeitpunkt des Austretens und auf die gesamte Menge an Perkolat aus.

Der Radioaktivitätsaustrag war bis zum 08.05.2001 bei der EDH-Variante mit 3,40 %/ 2,56 % der applizierten Radioaktivität (L218/L219) deutlich höher als bei den ADH-Lysimetern mit 0,07 %/0,09 % (L226/L227). Bis zum Versuchsende wurden insgesamt in der ADH-Studie 0,17 %/0,20 % der applizierten Radioaktivität ausgewaschen. Diese Radioaktivität wurde durch Ansäuern mit HCl in flüchtige ($^{14}\text{CO}_2$ bzw. gelöstes $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$) und nicht flüchtige Bestandteile unterschieden. Der Anteil an $^{14}\text{CO}_2$ (gewichtetes Mittel) an der insgesamt im Sickerwasser gemessenen Radioaktivität betrug bei EDH 22,58 %/25,04 % in den Lysimetern 218/219 und bei ADH 6,93 %/8,66 % in den Lysimetern 226/227. Der $^{14}\text{CO}_2$ -Anteil war besonders hoch in Monaten mit höheren Temperaturen mit folglich höherer mikrobieller Aktivität. Dies belegt, dass die Substanzen zu einem erheblichen Teil im Boden mineralisiert wurden (vgl. Kapitel 3.1.2.1.2 und 3.1.3.1.2).

Insgesamt wurden in der EDH Variante 1,345/0,897 mg L⁻¹ (L218/L219) EDH Äquivalent nicht flüchtig ausgewaschen. Der EDH-Gehalt war im Lysimeter 218 bei den Sickerwassernahmen am 01.02.2001 mit 2,876 mg L⁻¹ am höchsten. Im Vergleich hierzu war der Gehalt an Wirkstoffäquivalent nicht flüchtig in den ADH Lysimetern deutlich niedriger. Innerhalb der drei Sickerperioden wurden 0,064/0,067 mg L⁻¹ ADH Äquivalent nicht flüchtig ausgewaschen. Der höchste Wirkstoffäquivalent-Gehalt wurde in der Probenahme am 12.03.2002 im Lysimeter 227 mit 0,101 mg L⁻¹ gemessen (vgl. Kapitel 3.1.2.1.2 und 3.1.3.1.2). Der Gehalt an ADH wurde im Sickerwasser nicht bestimmt und deshalb kann keine eindeutige Aussage über den Gehalt an ADH im Sickerwasser gemacht werden. Es kann aber vermutet werden, dass ein Grossteil der Radioaktivität sich auf Abbauprodukte oder Fragmente des C-Gerüsts basieren.

Der Austrag an Dünger-N lag bei ADH mit 7,12 %/8,45 % (L226/L227) in der gleichen Größenordnung wie beim Harnstoff mit 6,01 % gemessen über drei Sickerperioden (2000/2001 – 2002/2003) beziehungsweise im L227 über zwei Sickerperioden (2001/2002 und 2002/2003; Abbildung 22). Der höhere Austrag im Lysimeter 227 lässt sich mit dem geringeren Ertragsniveau der Wintergerste (2001) im Vergleich zum Hafer (2000) erklären. Im Vergleich zur Harnstoff- und ADH-Variante ist der Austrag an Dünger-N beim EDH mit 61,49 % in nur einer Sickerperiode (2000/2001) sehr hoch. Ein Grund dafür ist, dass die Pflanzen den im EDH gebundenen Stickstoff nur relativ gering aufgenommen und genutzt haben und somit ein großer Teil im Boden verblieben ist, der dann im Herbst und Winter, überwiegend nach Umsetzung und Nitrifizierung verlagert wurde. Dies zeigt der Unterschied zwischen der ^{14}C -Wiederfindung von ca. 3 % und der ^{15}N -Wiederfindung von ca. 60 %, die im Sickerwasser des Lysimeters 218 gemessen wurden. Dies deutet darauf hin, dass EDH auf

seinem Weg bis zum Sickerwasser mineralisiert und somit der Stickstoff zu spät pflanzenverfügbar wurde (vgl. Abschnitte 3.1.2.1.2, 3.1.3.1.2 und 3.1.4.1.2).

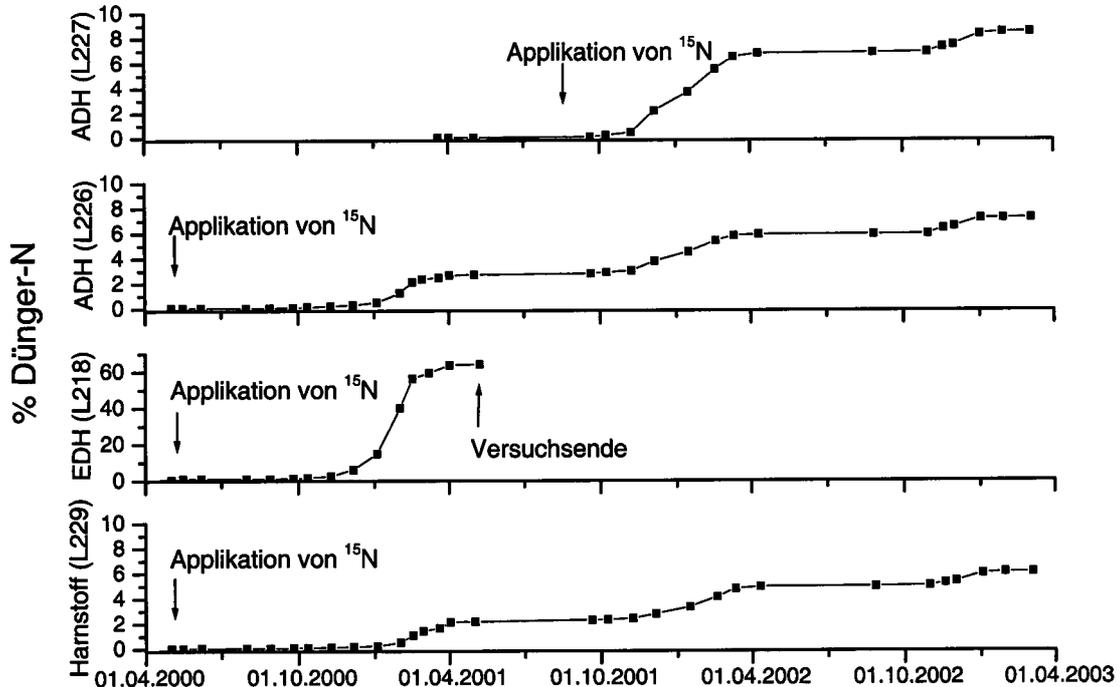


Abbildung 22: Kumulierte Stickstoffauswaschung aus den drei verschiedenen Düngervarianten ADH, EDH und Harnstoff, berechnet an Hand der ¹⁵N-Markierung. Unterschiedliche Skalierung bei EDH.

Verhalten von EDH, ADH und Harnstoff (Kontrolle) im Boden

Die Bodenproben wurden auf ¹⁴C-Aktivität, N_{ges}- , N_{min}- und ¹⁵N-Gehalt in den oberen 30 cm , unterteilt in 10 cm-Schichten, untersucht. Ferner wurde in den ersten beiden Versuchsjahren die mikrobielle Aktivität in der 0-10 cm Schicht bestimmt.

Bedingt durch die Art der Applikation und der Probennahme von nur 3 Einstichen zu den ersten 4 Beprobungsterminen kann nur mit einem gewissen Fehler auf die gesamte Lysimeterfläche von 1 m² geschlossen werden. Trotzdem lassen sich aus den Ergebnissen der Boden- und Pflanzenuntersuchungen Rückschlüsse auf das Verhalten der beiden Langzeitdünger ADH und EDH und ziehen. Von einer Beprobung mit deutlich mehr Einstichen wurde abgesehen, da sonst der Krumbereich des Bodenmonolithen zu sehr gestört worden wäre.

Bei der EDH-Studie wurden bereits zum ersten Beprobungstermin am 03.05.2000 16,79 %

der auf die Bodenoberfläche applizierten Radioaktivität im Durchschnitt der beiden Lysimeter (218/219) in der 10-20 cm Schicht wiedergefunden. Die ^{14}C -Aktivität erreichte in dieser Schicht ihr Maximum von 81,47 % bis zum 3. Beprobungstermin am 08.06.2000. In der 0-10 cm-Schicht befand sich zu diesem Zeitpunkt noch 14,21 %, die bis zum 01.08.2000 (Haferernte) auf 7,08 % abnahmen. In der 20-30 cm Schicht wurde das Maximum der ^{14}C -Aktivität mit 62,45 % am 28.06.2000 (4. Beprobung) erreicht, um dann bis zur Endbeprobung am 01.08.2000 auf 3,08 % abzusinken. Vom 4. bis zum 5. Beprobungstermin nahm der Gehalt an Radioaktivität in den beiden anderen Bodenschichten ebenfalls deutlich ab (vgl. Abschnitt 3.1.3.2.1). Dies belegt, dass das auf die Oberfläche applizierte EDH und seine Abbauprodukte im Krümmenbereich und schließlich wohl auch aus dem A_p -Horizont in die tiefer liegenden Bodenschichten verlagert wurden. Inwieweit zwischen dem 4. und 5. Beprobungstermin die Mineralisierung von Bedeutung war, kann nicht gesagt werden, da zu diesem Zeitpunkt keine Proben aus den Bodenschichten unterhalb des A_p -Horizontes entnommen wurden und somit keine Aussage zur Gesamtbilanz der Radioaktivität zu diesem Zeitpunkt gemacht werden konnte.

Die Endbeprobung im Mai 2001 zeigte, dass ein erheblicher Anteil an Aktivität sich im Unterboden (> 30 cm) befand. Vor allem in den Schichten 90-100 cm und 100 bis 110 cm wurden jeweils über zwei Prozent der applizierten Radioaktivität in beiden Lysimetern wiedergefunden. Im Oberboden (< 30 cm) wurden 12 % der applizierten Radioaktivität gemessen. In der Schicht 30 bis 90 cm konnten insgesamt 5 % der applizierten Radioaktivität gemessen werden. Zusammen mit den Ergebnissen aus den Sickerwässern kann davon ausgegangen werden, dass EDH und seine Abbauprodukte mit der Bodenlösung über das Bodenprofil verlagert wurden. Die hohe $^{14}\text{CO}_2$ -Gehalte im Sickerwasser zeigen, dass EDH während des Verlagerungsprozesses zum Teil auch mineralisiert wurde.

Die ^{15}N -Gehalte in den Bodenschichten der EDH-Studie deckten sich mit kleinen Abweichungen mit den ^{14}C -Ergebnissen. Dies lässt vermuten, dass EDH als intakte Substanz verlagert wird. Eine eindeutige Aussage kann hierüber jedoch nicht ohne eine Extraktion und Bestimmung von EDH und Metaboliten erfolgen (vgl. Abschnitt 3.1.3.2.2).

Der in der Detailstudie ermittelten K_d -Wert von 1,4 und der K_{oc} -Wert von 145 zeigen auf, dass das EDH nur schwach am Boden sorbiert wird (vgl. Abschnitt 3.2.2; Hock et al., 1995). Dies bedeutet, dass es in der Bodenlösung vorliegt und mit der Wasserbewegung transportiert werden kann. In Verbindung mit der guten Wasserlöslichkeit von $72,5 \text{ g L}^{-1}$ und einem relativ langsamen Abbau (vgl. Abschnitt 3.2.1) würde nach der Abschätzung von Hock et al. (1995)

EDH eine gut verlagerbare Substanz sein. Einträge von EDH in das Grundwasser könnten somit nicht ausgeschlossen werden. Diese Einschätzung wird durch die Ergebnisse der Sickerwasseruntersuchungen und durch die Tiefenverlagerung im Boden bekräftigt.

Bei der ADH-Studie ist die wiedergefundene ^{14}C -Aktivität in der 0-10 cm Bodenschicht im Durchschnitt der beiden Lysimeter (226/227) vom 1. Beprobungstermin (04.05.2000) von 77,67 % bis zum 2. Beprobungstermin (18.05.2000) auf 22,55 % der applizierten ^{14}C -Aktivität deutlich zurückgegangen. Der größte Anteil an wiedergefundener ^{14}C -Aktivität befand sich zu allen Probestermen in der 0-10 cm Schicht. In der darauf folgenden Bodenschicht 10-20 cm ist die detektierte ^{14}C -Aktivität nicht über 3,67 % der applizierten Radioaktivität angestiegen und in der 20-30 cm Schicht betrug sie im Maximum nur 1,61 % (vgl. Abschnitt 3.1.2.2.1). Aus diesen Ergebnissen ist abzuleiten, dass in Folge von Mineralisierungsprozessen das ADH abgebaut und mineralisiert wurde und nur ein geringer vertikaler Transport von ^{14}C -ADH oder ^{14}C -markierten Metaboliten stattgefunden hat.

Wie im ersten Versuchsjahr (Hafer) wurden nach der Wiederholungssapplikation am 01.03.2001 zu Wintergerste bei der ADH-Studie und der Kontrolle (Harnstoff) zu insgesamt 5 Terminen Bodenproben in den Schichten 0-10 cm, 10-20 cm und 20-30 cm entnommen. ADH zeigte im 2. Versuchsjahr ein ähnliches Verhalten wie zur ersten Applikation zu Hafer. Eine signifikante Reduktion der ^{14}C -Wiederfindung in der 0-10 cm Bodenschicht von 37,35 % auf 23,75 % der applizierten ^{14}C -Aktivität im Mittel der beiden Parallel-Lysimeter trat bereits 9 Wochen nach Applikation ein. Dies ist nicht auf eine Verlagerung in tiefere Bodenschichten zurückzuführen, wie die ^{14}C -Gehalte in den Bodenschichten 10-20 cm und 20-30 cm während des Versuchsverlaufs belegen. Offensichtlich fand eine Mineralisation zu $^{14}\text{CO}_2$ unter gleichzeitiger N-Freisetzung in eine pflanzenverfügbare Form statt, was durch die ^{15}N -Werte im Pflanzenbestand bestätigt wurde (vgl. Abschnitt 3.1.2.2.1). Auch die ^{14}C -Gehalte in der Versuchs- und Umgebungspflanzen sind ein Hinweis auf die Mineralisierung.

Bei der Bodenprobenahme zur Winterweizenernte (17.07.2002) konnten im Oberboden (0-30 cm) noch 5,86 % / 6,62 % der applizierten Radioaktivität gemessen werden. Die Radioaktivität in der 0-10 und 20-30 cm Schicht war mit ca. 3 % je Schicht höher als in der 20-30 cm Schicht mit < 1 % (vgl. Abschnitt 3.1.2.2.1). Mit der wendenden Bodenbearbeitung wurde der im Boden verbliebene Radiokohlenstoff in die oberen beiden Schichten und zum Teil in die 20-30 cm Schicht der Lysimeterkrume eingearbeitet.

Die Endbeprobung am 05. und 06.03.2003 über das gesamte Bodenprofil zeigte, dass die Radioaktivität sich überwiegend im Oberboden befand und unterhalb von 70 cm keine

Radioaktivität nachgewiesen werden konnte.

Es ist anzunehmen, dass ADH zunächst eine gewisse Zeit benötigt, in Lösung zu gehen. Danach könnte eine Sorption des ADH oder seiner Metaboliten an die Bodenmatrix für die geringe Tiefenverlagerung verantwortlich sein. Unter Sorption versteht man Prozesse der Adsorption und Desorption, d.h. Ereignisse, bei denen sich ein Molekül in einem dynamischen Gleichgewicht zwischen der Bodenmatrix, dem Bodenwasser und der Bodenluft befindet (Hock et al., 1995). Diese Prozesse bestimmen einerseits eine Tiefenverlagerung oder Festlegung des Moleküls im Boden und andererseits die Bioverfügbarkeit und dadurch in der Regel den Ab- oder Umbau des Moleküls. Die Bindungsart an die Bodenmatrix adsorbierter organischer Moleküle kann sehr vielfältig sein. Es können z.B. van der Waals-Kräfte, H-Brückenbindungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und stärkere Bindungen auftreten (Hock et al., 1995).

In ^{14}C -Abbauversuchen, wurden bei einer konstanten Temperatur von 20 °C und einer konstanten Bodenfeuchte von 40 % der maximalen Wasserkapazität der Abbau von ADH und EDH in fertile Boden (Ap-Horizont des Lysimeterbodens) untersucht. Diese Untersuchungen zeigten, dass EDH langsamer als das ADH mineralisiert wird. Da es im Lysimeterversuch im Frühjahr deutlich kühler war als 20 °C, kann davon ausgegangen werden, dass bei einem mikrobiologischen Abbau der Mineralisationsprozess langsamer war. Allerdings zeigen Untersuchungen von Führ und Mittelstaedt (1979) mit drei Herbiziden unter wechselnder und teilweise der Realität nachgestellten Bodentemperaturen aus Frühling und Sommer Abbauraten, die bis zu dreimal höher waren als unter konstanten 20-22 °C Temperaturbedingungen bei gleicher oder etwas geringerer Energiezufuhr. Bei Bodentemperaturen um 0 °C und 10 °C allerdings, fanden sie nur geringe Auswirkungen der Temperaturschwankungen wie auch einen deutlichen geringeren Abbau der untersuchten Herbizide als bei konstant 20 °C.

Die ^{15}N -Wiederfindung aus der ADH-Applikation hat sich in der 0-30 cm Bodenschicht von 117,22 % bei der 1. Probenahme (04.05.2000) bis auf 23,93 % zur Haferernte (01.08.2000) kontinuierlich reduziert. Besonders nach dem zweiten Beprobungstermin (18.05.2000) fand eine starke ADH-N Abnahme von 114,60 % auf 53,35 % statt (vgl. Abschnitt 3.1.2.2.2). Es ist anzunehmen, dass durch die ADH-Mineralisation NH_4^+ und NO_3^- entstanden sind, die dann, wie die Pflanzenwerte belegen, zum erheblichen Teil vom Hafer aufgenommen wurden. Im darauf folgenden Jahr, in dem im Lysimeter 226 keine erneute ^{15}N -Applikation stattfand, blieb die ^{15}N -Wiederfindung über den gesamten Beprobungszeitraum in allen drei beprobten

Schichten relativ konstant bei 21 % – 30 %. Dies zeigt, dass dieser verbliebene ^{15}N -Anteil in den stabilen N-Pool des Bodens integriert wurde. Auch bei **Powlson et al. (1992)** verblieben 22.2 %-31.7 % des gedüngten Stickstoffs im Oberboden (0-23 cm) nach der Winterweizenernte. Der auf Lysimeter 227 im 2. Jahr gedüngte ADH- ^{15}N verhielt sich vergleichbar wie bei der 1. Applikation auf Lysimeter 226 ein Jahr zuvor. Zur Gerstenernte wurden noch 27 % des applizierten ^{15}N -Stickstoffs gemessen (vgl. Abschnitt 3.2.2).

Zum Zeitpunkt der Winterweizenernte wurden 18 % ADH-N (L226) aus der Düngung im Jahr 2000 und 24 % ADH-N (L227) aus der Düngung im Jahr 2001 im Oberboden gemessen. Ein großer Anteil von ca. 18 % / 24 % ADH-N (L226/L227) lag im stabilisiertem N-Pool vor. Dies zeigt, dass nach der Wintergerstenernte der ^{15}N -Stickstoff weiter durch Mineralisation und Verlagerung/Verflüchtigung reduziert wurde. Die Ergebnisse zur Endbeprobung ca. 9 Monate nach der Winterweizenernte bestätigen diese Annahme. Im Oberboden betrug der ^{15}N -Anteil im Lysimeter 226 ca. 19 % und im Lysimeter 227 21,55 %. Im Unterboden wurden noch 4,80 % / 3,94 % (L226/L227) des applizierten Stickstoffs gefunden (vgl. Abschnitt 3.1.2.2.2).

Nach der Applikation von reinem Harnstoff (Kontroll-Lysimeter 229) war bereits zum 1. Beprobungstermin der ^{15}N -Anteil in der 0-10 cm Schicht auf 67,37 % reduziert. Zum 2. Beprobungstermin wurden noch 24,80 % des Harnstoff-N in dieser Bodenschicht gemessen. Der Harnstoff wurde zum Teil als NH_4^+ bzw. NO_3^- in tiefere Bodenschichten verlagert, mit einem Maximum von 5,55 % bei der 2. Beprobung in der 10-20 cm Schicht und 4,50 % bei der 3. Beprobung in der 20-30 cm Schicht (vgl. Abschnitt 3.2.4.2.1). Der Stickstoff konnte aber zum erheblichen Teil von der Pflanze genutzt werden, da nur ca. 6 % des applizierten ^{15}N über drei Sickerperioden insgesamt im Sickerwasser gemessen wurden. Inwieweit durch flüchtige N-Formen (NH_3 , N_2O u.a.) Verluste auftraten, konnte in diesem Versuchsansatz nicht erfasst werden. Zur Ermittlung von gasförmigen Emissionen aus Lysimetern steht im Institut mit dem Windkanal eine spezielle Versuchseinrichtung zur Verfügung (**Stork et al., 1998**).

Der N_{\min} -Gehalt im Boden (0-30 cm) lag kurz vor Applikation im Durchschnitt aller 5 Lysimeter ca. 6 mg kg^{-1} TM Boden. Bei der ersten Bodenprobenahme ist der N_{\min} -Gehalt bei den ADH-Lysimetern in Durchschnitt auf 13,1 mg kg^{-1} TM Boden, bei den EDH-Lysimetern auf 10,6 mg kg^{-1} TM Boden und beim Harnstoff-Lysimeter auf 47,6 mg kg^{-1} TM Boden in der 0-10 cm Schicht angestiegen. Ein Teil der N_{\min} -Erhöhung ist auf die Mineralisierung von organischen N-Quellen des Bodens zurückzuführen. Ein weiterer Teil

basiert auf der Düngemittelapplikation. Der Anstieg des N_{\min} -Gehaltes im Boden war zum 1. Beprobungszeitpunkt des mit Harnstoff gedüngten Lysimeters (Kontrolle) deutlich höher als bei ADH und EDH. Zu diesem Zeitpunkt konnte man erkennen, dass der N_{\min} -Gehalt bei den ADH-Lysimetern im Durchschnitt leicht über den EDH-Lysimetern lag. Zum 2. Beprobungszeitpunkt war der N_{\min} -Gehalt bei den ADH-Lysimetern im Durchschnitt mit $15,2 \text{ mg kg}^{-1}$ TM Boden deutlich höher als bei der EDH-Variante mit im Durchschnitt $6,5 \text{ mg kg}^{-1}$ TM Boden und beim Kontroll-Lysimeter (Harnstoff) mit $7,6 \text{ mg kg}^{-1}$ TM Boden. Im weiteren Verlauf hat sich der N_{\min} -Gehalt in allen Lysimetern deutlich reduziert und angeglichen (vgl. Abschnitte 3.1.2.2.2, 3.1.3.2.2 und 3.1.4.2.1). Es ist davon auszugehen, dass zum 1. Beprobungszeitpunkt ein Teil des N_{\min} -Gehalts bei den ADH- und EDH-Lysimetern aus dem 25 % Harnstoffanteil stammt. Bei den weiteren Probenahmen sollte die Mineralisierung der Langzeitformen eine größere Bedeutung haben. Zum 2. Beprobungstermin wird ein Teil vom N_{\min} aus mineralisiertem ADH-Dünger stammen. Im EDH-Lysimeter konnte zu keinem Zeitpunkt einen deutlichen Anstieg des N_{\min} festgestellt werden. Dies zeigt, dass EDH zu langsam bzw. zu spät mineralisiert wurde. Nach der zweiten Applikation von ADH und Harnstoff wurden die Ergebnisse aus dem ersten Jahr bestätigt. ADH-N mineralisiert später als Harnstoff.

Mit Hilfe der an den jeweiligen Probenahmetagen durchgeführten Bestimmungen der mikrobiellen Aktivität (Alef und Kleiner, 1989) konnte nachgewiesen werden, dass ADH und EDH im Vergleich zum Harnstoff keinen wesentlichen Einfluss auf die mikrobielle Aktivität hatten (vgl. Abschnitte 3.1.2.2.3, 3.1.3.2.3 und 3.1.4.2.2).

Im Laborversuch wurden vier Dünger auf ihre Stickstoffmineralisation hin untersucht. 50 Tage nach ihrer Applikation lag der NO_3^- -Gehalt in den ADH-Inkubationsgefäßen im Vergleich zu Kalkammonsalpeter und Harnstoff bei einem $W_{k_{\max}}$ von 40 auf demselben Niveau. Dies weist daraufhin, dass der Stickstoff im ADH vollständig mineralisiert wurde und somit pflanzenverfügbar wird. Im Gegensatz hierzu wurde ein Teil des MEH nicht mineralisiert. Es ist bekannt, dass das Heißwasser unlösliche MEH nicht vollständig pflanzenverfügbar ist (Detrick, 1996). Der Abbau von ADH zu NO_3^- erfolgte über das NH_4^+ , was durch den NH_4^+ -Anstieg zwischen dem 15. und 35. Tag erklärt wird. Desweiteren erfolgte ein Großteil der Mineralisation der Substanz bis hin zum $^{14}\text{CO}_2$ zwischen dem 25. und 60. Tag. Insgesamt bleibt festzuhalten, dass ADH-N im Vergleich zu Harnstoff-N und Kalkammonsalpeter-N verzögert pflanzenverfügbar wird und damit eine Langzeitwirkung aufweist. Es ist anzunehmen, dass die Umsetzung vom ADH auch von der Partikelgröße abhängig ist. Da im Laborversuch fein gemahlene ADH verwendet wurde, kann davon

ausgegangen werden, dass in der Praxis, wo ADH als Granulat appliziert wird die N-Freisetzung weiter verlangsamt ist.

Aufnahme in die Pflanze

Zu insgesamt 5 Terminen wurden im 1. (2000) und 2. (2001) Versuchsjahr Pflanzenproben aus den Lysimetern und an 3 Terminen aus der Umgebungspartzele entnommen. Im 3. Versuchsjahr wurde zu einem Termin (Ernte) beprobt. Die Pflanzenproben wurden auf ^{14}C -Aktivität und N-Gehalte hin untersucht.

Zum Zeitpunkt der Haferernte lagen die Kornerträge bei der ADH-Variante mit $48,4 \text{ dt ha}^{-1}$ am höchsten, bei der Harnstoffvariante mit $39,4 \text{ dt ha}^{-1}$ etwas geringer und in der EDH-Variante mit $36,8 \text{ dt ha}^{-1}$ am niedrigsten (vgl. Abschnitte 3.1.2.3.1, 3.1.3.3.1 und 3.1.4.3.1). Im Gesamtaufwuchs konnte man sehen, dass die relative Trockenmasseentwicklung bei der Kontrollvariante (Harnstoff) zunächst deutlich höher war und danach im Vergleich zur ADH-Variante abgenommen hat. Dies deutet darauf hin, dass das ADH-N im Vergleich zu Harnstoff-N verzögert aufgenommen wurde, wie auch die ^{15}N -Ergebnisse belegen. Bei der EDH-Variante war die Trockenmassenneubildung im Verhältnis zu den beiden anderen Varianten geringer. Der unterschiedliche Pflanzenaufwuchs hatte Auswirkungen auf die damit einhergehende unterschiedliche Wassernutzung durch die Pflanzen, gesteuert über Transpiration und Massenbildung, damit auch auf die insgesamt angefallenen Perkolatmengen und somit auf die Stoffausträge.

Die Ergebnisse der Radiokohlenstoffuntersuchungen der Pflanzen zeigen eine insgesamt niedrige Pflanzenverfügbarkeit der untersuchten Langzeitdünger bzw. deren Metaboliten. Bis zur Haferernte am 01.08.2000 wurden von den Pflanzen der ADH-Variante 0,18 % und von den Pflanzen der EDH-Variante 0,25 % der applizierten ^{14}C -Aktivität aufgenommen. Bei der ^{14}C -Bestimmung durch Veraschung kann nicht unterschieden werden zwischen über die Wurzeln aufgenommenen ^{14}C -markierten organischen Verbindungen und reassimiliertem $^{14}\text{CO}_2$ aus dem Abbau der Harnstoffverbindungen im Boden. Es ist aber anzunehmen, dass die $^{14}\text{CO}_2$ -Assimilation auch in diesem Versuch eine Rolle spielte (Müller et al., 1983). Es besteht aber die Möglichkeit, dass ein Teil der Radioaktivität in den Pflanzen auch die Langzeitdünger oder ihre Metaboliten repräsentieren. Der deutliche Rückgang an Radioaktivität im Stroh lässt sich mit der Art der Probenahme erklären (siehe 2.1.8.6) bzw. durch absterbende und abfallende Blätter oder durch das Veratmen von ^{14}C -haltigen Substanzen.

Der Gehalt an Radioaktivität in der Wintergerste liegt in einer ähnlichen Größenordnung wie

im ersten Versuchsjahr beim Hafer. Zur Ernte wurden noch 0,18 % der applizierten ^{14}C -Aktivität aus dem ADH und dem EDH gemessen.

Der Radiokohlenstoffgehalt der Nachbaukultur Winterweizen, zu dem keine Applikation der Langzeitdünger erfolgt war, lag um zwei Größenordnungen unter der ^{14}C -Aufnahme der Kulturen, zu der die ^{14}C -markierte Substanz appliziert worden war. Zu diesem Ergebnis gibt es zahlreiche Beispiele aus der Pflanzenschutzmittel-Forschung (**Printz, 1995**).

Die durchgeführte Makroautoradiographie im ersten Versuchsjahr (Hafer) zeigte eine gleichmäßige Verteilung der Radioaktivität im Pflanzengewebe. Dies bestätigt die Annahme, dass ein Großteil der aufgenommenen Radioaktivität aus reassimiliertem $^{14}\text{CO}_2$ stammt.

In den Pflanzen aus der Umgebungspartelle, die alle in einen Abstand von 40 cm vom Lysimeterrand entnommen wurden, wurde assimiliertes $^{14}\text{CO}_2$ gemessen. In der ADH Studie wurden bei der ersten Probenahme (L226/227) 9,7 / 14,8 Bq g⁻¹, bei der dritten Probenahme 98,9 / 75,3 Bq g⁻¹ im Pflanzenaufwuchs und zur Ernte 29,6 / 34,3 Bq g⁻¹ im Korn, 79,8 / 64,1 Bq g⁻¹ in der Spreu und 77,7 / 94,1 Bq g⁻¹ im Stroh an ^{14}C gemessen. Im Vergleich hierzu war der Gehalt an ^{14}C in den EDH Parzellenpflanzen deutlich geringer. Bei der ersten Probenahme konnte keine Radioaktivität über der Nachweisgrenze (siehe Abschnitte 3.1.2.3.2 und 3.1.3.3.2) gemessen werden und in allen anderen Probenahmen wurden nie mehr als 11 Bq g⁻¹ TM in der jeweiligen Pflanzenfraktion gemessen. Da die insgesamt applizierte Radioaktivität in beiden Studien in etwa gleich hoch war, sind die Werte gut miteinander vergleichbar. Beim ADH wurden ähnliche Radioaktivitätsgehalte in der Wintergerste aus der Umgebungspartelle gemessen wie ein Jahr zuvor beim Hafer. Die Umgebungspflanzen zum Zeitpunkt der Winterweizenernte wiesen Radioaktivitätsgehalte von lediglich ca. 2 Bq g⁻¹ auf. Diese Ergebnisse aus der Umgebungspartelle zeigen, dass ADH zwischen dem ersten und dritten Beprobungstermin mineralisiert wurde und der überwiegende Anteil an Radioaktivität der Pflanzen der Lysimeter 226/227 aus reassimilierten $^{14}\text{CO}_2$ stammen muss. In der EDH Studie zeigten die geringen $^{14}\text{CO}_2$ -Gehalte, dass das EDH sehr langsam oder erst nach der Haferernte mineralisiert wurde.

Der Stickstoffgehalt in den Haferpflanzen lag zum 1. Beprobungstermin bei allen Lysimetern zwischen 7,0 und 7,2 % N in der Trockenmasse (TM). Zum 2. Beprobungstermin lag der N-Gehalt in der Harnstoff-Variante mit 4 % N TM am höchsten, während er bei der ADH-Variante im Durchschnitt 3,5 % N TM und bei den EDH-gedüngten Pflanzen 2,8 % N TM betrug. Der N-Gehalt in der Pflanzentrockenmasse war bei den EDH-Lysimetern zum Erntezeitpunkt deutlich geringer als bei der ADH- oder der Harnstoff-Variante (vgl.

Abschnitte 3.1.2.3.3, 3.1.3.3.3 und 3.1.4.3.2).

Die ^{15}N -Ergebnisse belegen, dass der geringere N-Gehalt in der EDH-Variante auf eine deutlich geringere Verfügbarkeit des EDH-N basierte. Die EDH gedüngten Pflanzen konnten nur ca. 17 % des Dünger-N ausnutzen. In der ADH-Variante hatten dagegen die Pflanzen zum 4. Beprobungstermin ca. 56 % des Düngers aufgenommen. Im Vergleich zum Harnstoff der Kontrolle war der N-Anteil aus dem ADH-Dünger bis zum 2. Beprobungszeitpunkt niedriger, zum 3. Beprobungszeitpunkt etwa gleich und ab den 4. Probenahme höher als bei den mit Harnstoff gedüngten Pflanzen der Kontrollvariante (vgl. Abschnitte 3.1.2.3.3, 3.1.3.3.3 und 3.1.4.3.2).

Die Stickstoffgehalte in der Wintergerste waren zum 1. und zum 2. Beprobungstermin (EC 29 und EC 30/31) in der Kontroll-Variante (Harnstoff) mit konstant 4,9 % N TM am höchsten, während sie bei der ADH-Düngung im Durchschnitt 4,2 % und 4,3 % betragen. Vom dritten Beprobungszeitraum an (EC 36/37) war der N-Gehalt bis zur Ernte in der ADH-Variante höher als in der Kontroll-Variante (Harnstoff) (vgl. Abschnitte 3.1.2.3.3, 3.1.3.3.3 und 3.1.4.3.2).

Im zweiten Jahr nach der Applikation des ^{15}N -markierten Düngers wurden 2,12 % von der ADH-Variante und 2,30 % von der Kontroll-Variante (Harnstoff) durch die Wintergerste in Nachbau aufgenommen (L226 und 229). Im Lysimeter 227 wurden zur Ernte ca. 38 % des zur Wintergerste gedüngten ^{15}N aufgenommen. Diese Ausnutzung lag in der gleichen Größenordnung wie beim Hafer, der 43 % des applizierten ADH- ^{15}N aufgenommen hatte (Abbildung 23) (vgl. Abschnitte 3.1.2.3.3, 3.1.3.3.3 und 3.1.4.3.2). In der Literatur schwanken die Werte über die Aufnahme vom gedüngten Stickstoff zwischen 30 % und 75 % im Jahr der Applikation (**Hauck, 1971; Zamyatina, 1971; Hauck, 1973; Legg und Meisinger, 1982; Lindberg et al., 1989**). Im Nachanbau konnten **Lindberg et al. (1989)** zwischen 0,3-2,7 % des gedüngten Stickstoffs im Erntegut messen.

Da die Wurzeln bzw. Stoppeln der einzelnen Probenahmen nicht untersucht wurden, kann über deren ^{15}N -Gehalt keine Aussage gemacht werden. **Blankenau et al. (2000)** zeigten in einem Topfversuch, dass in den Wurzeln von Winterweizen im Stadium der Milchreife nach Düngung mit ^{15}N -markiertem $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 5,6 bis 7,7 % des applizierten Stickstoffs gemessen wurden.

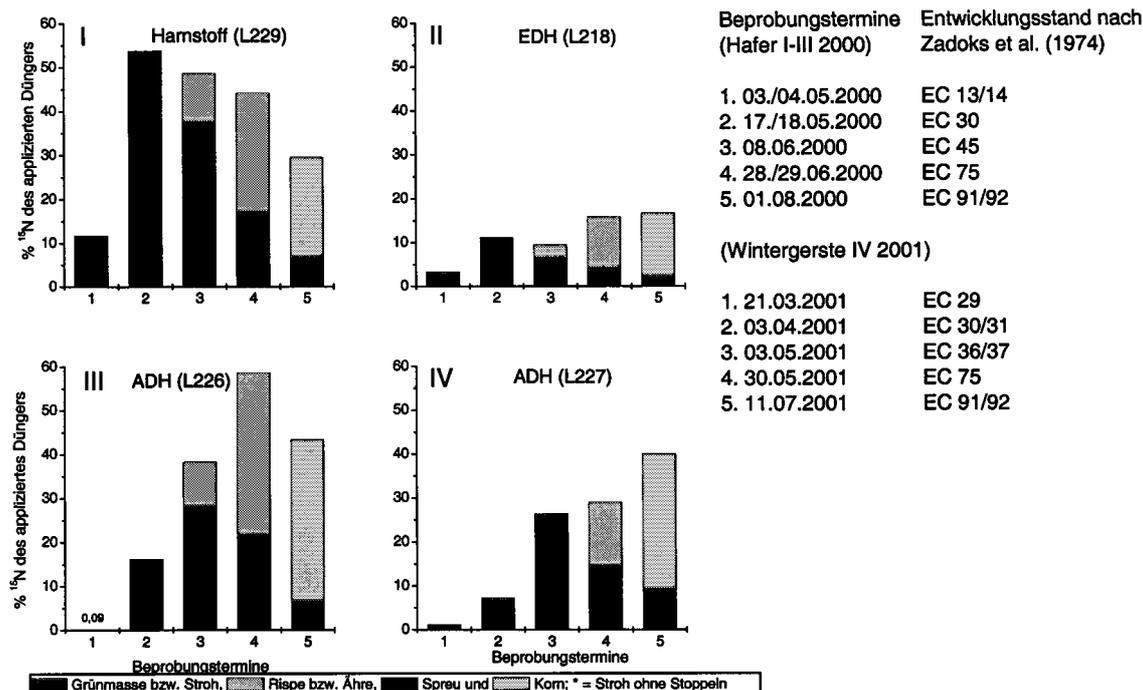


Abbildung 23: ^{15}N -Ausnutzung des Hafers I-III (2000) und der Wintergerste IV (2001) in Abhängigkeit von der Düngerform (Angabe in % des applizierten ^{15}N).

Bilanz am Versuchsende

In den ADH-Lysimetern konnten nach drei Jahren und zwei [^{14}C]ADH-Applikationen noch 6 % der Radioaktivität insgesamt in Pflanzen, Boden und Sickerwasser gefunden werden. Wie im EDH-Versuch ist auch beim ADH-Versuch anzunehmen, dass die Verluste überwiegend auf die Mineralisation zu $^{14}\text{CO}_2$ und deren Ausgasung aus dem Boden basieren. Über drei (L226) bzw. zwei (L227) Jahre nach ADH- ^{15}N -Düngung konnten 76 % / 75 % insgesamt in den entnommenen Pflanzen, über das gesamte Bodenprofil und zum Teil im Sickerwasser gefunden werden. Im Harnstoff-Lysimeter 229 (Kontrolle) waren die Bilanzverluste mit 31 % des gedüngten ^{15}N etwas höher als in dem ADH-Lysimeter 226/227 mit 24 bzw. 25 %. Es ist anzunehmen, dass der fehlende Stickstoff in Form von gasförmigen Verbindungen aus dem System Lysimeter entwichen ist. Aus Untersuchungen mit ^{15}N -markiertem Dünger geht durch Differenzberechnung hervor, dass beachtliche Anteile des Dünger-N durch Denitrifikation verloren gehen können. Diese Anteile liegen je nach Boden- und Klimasituation in einer Größenordnung von 10-50 % der Düngemenge (Riga et al., 1980; Khanif et al., 1984; Kjellerup und Dam Kofoed, 1983; Haider et al, 1983).

In den EDH-Lysimetern konnten etwa 13 Monate nach Applikation im Mittel noch 28 % der

Radioaktivität in Pflanzen, Boden und Sickerwasser gemessen werden. Im Lysimeter 218 wurden in der Summe aller Fraktionen mehr als 100 % des applizierten Stickstoff gefunden. Die Verluste an ^{14}C basierten hauptsächlich auf gasförmige Verlusten an $^{14}\text{CO}_2$. Dies wird durch die hohen $^{14}\text{CO}_2$ -Anteile im Sickerwasser bestätigt. An Stickstoff konnten keine Verluste gemessen werden.

Nach einer Zusammenstellung von **Wintzer (1993)** liegt die N_2O -Freisetzung bei Nitratdünger zwischen 0,001 und 0,018 %, bei Ammoniumnitratdünger zwischen 0,4 und 0,7 %, bei Ammoniumdüngern zwischen 0,06 und 2,5 % und bei organischem Dünger zwischen 0,8 und 2,5 % des gedüngten Stickstoffs. Im Laborversuch bei einer Bodenfeuchte von 60% Wk_{max} konnte gezeigt werden, dass sowohl bei Applikation von ADH als auch von MEH in 72 Tagen deutlich weniger an N_2O gebildet wurde als bei Applikation von KAS oder Harnstoff. Die Reduktion von Lachgasemissionen nach Düngung konnte auch bei Nitrifikations-Inhibitoren beobachtet werden (**Clayton et al., 1997; Chen et al., 1998**). Der Einfluß von umhülltem Dünger auf die N_2O -Bildung ist in der Literatur umstritten (**Hou et al. 2000; Smith et al., 1997; Henault et al., 1998**). Im Allgemeinen können Ergebnisse von Laborversuchen ohne Pflanzen nicht auf die Praxis übertragen werden (**Chen et al., 1998**).

Hohe Verluste an N können auch durch Verflüchtigung von NH_3 auftreten. Die saure Braunerde hatte einen pH-Wert von ca. 5,5. Bei diesen Bedingungen sind Verluste an NH_3 im Allgemeinen sehr gering (**Watkins et al., 1972**). Allerdings wurde bei Harnstoffdüngung beobachtet, dass in der Umgebung von Harnstoffgranulaten der pH-Wert erhöht wird. Die Hydrolyse des Harnstoffs führt dann unter den alkalischen Bedingungen zu NH_3 -Verlusten (**Keller und Mengel, 1986; Lightner et al., 1990; Fox et al., 1996**). Falls der Abbau des ADH wie der des Isobutylidendiurea (IBDU) über Harnstoff erfolgt (**Trenkel, 1997**), könnte dies einen Einfluss auf Verluste haben. Allerdings scheinen diese Verluste im Lysimeterversuch nur einen geringen Anteil an dem Gesamtverlust gehabt zu haben, da der Dünger gelöst oder als feines Pulver appliziert wurde.

Wie aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit hervorgeht, zeigen beide untersuchten Langzeitdünger ein unterschiedliches Umweltverhalten. EDH zeigte hinsichtlich der Verlagerung im Boden und der Auswaschung des Radiokohlenstoffs und des ^{15}N -Stickstoffs aus dem 1,1 m tiefen Bodenprofil ein weitaus größeres Verlagerungspotential als ADH. Die Stickstoffausbeute aus dem EDH war im Vergleich zu ADH und Harnstoff gering. EDH ist sowie in dieser Studie eingesetzt als Langzeitdünger im Freiland nicht geeignet. Gerade bei der geplanten Verwendung als Rasendünger ist es fraglich ob der Stickstoff aus dem

mineralisierenden EDH-Molekül durch den flachwurzelnden Rasen aufgenommen werden kann.

ADH wurde nur in geringen Mengen im Boden verlagert. Der Stickstoff wird im Vergleich zum Harnstoff zeitlich verzögert pflanzenverfügbar und wurde durch die Pflanzen gut aufgenommen. Die Arbeit zeigt, dass ADH ein großes Potential aufweist und als Langzeitdünger erfolgreich eingesetzt werden kann.

5. Literatur

- Adamson, J. und Inch, T.D.** (1973) Possible relationships between structure and mechanism of degradation of organophosphorus insecticides in the soil environment. Proc. 7th Brit. Insect. Conf., 1, 65-72.
- Aderhold, D. und Nordmeyer, H.** (1994) Bevorzugte Fließwege von Wasser und Pflanzenschutzmitteln in strukturierten Böden. Z. Pfl.Krankh. PflSchutz, SH XIV, 681-691.
- Aglukon** (1992) Plantacote – The System of Crop-Specific Plant Nutrition. Publisher: Aglukon Spezialdünger GmbH, Düsseldorf.
- Aglukon** (1993) Nutralene, Nitroform, AZOLON – Biologically Controlled Nitrogen Release. Publisher: Aglukon Spezialdünger GmbH, Düsseldorf, Germany.
- Alef, K. und Kleiner, D.** (1989) Rapid and sensitive determination of microbial activity in soils and in aggregates by dimethylsulfoxide reduction. Biol. Fertil. Soils 8, 349-355.
- Alef, K.** (1990) Bestimmung mikrobieller Aktivität und Biomasse in Boden und Kompost mit der Dimethylsulfid-Reduktion. UWSF-Z Umweltchem. Ökotox. 2, 76-78.
- Anderson J.P.E.** (1975) Einfluß umd Temperatur und Feuchte auf Verdampfung, Abbau und Festlegung von Diallat im Boden. Z. Pfl.Krankh PflSchutz, SH7, 141-146.
- Anderson J.P.E.** (1982) Soil respiration. In: Methods of Soil Analysis. Part 2, A.L. Page, R. H. Miller und D. R. Keeney, Hsg., American Society of Agronomy, Soil Science of America, Madison, USA, 831-871.
- Bayrakli, F. und Gezgin S.** (1996) Controlling ammonia volatilization from urea surface applied to sugar beet on a calcareous soil. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 27.
- Bergs, W., Geiß, H. und Polster, G.** (1986) Klimawerte der meteorologischen Station der Kernforschungsanlage Jülich GmbH 1961 – 1985, Jül – Spez – 351.
- Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft** (1986) Verbleib von Pflanzenschutzmitteln im Boden – Abbau, Umwandlung und Metabolismus. Richtlinie für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln, Teil IV, 4-1. Biologische Bundesanstalt für Land und Forstwirtschaft, Braunschweig, Deutschland.
- Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft** (1990) Richtlinien für die Prüfung von Pflanzenschutzmitteln in Zulassungsverfahren, Teil IV 4-3, Lysimeteruntersuchungen zur Verlagerung von Pflanzenschutzmitteln in den Untergrund. Februar 1990.
- Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft** (1991) Modifizierung der Lysimeterrichtlinie (Richtlinie der Biologischen Bundesanstalt, Teil IV, 4-3, Nachrichtenblatt des Deutschen Pflanzenschutzdienstes 43, 183.
- Blankenau, K., Kuhlmann, H. und Olf, H.W.** (2000) Effect of increasing rates of ¹⁵N-labelled fertilizer on recovery of fertilizer N in plant and soil N pools in a pot experiment with winter wheat. J. Plant Nutr. Soil Sci. 163, 475-480.
- Bremner, J.M. und Keeney, D.R.** (1966) Determination and isotope-ratio analysis of different forms of nitrogen in soils: 3 Exchangeable ammonium, nitrate, and nitrite by extraction distillation methods. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 30:577-582.
- Brümmer, G.W., Pestemer, W., Dibbern, H. und Welp, G.** (1994) Verlagerungsvorgänge und ihre Modellierung. In: Ökotoxikologie von Pflanzenschutzmitteln. Sachstandsbericht Deutsche Forschungsgemeinschaft, Senatskommission zur Beurteilung von Stoffen in der Landwirtschaft (Hrsg.); Verlag Chemie, Weinheim: 82-110.
- Burauel, P., Wais, A. und Führ, F** (1998) Soil-bound residues. In: The Lysimeter Concept.

- Hrsg.: Führ, F., Hance, R.J., Plimmer, J.R. und Nelson, J.O. ACS Symposium Series 699, 177-188.
- Cabrera, F., Reyes, A., Fernández-Boy, E., Cayuela, J.A., Murillo, J.M. und Moreno, F.** (1993) Losses of Nitrate from a sandy loam soil under corn: Lysimeter experiment. *Acta Horticulturae* 335, 59-64.
- Calderbank, A.** (1989) The occurrence and significance of bound pesticide residues in soil. *Rev. Environm. Contamin. Toxicol.*, 108, 71-103.
- Cerniglia, C.E.** (1984) Microbial metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Adv. Appl. Microbiol.*, 30, 31-71.
- Chen, L., Boeckx, P., Zhou, L., Van Cleemput, O. und Li, R.** (1998) Effect of hydroquinone, dicyandiamide and encapsulated calcium carbide on urea N uptake by spring wheat, soil mineral N content and N₂O emission. *Soil Use and Management* 14, 230-233.
- Clayton, H., McTaggart, I.P., Parker, J., Swan, L. und Smith, K.A.** (1997) Nitrous oxide emissions from fertilized grassland: A 2-year study of the effect of N fertilized form and environmental conditions. *Biol. Fertil. Soils* 25, 252-260.
- Clemens, J.** (2001) Persönliche Mitteilung, Institut für Pflanzenernährung, Rheinische Friedrich-Wilhelms Universität Bonn.
- Czeratzki, W.** (1973) Die Stickstoffauswaschung in der landwirtschaftlichen Pflanzenproduktion. *Landbauforschung Völkenrode* 23, 1-18.
- Denker, M., Brümmer, G.** (1993) Freilanduntersuchungen zur Adsorption und Verlagerung von Herbiziden (Methabenzthiazuron und Atrazin) und Simulation der Wirkstoffverlagerung mit dem Modell Pelmo. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* 72:323-326.
- Detrick, J.** (1996) RLC Membrane Encapsulated Fertilizer Technology can Deliver High Yield Value Benefits for Agriculture. *Proceedings Great Plains Soil Fertility Conference Denver, Colorado*, 123-134.
- Domsch, K.H.** (1992) Pestizide im Boden: Mikrobieller Abbau und Nebenwirkungen auf Mikroorganismen. VCH-Verlag Weinheim, New York, Basel, Cambridge: 1-575.
- Fettweis, U.** (2001) Vergleichende Untersuchungen zu Aufnahme- und Verlagerungsverhalten von ¹⁴C-markierten Nitrifikationsinhibitoren in Lysimetern mit ungestörten Bodenmonolithen einer schwach pseudovergylten sauren Braunerde. *Dissertation, Rheinische Friedrich Wilhelms-Universität Bonn*, 1-200.
- Fettweis, U., Mittelstaedt, W., Schimansky, C. und Führ, F.** (2001) Lysimeter experiments on the translocation of the carbon-14-labelled nitrification inhibitor 3,4-dimethylpyrazole phosphate. *Biology and Fertility of Soils* 34:126-130.
- Fox, R.H., Piekielek, W.P. und MacNeal, K.E.** (1996) Estimating ammonia volatilization losses from urea fertilizers using a simplified micrometeorological sampler. *Soil Sci. Soc. Am J.* 60, 596-601.
- Führ, F. und Mittelstaedt, W.** (1979) Effect of varying soil temperature on the degradation of methabenzthiazuron, isocarbamid and metamitron. *Z. Pflanzenernähr. u. Bodenk.*, 142, 657-668.
- Führ, F. und Mittelstaedt, W.** (1980) Plant experiments on the bioavailability of methabenzthiazuron, isocarbamid and metamitron. *Z. Pflanzenernähr. u. Bodenk.*, 142, 657-668.
- Führ, F., Kloskowski, R., und Burauel, P.W.** (1985) Bedeutung der gebundenen

Rückstände. Pflanzenschutzmittel im Boden, Ber. Ldw., SH 198, Verlag Paul Parey, Hamburg-Berlin, 106-115.

Führ, F. (1987) Non-extractable pesticide residues in soil. In: Pesticide Sciences and Biotechnology, IUPAC-Proceedings, 6. Intern. Congr. Pesticide Chemistry, Ottawa, 10-15. August, Hrsg.: Greenhalgh, R. und Roberts, T.R. Blackwell Scientific Publications, Oxford. 381-389.

Führ, F., Steffens, W., Mittelstaedt, W. und Brumhard, B. (1989) Pflanzenschutzmittel: Gift in Boden und Grundwasser? Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Jahresbericht, 11-21.

Führ, F. (1990) Changes of residues in soil and plant surfaces following pesticide application; bioaccumulation in plants. In: Pesticide Effects on Terrestrial Wildlife, Somerville, L; Walter, C.H. (Hrsg.), Taylor and Francis, London, 65-79.

Führ, F. (1992) Die Rückstandssituation im System Pflanze/Boden nach praxisgerechter Spritzapplikation von Pflanzenschutzmittel. Angewandte Botanik, 66, 147-153.

Führ, F., Burauel, P., Dust, M., Mittelstaedt, W., Pütz, T., Reinken, G., Stork, A. (1998a) Comprehensive tracer studies on the environmental behaviour of pesticides: The lysimeter concept. Environmental Behaviour of Pesticides, Führ, F., Hance, R.J., Plimmer, J.R., Nelson, J.O. (Hrsg.): American Chemical Society Symp. Series: 1-20.

Führ, F., Ophoff, H., Burauel, P., Wanner, U. und Haider, K. (1998b) Modification of the definition of bound residues. In: Pesticide Bound Residues in Soil Hrsg.: Senatskommission zur Beurteilung von Stoffen in der Landwirtschaft der Deutschen Forschungsgemeinschaft, 2. Mitteilung, ISBN 3-527-27583-5, Wiley-VCH, Weinheim, 175-177.

Fujita, T. (1996) Invention of fertilizer coating technology using polyolefin resin and manufacturing of polyolefin coated urea. Japanese Journal of Soil Sciences and Plant Nutrition, 67, 3.

Fresenius (2000a) Institut Fresenius, Chemische und Biologische Laboratorien GmbH, Isotope Laboratori, Herten. Study Number: IF100122370-00. Im Auftrag der BASF AG, Limburgerhof (unveröffentlicht).

Fresenius (2000b) Institut Fresenius, Chemische und Biologische Laboratorien GmbH, Isotope Laboratori, Herten. Study Number: IF100122378-00. Im Auftrag der BASF AG, Limburgerhof (unveröffentlicht).

Gerlach, A. (1926) Untersuchungen über die Menge und Zusammensetzung der Sickerwässer. Landw. Jahrb. 64, 701-733.

Grace Sierra (1993) Osmocote Controlled Release Fertilizer: Efficient Plant Nutrition and Less Nitrate Problems. Publisher: Grace Sierra International B.V., De Meern, The Netherlands.

Grace Sierra (1994) Less Nutrients and More Growing Power with Osmocote Plus. Publisher: Grace Sierra International B.V., De Meern, The Netherlands.

Haider, K. und Farooq E.A. (1983) Umsetzung ^{14}C markierter Pflanzeninhaltsstoffe im Boden in Gegenwart von ^{15}N -Ammonium. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 146, 151-159.

Hauck, R.D. (1971) Quantitative estimates of nitrogen-cycle processes. In Nitrogen-15 in Soil-Plant Studies pp 65-80. IAEA, Vienna, Austria.

Hauck, R.D. (1973) Nitrogen tracers in nitrogen cycle studies – Psat use and future needs. J. Environ. Qual. 2, 317-327.

Henault, C., Devis, X., Lucas, J.L. und Germon, J.C. (1998) Influence of different

- agricultural practices (type of crop, form of N-fertilizer) on soil nitrous oxide emissions. *Biol. Fertil. Soils* 27, 299-306.
- Hock, B., Fedtke, C. und Schmidt, R.R.** (1995) *Herbizide: Entwicklung, Anwendung, Wirkung, Nebenwirkung*, Georg Thieme Verlag Stuttgart New York.
- Hoffmann, G.** (1967) Die Versickerung von Wasser und Nährstoffen in drei verschiedenen Bodenarten nach Messungen am Lysimeter des Agriculturchemischen Instituts Weihenstephan. *Bayer. Landw. Jahrb.* 44, 258-263.
- Hou A., Akiyama, H., Nakajima, Y., Sudo, S. und Tsuruta, H.** (2000) Effects of urea form and soil moisture on N₂O and NO emissions from Japanese Andosols. *Chemosphere*, 321-327.
- Kästner, M., Mahro, B. und Weinberg, R.** (1993) *Biologischer Schadstoffabbau in kontaminierten Böden unter besonderer Berücksichtigung der Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe*. *Economia Verlag, Bonn*: 180 Seiten.
- Katzur J. und Zeitz, J.** (1984) Fünfjährige Ergebnisse über den Einfluß von N-Serve und Strohdüngung auf die Stickstoffauswaschung. *Arch. Acker- u. Pflanzenbau u. Bodenk.*, 28, 239-245.
- Keller, G.D. und Mengel, D.B.** (1986) Ammonia volatilization from nitrogen fertilizers surface applied to no-till corn. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50, 1060-1063.
- Khanif, Y.M., Cleemput, O. und Baert, L.** (1984) Field study of the fate of labeled fertilizer nitrate applied to barley and maize in sandy soils. *Fertilizer Res.* 5: 289-294.
- Kjellerup, V. und Dam Kofoed, A.** (1983) Nitrogen fertilization in relation to leaching of plant nutrients from soil Lysimeter experiments with 15N. *Tidsskr. Planteavl.* 87: 1-22.
- Knappe, S., Haferkorn, U. und Meissner, R.** (2002) Influence of different agricultural management systems on nitrogen leaching: Results of lysimeter studies. *J. Plant Nutr. Soil Sci* 165, 73-77.
- Kloskowski, R., Führ, F. und Mittelstaedt, W.** (1987) The uptake of non-extractable soil-bound pesticide residues by roots – standardized experiments with four pesticides. In: *Pesticides Sciences and Technology*. (Hrgs.: Greenhalgh, R. und Roberts, T.R.) Blackwell Scientific Publication, Oxford, U.K., 405-410.
- Kloskowski, R. und Führ, F.** (1987a) Aged and bound herbicide residues in soil and their bioavailability. Part 1: Uptake of aged and non-extractable (bound) [carbonyl-¹⁴C]metamitron residues by sugar beets. *J. Environ. Sci. Health*, B22, 509-535.
- Kloskowski, R. und Führ, F.** (1987b) Aged and bound herbicide residues in soil and their bioavailability. Part 2: Uptake of aged and non-extractable (bound) [carbonyl-¹⁴C]methabenzthiazuron residues by maize. *J Environ Sci. Health*, B22, 623-642.
- Kloskowki, R. und Führ, F.** (1988) Charakterisierung und Bioverfügbarkeit von gebundenen Pflanzenschutzmittelrückständen im Boden. *Wissenschaft und Umwelt*, 2, 111-122.
- Kolenbrander, G. J.** (1969) Nitrate content and nitrogen loss in drain water. *Neth. J. agric. Sci.* 17, 246-255.
- Kolenbrander, G.J.** (1981) Leaching of Nitrogen in Agriculture. In J.C. Brogan (ed.) *Nitrogen Losses and Surface Run-off*, ECSC, EEC, EAEC, Brussels – Luxembourg, 199-216.
- Koshino, M.** (1993) *The Environmental Protection Framework Concerning Fertilizer Use in Japan*. Publisher: National Institute of Agro-Environmental Sciences, Department of Farm Chemicals, Tsukuba, Japan.

- Kotze, W. und Smit, L.** (1992) Slow-release fertilizer for the production of strawberries. Stellenbosch Institute for Fruit Technology, South Africa. *Deciduous Fruit Grower*, (1992) Vol. 42, No. 9, 323-326.
- Kubiak, R.** (1986) Vergleichende Untersuchungen zur Übertragbarkeit von Ergebnissen aus standardisierten Laborversuchen und Agrarökosystemausschnitten auf die reale Feldsituation am Beispiel des Abbau- und Verlagerungsverhaltens der Herbizidwirkstoffe Metamitron und Metabenzthiazuron in einer Parabraunerde (Diss. Uni. Bonn). *Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2055; Institut für Radioagronomie Jül- 2055: 1-202.*
- Kubiak, R., Hansper, M., Führ, F., Mittelstaedt, W. und Steffens, W.** (1988a) Quantifizierung der Rückstandssituation von Metamitron und Methabenzthiazuron in einer Fruchtfolge auf Parabraunerde: Lysimeterversuche mit ^{14}C -markierten Wirkstoffen. *Proc. EWRS Symp. Factors Affecting Herbicidal Activity and Selectivity*, 295-300.
- Kubiak, R., Führ, F., Mittelstaedt, W., Hansper, M. und Steffens, W.** (1988b) Transferability of lysimeter results to actual field situations. *Weed Science* 36, 514-518.
- Legg, J.O. und Meisinger, J.J.** (1982) Soil nitrogen budgets. In *Nitrogen in Agricultural Soils. Agronomy Monograph no. 22.* Ed. Stevenson, F.J., 503-566. ASA-CSSA-SSSA, Madison, USA.
- Lightner, J.W., Mengel, D.B. und Rhykerd, C.L.** (1990) Ammonia volatilisation from nitrogen fertilizer surface applied to orchardgrass sod. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54, 1478-1482.
- Lindberg, T., Bonde, T.A., Bergström, L., Petterson, R., Rosswall, T. und Schnürer, J.** (1989) Distribution of ^{15}N in the soil-plant system during a four-year field lysimeter study with barley (*Hordeum distichum* L.) and perennial meadow fescue (*Festuca pratensis* Huds.). *Plant and Soil* 119, 25-37.
- Mariotti, A.** (1983) Atmospheric nitrogen is a reliable standart of natural ^{15}N abundance measurements. *Nature* 303, 685-687.
- Mengel, K.** (1991) Ernährung und Stoffwechsel der Pflanze, G. Fischer Verlag, Stuttgart, Jena.
- Michulitz M.** (2002) Persönliche Mitteilung, Zentralabteilung für Chemische Analysen, Forschungszentrum Jülich GmbH.
- Michulitz M.** (2003) Persönliche Mitteilung, Zentralabteilung für Chemische Analysen, Forschungszentrum Jülich GmbH.
- Mikkelsen, R.L., Williams, H.M. und Behel, A.D.** (1994) Nitrogen leaching and plant uptake from controlled-release fertilizer. *Fertilizer Research* 37, 43-50.
- Mittelstaedt, W., Krajewski, M. und Führ, F.** (2004) Lysimeter Study with the $^{14}\text{C}/^{15}\text{N}$ -Slow Release Fertilizer Acetylene Diurea in Lysimeters with a Gleyic Cambisol: Degradation, Translocation within the Soil Profile and Plant Uptake. *Interner Bericht ICG-IV 00104, Final Report – Study BA2/00, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, Germany, 1-111.*
- Müller, L.W., Mittelstaedt, W., Pfitzner, J., Führ, F. und Jarczyk, H.J.** (1983) The fate of [$3\text{-}^{14}\text{C}$]metamitron in sugar beets after preemergence applikation in a lysimeter study. *Pest. Biochem. Physiol.* 19, 254-261.
- N.N.** (1994) Neufassung des Chemikaliengesetzes (ChemG) BGBL. 1, S. 1703-1732.
- Ohlendorf, W.** (1976) Lysimeteruntersuchungen über den verbleib der Düngernährstoffe insbesondere des ^{15}N markierten Stickstoffs. *Diss. Universität Gießen*, 186 Seiten.
- Pfaff, C.** (1950) Lysimeterversuche. *Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkd.* 93, 93-118.

- Pfaff, C.** (1963) Das Verhalten des Stickstoffs im Boden nach langjährigen Lysimeterversuchen. *Z. Acker- u. Pflanzenbau* 11, 77-99.
- Powelson, D.S., Hart, P.B.S., Poulton, P.R., Johnston, A.E. und Jenkinson, D.S.** (1992) Influence of soil type, crop management and weather on the recovery of ^{15}N -labelled fertilizer applied to winter wheat in spring. *Journal of Agricultural Science* 118, 83-100.
- Price, G.H.** (2001) New horizons in soil fertility management. *Australian Journal of Soil Research* 39(4) 683-710.
- Printz, H.** (1995) Lysimeter- und begleitende Detailuntersuchungen zum Einfluß einer Maisstrohdüngung auf Abbau und Verlagerung des Herbizidwirkstoffs Methabenzthiazuron im Boden sowie zur Bedeutung des Co-Transports unter Freilandbedingungen. Dissertation, Landwirtschaftliche Fakultät der Universität Bonn 123 Seiten.
- Printz, H., Burauel, P. und Führ, F.** (1998) The effect of organic amendment on metabolization of methabenzthiazuron and formation of bound residues. In: *Pesticides Bound Residues in Soil*. Hrsg.: Senatskommission zur Beurteilung von Stoffen in der Landwirtschaft der Deutschen Forschungsgemeinschaft, 2. Mitteilung, ISBN 3-527-27583-5, Wiley-VCH, Weinheim, 112-116.
- Pütz, T. und Klimsa, K.** (1991) Profilbeschreibung und Analyseergebnisse des Standortes Kaldenkirchen – Hülst. Interner Bericht IRA 6/91, 1-13.
- Pütz, T.** (1993) Lysimeterversuche zum Verlagerungsverhalten von Methabenzthiazuron und gelöstem organischem Kohlenstoff in einer Parabraunerde, Aufbau von zwei Klimamessstationen und Untersuchungen zur Validierung des Lysimetersystems. Dissertation, Rheinische Friedrich Wilhelms-Universität Bonn, 1-223.
- Ramos, C., Agut, A. und Lidón, A.L.** (2002) Nitrate leaching in important crops of the Valencian Community region (Spain). *Environmental Pollution* 118, 215-223.
- Rietze, E. und Seidel, W.** (1994) An adequate supply of coated slow-acting fertilizers reduces nitrate leaching. *Gartenbau Magazin*, 3, 32-33.
- Riga, A., Fischer, V. und van Praag, H.J.** (1980) Fate of fertilizer nitrogen applied to winter wheat as $\text{Na}^{15}\text{NO}_3$ and $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ studied in microplots through a four-course rotation: 1. Influence of fertilizer splitting on soil and fertilizer nitrogen. *Soil. Sci.* 130, 88-99.
- Schwarzenbach, R.P. Gschwend, P.M. und Imboden, D.M.** (1993) *Environmental Organic Chemistry*. 1. Ausgabe, John Wiley and Sons, Inc. New York, 255 ff.
- Scheffer B., Walther, W., Kretschmar, R., Schmidt, W.D. und Neuhaus, H.** (1984) Zum Einfluß der Bodennutzung auf den Nitrataustrag. *Z. f. Kulturtechnik und Flurbereinigung* 25, 227-235.
- Sethunathan, N., Siddaramappa, R., Rajaram, K.P., Barik, S. und Wahid, P.A.** (1977) Parathion: Residues in soil and water. *Res. Rev.*, 68, 91-127.
- Shaviv A. und Mikkelsen, R.L.** (1993) Controlled-release fertilizers to increase efficiency of nutrient use and minimize environmental degradation – A review. *Fertilizer Research* 35, 1-12.
- Shepherd, M.A. und Lord, E.I.** (1996) Nitrate leaching from a sandy soil: the effect of previous crop and post-harvest soil management in an arable rotation. *Journal of Agricultural Science* 127, 215-229.
- Shoji, S. und Gandeza, A.T.** (1992) *Controlled Release Fertilizers with Polyolefin Resin Coating*. Publisher: Kanno Printing Co. Ltd. Sendai, Japan.

- Shoji, S. und Kanno, H.** (1993) Innovation of new agrotechnology using controlled release fertilizers for minimizing the environmental deterioration. Proceedings: Dahlia Greidinger Memorial International Workshop on Controlled/Slow Release Fertilizers, Technion – Israel Institute of Technology, Haifa. 7.-12. March 1993.
- Shoji, S. und Kanno, H.** (1994) Use of polyolefin-coated fertilizers for increasing fertilizer efficiency and reducing nitrate leaching and nitrous oxide emission. Review. Fertilizer Research, 39, 147-152.
- Sierra** (1991a) The Clean Benefits of Controlled Release Fertilizers. Publisher Sierra Chemical Europe BV. De Meern, The Netherlands.
- Sierra** (1991b) Research Bibliography. Publisher: Sierra Chemical Europe BV, De Meern, The Netherlands.
- Smith, K.A., McTaggart, I.P. und Tsuruta, H.** (1997) Emissions of N₂O and NO associated with nitrogen fertilization in intensive agriculture and the potential for mitigation. Soil Use and Management 13, 296-304.
- Steffens, W., Mittelstaedt, W., Stork, A. und Führ, F.** (1992) Experimental approaches to lysimeter studies: Description of systems. In: Lysimeter Studies of the Fate of Pesticides in the Soil, Führ, F. and Hance, R.J. (Hrsg.), BCPC Monograph No. 53, 21-34, 1992
- Stork, A.** (1995) Windkanalanlage zur Bestimmung gasförmiger Verluste von Umweltchemikalien aus dem System Boden/Pflanze unter praxisgerechten Bedingungen mit direkten luftanalytischen Methoden unter Nutzung der ¹⁴C-Traceranalytik. Dissertation, Landwirtschaftliche Fakultät der Universität Bonn, 1-402.
- Stork, A., Ophoff, H. und Führ, F.** (1998) Volatilization of pesticides: Measurements under simulated field conditions. In: 'The Lysimeter Concept'. Hrsg.: Führ, F., Hance, R.J., Plimmer, J.R. und Nelson, J.O. ACS Symposium Series 699, 21-39.
- Trenkel M.** (1997) Improving Fertilizer Use Efficiency, Controlled-Release and Stabilized Fertilizer in Agrikulture. Published by the International Fertilizer Association (IFA), 1-151.
- van Keulen, H., Penning de Vries, F.W.T. und Drees, E.M.** (1982) A summary model for crop growth. In: Simulation of Crop Growth and Crop Production. Penning de Vries, F.W.F. und van Laar, H.H: (Eds.), PUDOC, Wageningen, 87-98.
- Vömel, A.** (1965) Der Versuch einer Nährstoffbilanz am Beispiel verschiedener Lysimeterböden. Z. Acker- u. Pflanzenbau 123, 155-188.
- Wais, A.** (1997) Nicht extrahierbare Pflanzenschutzmittelrückstände im Boden: Analyse von Huminstoffen und möglicher Bindungsformen von Wirkstoffen und Metaboliten an Huminstoffe. Rheinische Friedrich Wilhelms-Universität, 1-179.
- Wang, F.** (1996) Modelling Nitrogen Transport and Transformations in Soils Subject to Environmentally Friendly Fertilization Practices. Research thesis. Technion – Israel Institute of Technology, Haifa, Israel.
- Wang, Z.P., van Cleemput, O. und Baert, L.** (1994) Movement of urea and its hydrolysis products as influenced by moisture content and urease inhibitors. Biology and Fertility of Soils 11.
- Watkins, S.H., Strand, R.F., De Bell, D.S. und Esch, J.** (1972) Factors influencing ammonia losses from urea applied to northwestern forest soils. Soil Sci. Soc. Am Proc. 36: 354-357.
- Weise, K.** (1971) N-, K-, Ca- und Mg-Auswaschungsverluste aus sandigen Ackerböden in den Jahren 1966 bis 1969. Arch. Bodenfruchtbar. U. Pflanzenprod. 15, 97-106.

Wintzer, D. (1993) Schriftenreihe des BMLF, Reihe A, Angewandte Wissenschaft, Sdh., Technikfolgenabschätzung zum Themas Nachwachsende Rohstoffe, Landw.-Verlag Münster.

Wistinghausen, E. (1971) Die Verlagerung von Nitrat und anderen Ionen in Böden und die Wirkung der Bewirtschaftung auf diesen Vorgang. Diss. Universität Hohenheim, 1-159.

Zadoks, J.C., Chang, T.T. und Konzak, C.F. (1974) A decimal code for the growth stages of cereals. Weed Research 14, 415-521 und EUCARPIA-Bulletin Nr. 7, (EUCARPIA: Europäische Gesellschaft für Pflanzenzüchtung).

Zamyatina, V.B. (1971) Nitrogen balance studies using ¹⁵N-labelled fertilizer. In Nitrogen 15 in Soil-Plant Studies, 33-45, IAEA, Vienna, Austria.

6. Danksagung

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Lehrer und Doktorvater Herrn Prof. Dr. F. Führ für die Themenstellung und die wissenschaftliche Anleitung sowie für seine stete Gesprächsbereitschaft und Hilfestellung.

Für die Übernahme des Korreferates danke ich Herrn Prof. Dr. H. Goldbach und Prof. Dr. A. Wissemeier sehr herzlich.

Mein Dank gilt Prof. Dr. H. Vereecken für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes in seinem Institut und für die Bereitschaft zur Diskussion.

Weiter danken möchte ich Herrn Dipl.-Ing. W. Mittelstaedt für die Betreuung bei der Durchführung der Untersuchungen als auch den Mitarbeitern M. Roeb, M. Müller, U. Schopen, als auch Praktikanten und Auszubildenden, die zum Erfolg der Arbeit beigetragen haben.

Im besondere bedanken möchte ich mich bei Dr. Förstel, A. Figura und M. Borner sowie weitem Mitarbeitern des ISOLabs für die Stickstoffanalysen und die ^{15}N Messungen.

Herrn M. Michulitz und Mitarbeitern vom ZCH gebührt mein Dank für die zahlreichen Boden- und Stickstoffuntersuchungen.

Herrn Meurer und Mühlberg danke ich mich für die zahlreichen Hilfeleistungen insbesondere während den Endbeprobungen.

Für die Lachgasmessung gilt mein Dank Dr. A. Clemens vom Institut für Pflanzenernährung der Rheinisch Friedrich Wilhelm Universität zu Bonn. Für die stete Diskussionsbereitschaft danke ich ihm und seinen Mitarbeitern.

Für die Bereitstellung beider Langzeitdüngemittel geht mein Dank an die BASF AG, Limburgerhof. Besonders bedanken möchte ich mich bei Dr. A. H. Wissemeier und Dr. K.-F. Kummer von der Entwicklung Düngemittel der BASF AG für die intensive Diskussion im Rahmen der langjährigen Kooperation, einschließlich der Finanzierung der Arbeiten im Rahmen des BMBF-Projekts: Ökoeffiziente Düngerentwicklung zur Minimierung der Stickstoffemissionen in Wasser und Luft, Teilvorhaben II, Langzeitdünger.

Für die stets gewährte Unterstützung im PC-/EDV- Bereich danke ich herzlich Herrn J. Klaes, Herrn T. Schuster und J. Heidbüchel als auch den Mitarbeitern des ZAM.

Den Mitarbeitern der Öffentlichkeitsarbeit insbesondere Herrn Schäfer, Frau Mütgen und Frau Winkens sowie den zahlreichen Bährenführern gebührt mein dank für die angenehme

Zusammenarbeit.

Bei allen weiteren Mitarbeitern des Institutes für Chemie und Dynamik der Geosphäre IV: Agrosphäre, bedanke ich mich für den angenehmen Umgang und die sehr gute Arbeitsatmosphäre.

Dr. Knaps von ASS danke ich für stets gewährte Unterstützung in metrologischen Fragen.

Den Mitarbeiter der Zentralbibliothek sei für die Beschaffung von Büchern, Vorträge und Artikel gedankt.

Ein besonderer Dank gebührt meiner Frau Renuka Singru-Krajewski für die wertvollen Anregungen und für ihre große Geduld und Unterstützung während der Entstehung dieser Arbeit.