

Verfahren zur Bestimmung von Ammoniumverlusten nach der Ausbringung von organischen Düngern



Versuchsbericht

Projektleiter: Wendland, M.

Projektbearbeiter: Offenberger, K., Mikolajewski, S., Sitte, W., Aigner, A.

Herausgegeben im: September 2016 (VDLUFA-Schriftenreihe Band 73/2016)

Verfahren zur Bestimmung von Ammoniumverlusten nach der Ausbringung von organischen Düngern

**Offenberger, K., Mikolajewski, S., Sitte, W.,
Aigner, A., Wendland, M.**

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	7
1 Einleitung	9
2 Material und Methoden	9
2.1 Prinzip	9
2.2 Probenahme	10
2.3 Probentransport	10
2.4 Untersuchung	11
3 Ergebnisse und Diskussion	11
4 Schlussfolgerungen	14
Literaturverzeichnis	15

Abbildungsverzeichnis

	Seite
Abb. 1: Schematische Darstellung einer Probenschale im Ackerboden	10
Abb. 2: Ammoniumstickstoff nach Ausbringung von Rindergülle bzw. Ammoniumsulfatlösung (ASL) auf Grünland	12
Abb. 3: Ammoniumstickstoff nach Ausbringung von Rindergülle bzw. Ammoniumsulfatlösung (ASL) auf Grünland – Ergebnisse der einzelnen Wiederholungen	13
Abb. 4: Vergleich der Ammoniumuntersuchung vor und nach der Ausbringung, Biogasgärrest	13
Abb. 5: N-Verluste (Ammoniak) nach Ausbringung von Biogasgärrest in Abhängigkeit von der Zeit (Acker ohne Einarbeitung)	14

Zusammenfassung

Die Ammoniumverluste nach der Ausbringung von organischen Düngern tragen erheblich zu den Ammoniakemissionen Deutschlands bei. Die Bundesregierung hat sich im Rahmen der NEC-Richtlinie verpflichtet, bestimmte Höchstgrenzen einzuhalten.

Bisher werden die Ammoniakverluste im Feld in der Regel in aufwändigen Versuchen mit teuren Untersuchungsmethoden gemessen. Aufgrund des hohen Aufwandes beschränken sich die Versuche auf wenige Fragestellungen.

Vorgestellt wird ein Verfahren zur Bestimmung von Ammoniakverlusten durch eine Bodenuntersuchung in geregelten Zeiträumen nach der Düngung. Dabei werden die Ammoniumgehalte verschiedener Varianten im Boden bestimmt und über Differenzmethode die Ammoniakverluste abgeleitet. Das einfache Verfahren ermöglicht die Untersuchung zahlreicher Varianten und Fragestellungen ohne aufwändige Messtechnik auf dem Feld. Um belastbare Ergebnisse zu erreichen, müssen sowohl die Probenahme als auch die Probenuntersuchung nach einem standardisierten Ablauf durchgeführt werden.

Entscheidend sind u.a. folgende Kriterien:

Nach der Bodenprobenahme muss sofort, also innerhalb von wenigen Minuten die Untersuchung beginnen. Deshalb ist es notwendig, die Untersuchung nahe an einem Labor durchzuführen oder die ersten Untersuchungsschritte bereits am „Feld“ zu beginnen.

Bei der Extraktion der Proben ist sowohl das Verhältnis zwischen Flaschengröße und Inhalt als auch die Zeit und die Intensität des verwendeten Schüttlers zu standardisieren.

Mit dem beschriebenen Verfahren können unter Praxisbedingungen im Labormaßstab die Ammoniakverluste von Düngern sehr exakt abgeleitet werden. Das Verfahren liefert, mit einem vergleichsweise geringen Aufwand und sehr kostengünstig, zuverlässige Ergebnisse. Auf diese Weise können sowohl die Höhe der gasförmigen Verluste, einfach und unter den verschiedensten Bedingungen, als auch Reduzierungsmaßnahmen bewertet werden.

1 Einleitung

Ammoniumverluste aus der Landwirtschaft nach der Ausbringung von organischen Düngern tragen erheblich zu den Ammoniakemissionen Deutschlands bei (Umweltbundesamt 2016). Bei den Diskussionen um eine novellierte Düngeverordnung und die NERC-Richtlinie spielen Maßnahmen zur Reduzierung der Ammoniakabgasung eine große Rolle. Um diese umsetzen zu können, ist es wichtig die Einflussfaktoren, deren Bedeutung und Wechselwirkungen zu kennen. Dabei spielt neben der Witterung (z. B. Temperatur, Niederschlag, Wind, Globalstrahlung) die Zusammensetzung des organischen Düngers (TS, pH-Wert, Nährstoffgehalt) und der Boden (Nutzung, Bearbeitung) eine entscheidende Rolle.

Bisher werden die Ammoniakverluste im Feld in aufwändigen Versuchen mit teuren Untersuchungsmethoden gemessen. Aufgrund des hohen Aufwandes beschränken sich die Versuche auf wenige Fragestellungen.

Vorgestellt wird nachfolgend ein Verfahren zur Bestimmung von Stickstoffverlusten (Ammoniak) durch eine exakte Bodenuntersuchung in definierten Zeiträumen nach der Düngerausbringung. Dabei werden die Ammoniumgehalte verschiedener Varianten im Boden bestimmt und über Differenzmethode die Stickstoffverluste (Ammoniak) abgeleitet.

Um belastbare Ergebnisse zu erreichen, müssen sowohl die Probenahme, als auch die Probenuntersuchung nach einem standardisierten Ablauf durchgeführt werden.

Intensive analoge Untersuchungen zu gasförmige Verlusten werden auch an der Technischen Universität Weihenstephan, Lehrstuhl für Pflanzenernährung (Prof. Schmidhalter) durchgeführt.

2 Material und Methoden

2.1 Prinzip

Ammoniakverluste nach der Ausbringung von organischen Düngern erhöhen die Ammoniakkonzentration in der Luft und verringern die N-Menge (Ammonium) im bzw. auf dem Boden.

Bei der Mengenbetrachtung sind beide Größen gleich, die Menge die über die Luft abgast, fehlt im Boden (bzw. fehlt beim org. Dünger auf dem Boden). Deshalb wird postuliert, dass über Gasmessungen der Luft messbare N-Verluste ebenfalls über die Bodenuntersuchung festgestellt werden können.

Da die gasförmigen N-Verluste nach der Ausbringung von organischen Düngern hauptsächlich über Ammoniak entweichen, kann näherungsweise von Ammoniumverlusten gesprochen werden. Um die Ammoniakverluste über eine Bodenuntersuchung ableiten zu können, müssen nachfolgende Voraussetzungen erfüllt sein:

- sehr exakte Probennahme
- sehr kurzer Proben transport
- sehr exakte Untersuchung

2.2 Probenahme

Eine exakte Probenahme nach einer organischen Düngung ist sehr schwierig, da der Dünger (z. B. Gülle) nicht gleichmäßig über die Fläche verteilt vorliegt. Eine Probenahme mit einem Bohrstock ist deshalb sehr ungenau, weil je nach Einstichstelle eine unterschiedliche Güllemenge vorhanden sein kann. Diese Ungenauigkeit kann auch mit einer höheren Anzahl von Einstichen nur unzureichend verbessert werden. Zusätzlich sind bei einer Probenahme mit dem Bohrstock die Probenahmetiefe und damit die entnommene Probemenge nicht exakt bekannt.

Für eine genaue Messung der Ammoniummenge ist es notwendig, dass bei der Probe sowohl die genaue Menge des ausgebrachten org. Düngers, als auch die genaue Menge des Bodens bekannt sind. Bei diesem Verfahren wird deshalb das Gewicht der Probe, die sich aus Boden und org. Dünger zusammensetzt, bereits vor der Ausbringung exakt bestimmt. Dazu wird eine bestimmte Bodenmenge in ein Gefäß (z. B. Schale mit 70 cm² Oberfläche) eingewogen und die entsprechende Düngermenge, die ebenfalls gewogen worden ist, dazugegeben. Dieses Gefäß wird dann im freien Feld bodeneben eingesetzt (Abb. 1). Für die Probenahme wird der gesamte Inhalt des Gefäßes verwendet.

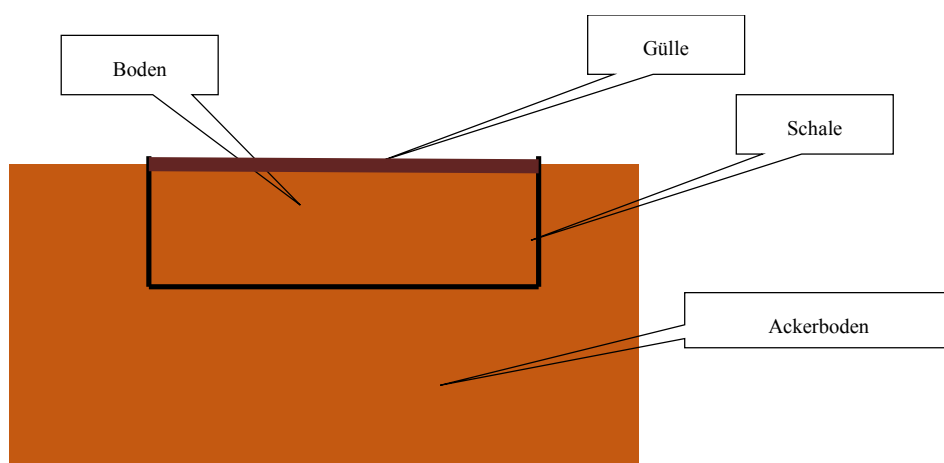


Abb. 1: Schematische Darstellung einer Probenschale im Ackerboden

Das Verhältnis von Boden zu organischem Dünger hat einen maßgeblichen Einfluss auf die Qualität des Ergebnisses. Je enger das Verhältnis Boden zu organischem Dünger ist, desto geringer ist die Streuung der Ergebnisse. Aus diesem Grund sollte nach Möglichkeit ein enges Boden-Dünger-Verhältnis verwendet werden. Optimal sind Mengenverhältnisse von 5:1 bis 10:1.

2.3 Probentransport

Nach der Entnahme der Freiland-Proben müssen diese möglichst schnell untersucht werden, da beim Probentransport bzw. bei der Probenlagerung bereits nach wenigen Minuten weitere N-Verluste oder eine Veränderung der N-Bindungsform zu befürchten sind. Nur ein kurzer Probentransport bis zur Untersuchung kann dies verhindern. Bei der Untersuchung der gasförmigen Verluste in den ersten Stunden nach der Ausbringung von organischen Düngern dürfen zwischen Probennahme und Beginn der Untersuchung nur ca. 5 Minuten verstreichen. Deshalb ist es notwendig, die Untersuchung in der Nähe eines Labors durchzuführen oder die ersten Untersuchungsschritte bereits am „Feld“ zu beginnen (z. B. Zugabe der Extraktionslösung zur Probe).

2.4 Untersuchung

Die Untersuchung der Proben auf Ammonium sollte grundsätzlich in Anlehnung nach den Vorgaben „VDLUFA Methodenbuch Band I A 6.1.4.1 (N_{min}-Labormethode) erfolgen“. Zusätzlich sind folgende ergänzende Anforderungen zwingend zu beachten, da sonst die gefundene Ammoniummenge geringer und die Untersuchungswerte größeren Schwankungen unterworfen sind:

- Das Gewichtsverhältnis zwischen Probe und Extraktionslösung sollte nicht kleiner als 1:10 sein. In der vorliegenden Arbeit wurde bei einem Probengewicht von 120 g eine CaCl₂ Menge von 1200 g zugesetzt.
- Um ein intensives Ausschütteln sicherzustellen, darf das Schüttelgefäß maximal zu 2/3 gefüllt sein. Bei z.B. 1,3 Liter Probe muss das Volumen des Schüttelgefäßes 2 Liter betragen.
- Um möglichst viel Ammonium in Lösung zu bringen, ist eine hohe Schüttelintensität von 300 min⁻¹ notwendig.
- Die Schüttelzeit muss 2 Stunden betragen, um möglichst das gesamte Ammonium in Lösung zu bringen.
- Die Untersuchung soll in einem Temperaturbereich (Temperatur im Labor) zwischen 18 und 24 °C erfolgen, da nur in diesem Temperaturbereich die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die Farbreaktion für die Messung im CFA-Analyser verlässliche Werte liefert.

3 Ergebnisse und Diskussion

Mit der hier vorgestellten Methode können sehr einfach über die Ammoniumbestimmung in der Bodenprobe die Ammoniakverluste abgeleitet werden. Dieses Verfahren beinhaltet aber auch gewisse Schwächen und Streuungen der Ergebnisse. Die Unsicherheiten setzen sich aus folgenden Punkten zusammen:

- a. Gasförmige N-Verluste nach der Ausbringung von organischen Düngern liegen hauptsächlich als Ammoniak vor. Es können aber in geringem Umfang auch andere gasförmigen N-Verluste entstehen.
- b. Ammonium ist auf und im Boden Veränderungsprozessen unterworfen. In Abhängigkeit von Zeit, Witterung oder weiteren Einflussfaktoren wird der Ammonium-N in anderen N-Verbindungen (organisch und mineralisch) gebunden. Diese Einflüsse werden bei der beschriebenen Methode nicht berücksichtigt.
- c. Die ausgebrachte Ammoniummenge kann mit der Bodenuntersuchung nicht zu 100 % als Absolutwert wiedergefunden werden.
- d. Auf bewachsenen Flächen (z. B. Grünland) wird über Pflanzenaufnahme Ammonium dem Boden entzogen.

Um diese Unsicherheiten quantifizieren zu können, wurden sowohl bei Acker als auch bei Grünland Vergleichsmessungen durchgeführt. Da bei Grünland gegenüber unbestelltem Ackerland zusätzlich auch die Pflanzenaufnahme die Unsicherheiten vergrößert, wird nachfolgender Vergleich nur bei Grünland dargestellt. Bei Grünland wurde Rindergülle (Breitverteilung ohne Einarbeitung) eingesetzt, bei den Vergleichspartellen angesäuerte Rindergülle und eine Ammoniumsulfatlösung (ASL). Durch Ansäuerung der Rindergülle

auf einen pH-Wert unter 5,5 sind nur sehr geringe gasförmige Verluste zu erwarten. Die Ammoniummenge dürfte sich deshalb mit Ausnahme der oben beschriebenen Unsicherheiten nicht verändern. Die Ammoniumsulfatlösung dringt sehr schnell in den Boden ein und dürfte deshalb ebenfalls nur zu sehr geringen gasförmigen Verlusten führen.

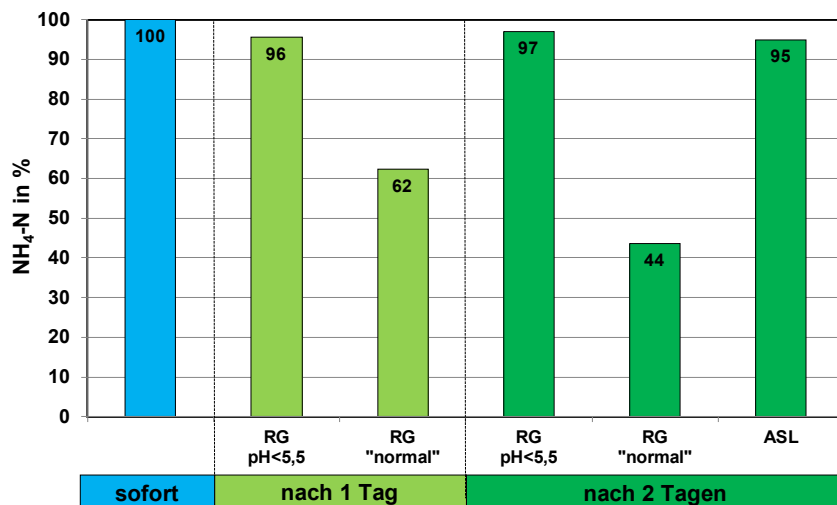


Abb. 2: Ammoniumstickstoff nach Ausbringung von Rindergülle bzw. Ammoniumsulfatlösung (ASL) auf Grünland

Wie in Abbildung 2 zu sehen ist, wurde mit diesem Verfahren nach 1 bzw. 2 Tagen mit der angesäuerten Rindergülle 96 bzw. 97 % des Ammoniums gegenüber einer sofortigen Untersuchung wiedergefunden. Das Ammonium in der ausgebrachten ASL-Variante konnte nach 2 Tagen gegenüber sofortiger Untersuchung zu 95 % wiedergefunden werden. Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass maximal 3-5 % des Ammoniumstickstoffs in andere N-Verbindungen umgebaut bzw. von den Pflanzen aufgenommen werden. Die Variante mit „normaler“ Rindergülle auf Grünland zeigte ein deutlich anderes Bild. Bereits nach einem Tag konnten nur noch 62 % des Ammoniums gefunden werden. Dieser Wert verringerte sich nach 2 Tagen auf 44 %. Aus den Ergebnissen wird gefolgert, dass die nicht gefundenen Ammoniummengen gasförmig verloren gegangen sind.

Um die Streuung der Ergebnisse beurteilen zu können wurden die Untersuchungen in 4-facher Wiederholung angelegt. Die Einzelergebnisse sind in Abb. 3 dargestellt. Bei der gesamten Versuchsserie wurde eine Grenzdifferenz (GD 5 %) von 5 % nach dem t-Test berechnet.

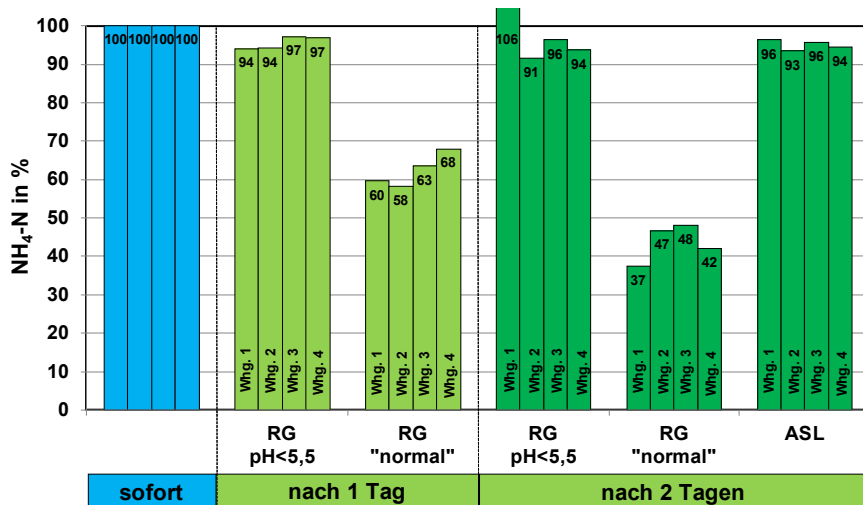


Abb. 3: Ammoniumstickstoff nach Ausbringung von Rindergülle bzw. Ammoniumsulfatlösung (ASL) auf Grünland – Ergebnisse der einzelnen Wiederholungen

Bei der Berechnung der tatsächlichen gasförmigen Verluste muss noch die Wiederfindungsrate der über die Gülle ausgebrachten Ammoniummenge berücksichtigt werden. Bei dem in diesem Vergleich verwendeten Boden (uL) konnte nach der Ausbringung der Gülle bei sofortiger Untersuchung des Bodens (mit Gülle) die ausgebrachte Nährstoffmenge nicht zu 100 % wiedergefunden werden (Abb. 4). Trotz der oben beschriebenen Untersuchung konnten nur ca. 90 % des über Gülle ausgebrachten Ammoniumstickstoffs im Boden wiedergefunden werden. Die restlichen 10 % sind vermutlich im Boden sehr fest gebunden und konnten deshalb nicht extrahiert werden. Bei der Berechnung der Ausbringungsverluste muss dies berücksichtigt werden.

In dem oben genannten Beispiel wurde bei Rindergülle auf Grünland nach 2 Tagen noch 44 % des Ammoniumstickstoffs gegenüber sofortiger Untersuchung wiedergefunden. Daraus könnte abgeleitet werden, dass 56 % (100 minus 44) des Ammoniumstickstoffs gegenüber der sofortigen Untersuchung gasförmig entwichen sind. Da aber bei der sofortigen Untersuchung nur 90 % des ausgebrachten Stickstoffs gefunden wurden, sind auch nur 56 % von 90 % gasförmig entwichen. Daraus berechnet sich ein gasförmiger Verlust von 50 % (90 % von 56).

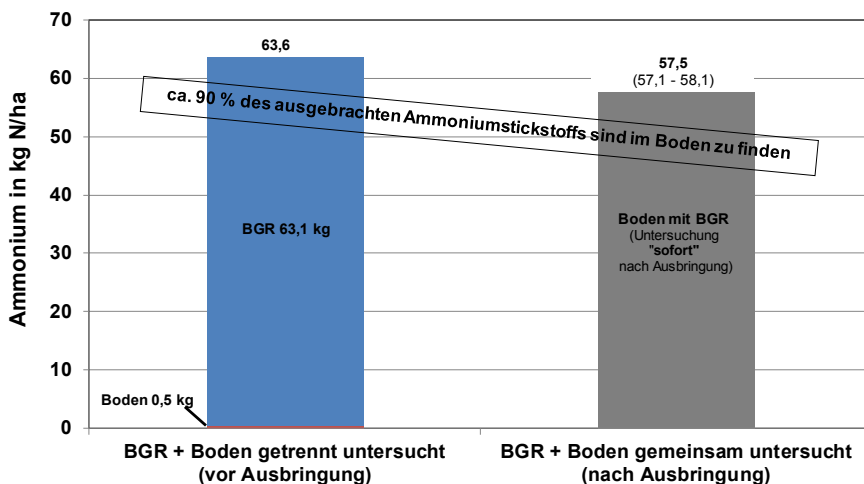


Abb. 4: Vergleich der Ammoniumuntersuchung vor und nach der Ausbringung, Biogasgärrest

Bei kritischer Betrachtung könnte die Korrekturrechnung der Wiederfindungsrate überbewertet sein, da auch der fest gebundene Stickstoff im Boden je nach Ammoniumkonzentration unterschiedlich sein kann. Im Gegensatz dazu wurde aber in der Berechnung der gasförmigen Verluste die N-Aufnahme bzw. der N-Umbau in andere N-Verbindungen nicht berücksichtigt. Beide Größen könnten zwischen 1 und 5 % liegen und heben sich daher weitgehend auf.

Beispiel für ein Ergebnis

Abbildung 5 zeigt beispielhaft ein Ergebnis, das mit der beschriebenen Differenzmethode ermittelt wurde. Dabei sind die N-Verluste der ersten 7 Tage (168 Stunden) nach der Ausbringung dargestellt. Es wurden die Einzelergebnisse der Wiederholungen abgebildet, woraus auch die geringe Streuung der Ergebnisse sichtbar ist.

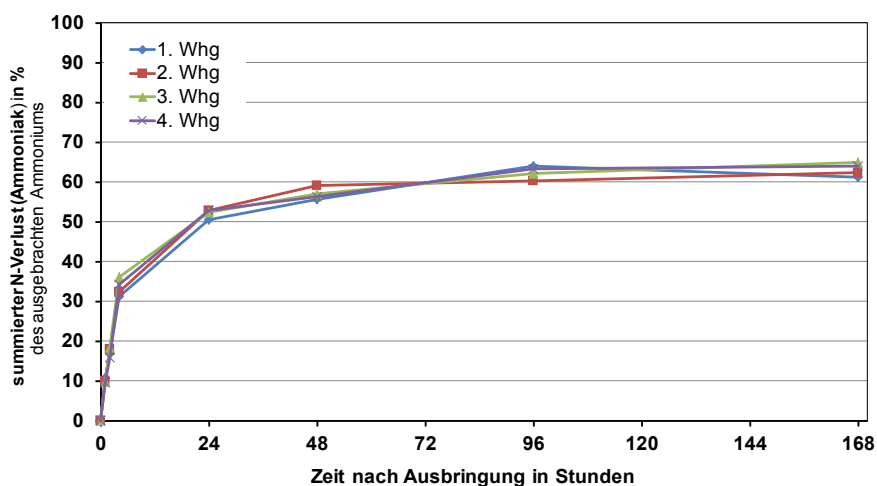


Abb. 5: N-Verluste (Ammoniak) nach Ausbringung von Biogasgärest in Abhängigkeit von der Zeit (Acker ohne Einarbeitung)

4 Schlussfolgerungen

Mit dem beschriebenen Verfahren können unter Praxisbedingungen die Ammoniakverluste von organischen Düngern mit den unterschiedlichsten Fragestellungen mit einer Unsicherheit von ca. 5 % abgeleitet werden. Das einfache Verfahren liefert bei einem vergleichsweise geringen Aufwand ohne aufwändige Messtechnik auf dem Feld sehr kostengünstige und zuverlässige Ergebnisse.

Auf diese Weise ist es möglich, viele unterschiedliche Bedingungen bei der Ausbringung von organischen Düngern zu testen und mögliche Gegenmaßnahmen zu bewerten.

Literaturverzeichnis

Umweltbundesamt 2016:

<https://www.umweltbundesamt.de/daten/luftbelastung/luftschaedstoff-emissionen-in-deutschland/ammoniak-emissionen>

VDLUFA Methodenbuch 2002 Band I A 6.1.4.1 (N_{min}-Labormethode)