

Modellanlage zur Bestimmung von Ammoniakverlusten aus organischen und mineralischen Düngern unter kontrollierten Bedingungen

Klaus Vilsmeier, Martina Rank und Anton Amberger

Lehrstuhl f. Pflanzenernährung der TU München-Weihenstephan, 8050 Freising 12

Eingegangen: 19. Mai 1989

Angenommen: 9. August 1989

Zusammenfassung - Summary

Es wurde ein geschlossen-dynamisches Modell mit kontinuierlicher Erfassung der Ammoniakverluste entwickelt.

Das NH₃, das von der Bodenoberfläche entweicht, wird in eine Säurevorlage eingeleitet. Der pH-Anstieg entspricht dieser NH₃-Menge und wird mit einem Datenerfassungsgerät registriert.

Die Windgeschwindigkeit ist im Bereich von 100 bis 400 l Luft/h, das entspricht einem 12 bis 40-fachen Luftaustausch/min, die Temperatur zwischen +5° und +30°C einstellbar. Darüberhinaus kann die Luftfeuchtigkeit gezielt reguliert werden.

Die Prüfung des Modells ergab eine Abweichung von max. 0.6% zwischen pH-Messung und Destillation.

Die durchschnittliche Wiederfindungsrate betrug 97.2%.

A model system for the determination of ammonia losses from organic and mineral fertilizers under controlled conditions

A closed-dynamic model was developed for the continuous registration of losses of ammonia.

NH₃ escaping from the soil surface is introduced to an acid trap. The resulting increase in pH is equivalent to the amount of NH₃ and is recorded by an automatic data recorder. Wind velocity in this system can be adjusted between 100 and 400 L air/h, which corresponds to a 12 to 40-fold total air exchange per minute. Temperature can be regulated between +5°C and +30°C. In addition, air humidity can be controlled. The testing of the model revealed deviations of maximally 0.6% between measured pH value and distillation. The average recovery amounted to 97.2%.

Einleitung

Ammoniak gilt als ein potentieller Luftschadstoff. Besonders Nadelhölzer sind empfindlich gegenüber höheren NH₃-Gehalten. Buijsmann et al. (1986) errechneten für Europa eine jährliche NH₃-Emission von 6.4 · 10⁶ t, der größte Anteil stammt aus der tierischen Produktion. Diese Menge bewirkt maximale N-Einträge von mehr als 70 kg N/ha und Jahr in Kronenregionen von Fichtenwäldern in Norddeutschland (Ellenberg, 1986). Zur Bestimmung der NH₃-Verluste gibt es Labormethoden und Messungen im Freiland.

Im geschlossen-statischen System (Volk, 1970; Bremner und Douglas, 1971) ist der Gasaustausch mit der Atmosphäre eingeschränkt, so daß sich die NH₃-Verflüchtigung gering hält. Das halb-offene System erlaubt einen Gasaustausch mit der Atmosphäre durch Diffusion (Nömmik, 1973), die Luftbewegung ist allerdings weitgehend unterbunden.

Im geschlossen-dynamischen System transportiert ein über die Bodenoberfläche streichender Luftstrom das aus dem Boden und Dünger entweichende Ammoniak, das in einer Säurevorlage gelöst wird (Watkins et al., 1972; Kissel et al., 1977; Hoff et al., 1981).

Im Vergleich der 3 Labormethoden ergaben sich nach Untersuchungen von Marshall und Debell (1980) folgende signifikante Unterschiede:

Methode	% N-Verluste
geschlossen-statisch	13
halb-offen	17
geschlossen-dynamisch	22-26

Messungen im geschlossen-statischen System zeigen zu geringe NH₃-Verluste; die Meßergebnisse des geschlossen-dynamischen Systems kommen denen unter Feldbedingungen am nächsten (Marshall und Debell, 1980).

Der Hauptvorteil von Laboruntersuchungen liegt darin, daß einzelne Einflußgrößen konstant gehalten und so weitgehend unabhängig voneinander untersucht werden können, was im Freiland unmöglich ist.

Das Ziel der folgenden Untersuchungen war die Entwicklung eines geschlossen-dynamischen Meßsystems mit, im Gegensatz zu bestehenden Systemen, kontinuierlicher NH₃-Messung.

Meßsystem

Das Ammoniak, das aus dem Boden entweicht, wird in eine Säurevorlage mit bekanntem pH-Wert geleitet und führt dort zu einem pH-Anstieg, der der entwichenen NH₃-Menge entspricht. Die Änderung der pH-Werte wird kontinuierlich registriert (Abb. 1).

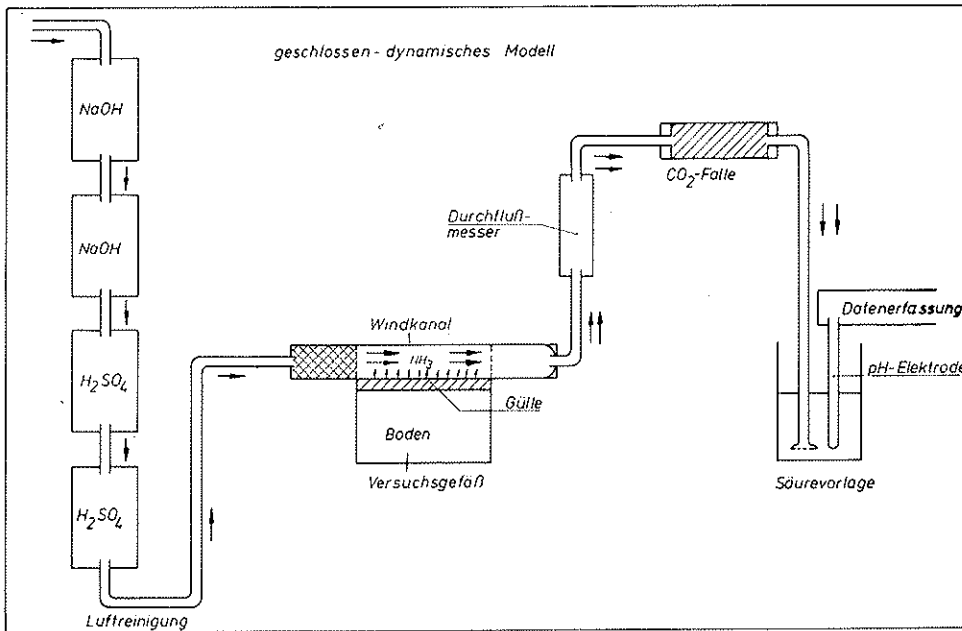


Abbildung 1: Aufbau des Modells
Figure 1: Layout of the system

Druckluft wird gereinigt, angefeuchtet und gleichmäßig auf 20 Versuchsgefäße verteilt. Die Reinigung erfolgt über je 2 hintereinandergeschaltete Waschflaschen mit H_2SO_4 (5 - 40%) und 1 M NaOH, um Verfälschungen durch Luft- NH_3 und $-CO_2$ auszuschalten. Gleichzeitig kann mittels der Schwefelsäurekonzentration die Luftfeuchtigkeit definiert und reguliert werden.

Durchflußmesser (Rotameter M40 mit Glasschwebekörper, Fa. Rota) mit Dosierventilen regulieren die Luftmenge von 100 - 400 l/h, das entspricht einem 12 - 48 fachen Luftaustausch/min.

Versuchsanordnung

Eine Versuchseinheit besteht aus einem Versuchsgefäß und einem Windkanal, der mit Schraubzwingen befestigt werden kann. Eine Gummidichtung schließt die beiden Teile luftdicht ab (Abb. 2).

Um auch einer praxisüblichen Düngereinarbeitung in die oberen 5 - 7 cm Boden möglichst gerecht werden zu können, hat das Versuchsgefäß eine Tiefe von 10 cm. Die Grundfläche beträgt 50 cm^2 (10 x 5).

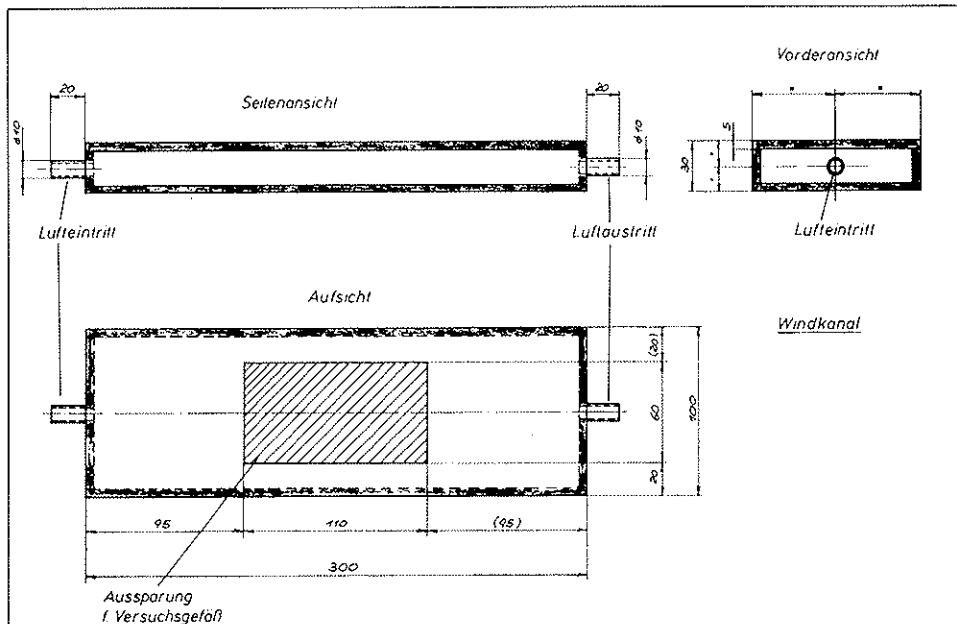


Abbildung 2: Versuchseinheit, bestehend aus Versuchsgefäß und Windkanal
Figure 2: Experimental unit consisting of experimental vessel and wind tunnel

Der vordere Teil des Windkanals ist mit fest gepreßter Glaswolle gefüllt, im hinteren Teil sind die Ecken mit Silikon abgerundet. Um über der Fläche einen laminaren Luftstrom zu erhalten, wurde der Windkanal in Länge und Breite größer gewählt als das Versuchsgefäß. Dadurch werden Turbulenzen und ein Stau des Ammoniaks in Ecken und Kanten vermieden, so daß sich an keiner Stelle ein NH_4/NH_3 -Gradient aufbauen kann. Das aus der ganzen Bodenoberfläche unter gleichen Bedingungen entweichende Ammoniak wird damit sofort und gleichmäßig abtransportiert und direkt der Messung zugeführt.

Da die Ammoniakmessung auf einer pH-Erhöhung basiert, wird Kohlendioxid, das zusammen mit Ammoniak aus dem Boden entweicht, vorher in einer CO_2 -Falle (Glasröhre mit Natronkalk) aufgefangen.

Der Luftstrom wird in eine Säurevorlage durch einen kleinen Glasballon mit feinen Löchern geleitet, um eine Feinstverteilung der Luft zu gewährleisten.

Als Säurevorlage wird Orthophosphorsäure verwendet, die als 3-wertige Säure eine mehrstufige Titrationskurve aufweist; eine Säurestärke von 0.0125 N mit einem Ausgangs-pH von ca. 2.5 und einem maximalen End-pH von ca. 8 hat sich als zweckmäßig erwiesen.

Anhand einer Eichkurve kann der jedem pH-Wert entsprechende N-Verlust abgelesen werden (Abb. 3).

Die pH-Werte werden mit Einstabmeßketten (Orion: System Ross, Modell 81-02) gemessen, die vor jedem Versuch mit 4 Pufferlösungen (pH 2.00, 4.66, 7.00, 9.18) geeicht werden. pH-Werte sind temperaturabhängig; eine Änderung aufgrund von Temperaturschwankungen muß nicht mit berücksichtigt werden, da Elektrodeneichung und Messung bei gleicher Raumtemperatur erfolgen.

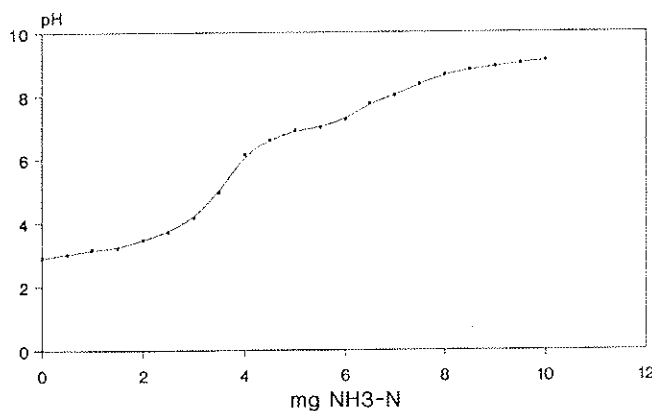


Abbildung 3: Bestimmung der NH_3 -Verluste; Eichkurve
Figure 3: Calibration curve for the determination of NH_3 losses

Ein Datenerfassungsgerät (3530 Orion, Fa. Schlumberger) zeichnet kontinuierlich alle 5 Minuten die pH-Werte von jeweils 20 Parallelen auf und bildet für 4, bzw. 8 Stunden einen Mittelwert.

Alle Anschlußverbindungen bestehen aus PVC-Schläuchen, Versuchsgefäße und Windkanal aus Plexiglas; die Säurevorlage befindet sich in Polyethylenflaschen (300 ml).

In die Versuchsgefäße werden je 400 g Boden gefüllt, eingerüttelt und auf die gewünschte Wasserkapazität eingestellt. Anschließend kann die Düngung erfolgen. Die gesamte Apparatur mit Ausnahme des Datenerfassungsgerätes befindet sich in einer Klimakammer - somit sind Temperaturen von $+5^\circ\text{C}$ bis 30°C einstellbar.

Tabelle 1: Ammoniakbestimmung über pH-Messung und N-Wiederfindungsrate im Modell. NH_4Cl -Lösung zu Versuchsbeginn: 49 mg $\text{NH}_4\text{-N}$
Table 1: Determination of ammonia by pH measurements and recovery of N in the system. Initial NH_4Cl solution contained 49 mg $\text{NH}_4\text{-N}$

Versuchsgefäß	Rest-N in der Lösung (mg N)	pH-Vorlage	NH ₃ -Verlust		Wiederfindungsrate (%)
			Eichkurve (mg N)	Destillation (mg N)	
1	20.45	8.5	26.6	26.62	96.1
2	20.44	8.6	27.0	27.10	97.0
3	20.55	8.6	27.0	27.05	97.1
4	20.68	8.5	26.6	26.55	96.4
5	20.43	8.7	27.7	28.00	98.8
6	20.52	8.7	27.7	27.43	97.9
7	20.60	8.5	26.6	26.50	96.1
8	20.55	8.7	27.7	27.40	97.9
9	20.63	8.6	27.0	27.25	97.7
10	20.48	8.8	28.4	28.10	99.1
11	20.42	8.5	26.6	26.80	96.4
12	20.58	8.6	27.0	27.17	97.4
13	20.40	8.6	27.0	26.95	96.6
14	20.57	8.7	27.7	27.85	98.8
15	20.60	8.6	27.0	26.90	96.9
16	20.60	8.6	27.0	27.00	97.1
17	20.43	8.5	26.6	26.35	95.5
18	20.63	8.6	27.0	27.10	97.4
19	20.65	8.7	27.7	27.60	98.5
20	20.60	8.5	26.6	26.50	96.1

Erstellung der Eichkurve

Eine 0.05 N H_3PO_4 wurde im 20 l Ballon auf Vorrat angesetzt. Zur Erstellung der Eichkurve wurden definierte NH_3 -Mengen aus einer 0.1 N NH_4Cl -Lösung destilliert (1 - 2.5 - 5 - 7.5 - 10 - 15 - 20 - 25 - 30 - 35 - 40 - 45 - 50 - 55 mg N); 50 ml der H_3PO_4 dienten als Vorlage. Nach Destillation von 150 ml war dieser Vorgang beendet. Anschließende pH-Messungen der Vorlagen ergeben die Beziehung zwischen N-Verflüchtigung und pH-Wert.

Im Modell wurden 50 ml der Säure, mit dest. Wasser auf 200 ml aufgefüllt, als Säurevorlage verwendet.

Prüfung des Modells

35 ml einer 0.1 N NH_4Cl -Lösung, entsprechend 49 mg NH_4-N , wurden in jedes der 20 Versuchsgefäße pipettiert. 200 ml der 0.0125 N H_3PO_4 dienten als Vorlage. Kurz vor dem Anschluß der Gefäße wurden der pH-Wert der Ammoniumchlorid-Lösung mit NaOH auf 13 erhöht. Die Ammoniakentwicklung setzte sofort ein.

Die NH_3 -Bestimmung der Vorlage erfolgte auf zweifache Weise: die dem End-pH entsprechende NH_3 -Menge wurde aus der Eichkurve abgelesen, zusätzlich wurden aber auch die Vorlagen destilliert und somit die NH_3 -Menge über Titration bestimmt. Darüberhinaus wurden die Rest-N-Mengen der NH_4Cl -Lösung ebenfalls durch Destillation ermittelt.

Nach Tab. 1 differieren die Werte der Eichkurve (über pH-Bestimmung) und der Destillation der Vorlage lediglich um maximal 0.3 mg N. Das ergibt eine versuchsbedingte Abweichung von höchstens 0.6% zwischen pH-Messung und Destillation.

Die Wiederfindungsrate des Stickstoffs zu Versuchsende - aus der Destillation der NH_4Cl -Lösung und der Vorlage bestimmt - liegt in jedem Fall über 95% die durchschnittliche N-Wiederfindungsrate beträgt somit 97.2%.

Die Rest-N-Mengen der NH_4Cl -Lösung betragen zu Versuchsende ca. 20 mg. Der pH-Wert der Lösung hatte sich auf ca. 7.3 eingependelt, die Ammoniakabstreubung war damit beendet.

Damit war sichergestellt, daß das Modell einwandfrei arbeitet. Mittlerweile sind viele Versuche zur Bestimmung von NH_3 -Verlusten aus Gülle bzw. aus Mineraldüngern durchgeführt worden, über deren Ergebnissen in folgenden Arbeiten berichtet wird.

Die Autoren danken der DFG für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- Bremner, J.M.; L.A. Douglas (1971): Decomposition of urea phosphate in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 35, 575-578
- Buijsman, E.; H.F.M. Maas; W.A.H. Asman (1986): Anthropogenic NH_3 -emissions in europe IMOU-report R-86-17
- Ellenberg, H. (1986): Veränderungen von Artenspektren unter dem Einfluß von düngenden Immissionen und ihre Folgen. *Allgemeine Forstzeitschrift* 19, 466-467
- Hoff, J.D.; D.W. Nelson; A.L. Sutton (1981): Ammonia volatilization from liquid swine manure applied to cropland. *J. Environ. Qual.* 10, 90-95
- Kissel, D.E.; H.L. Brewer; G.F. Arkin (1977): Design and test of a field sampler for ammonia volatilization. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 41, 1133-1138
- Marshall, V.G.; D.S. Debell (1980): Comparison of four methods of measuring volatilization losses of nitrogen following urea fertilization of forest soils. *Can. J. Soil Sci.* 60, 549-563.
- Nõmmik, H. (1973): The effect of pellet size on the ammonia loss from urea applied to forest soil. *Plant Soil* 39, 309-318
- Volk, G.M. (1959): Volatile loss of ammonia following surface application of urea to turf or bare soils. *Agron. J.* 51, 746-749
- Watkins, S.H.; R.F. Strand; D.S. Debell; J. Esch, Jr. (1972): Factors influencing ammonia losses from urea applied to northwestern forest soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 36, 354-357.

[P4649P]