

Über die Bestimmung der Konzentration und des Nährstoff-
gehalts der Gülle mit Hilfe des Refraktometers.

Von der

Fakultät für Landwirtschaft
der Technischen Hochschule München

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Landwirtschaft

genehmigte Abhandlung.

Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur

Max H u p f a u e r geboren zu München

- I. Berichterstatter: Prof. Dr. phil. Eduard Hofmann
II. Berichterstatter: Prof. Dr. phil. Dr. agr. h. c. P. Ehrenberg

Tag der Einreichung der Arbeit: 20. März 1953

Tag der Annahme der Arbeit: 22. Juni 1953

Über die Bestimmung der Konzentration und des Nährstoff-
gehalts der Galle mit Hilfe des Refraktometers.

	Seite
Einleitung	1
Theoretischer Teil	7
Experimenteller Teil	19
I. Untersuchungsmethoden	
A. Refraktion	19
B. Spezifisches Gewicht	20
II. Untersuchungen an Rinderharnen	21
A. Refraktionszahlen und spezifische Gewichte	
1. Für unverdünnte, unvergorene Rinderharnen	
a) Zusammenstellung von Refraktometerszahlen und Werten für das spezifische Gewicht unverdünnter, unvergorener Rinderharnen, nach den Werten der Refraktometerszahlen geordnet.	21
b) Zusammenstellung von Refraktometerszahlen und Werten für das spezifische Gewicht unverdünnter, unvergorener Rinderharnen, nach Morgen- und Abendharnen geordnet.	25
c) Zusammenstellung von Refraktometerszahlen und Werten für das spezifische Gewicht unverdünnter, unvergorener Rinderharnen, nach Fütterung und Rasse geordnet.	32
d) Einfluß der Vergärung auf Refraktometerszahl und spezifisches Gewicht unverdünnter Rinderharnen.	37
e) Schwankungen der Refraktometerszahl und des spezifischen Gewichtes bei den Harnen e i n e r Kuh.	40
2. Einfluß der Verdünnung auf die Werte von Refraktion und spezifischem Gewicht unvergorener Rinderharnen.	49
a) Meßwerte	49
b) Mittelwerte	51

3. Einfluß der Temperatur auf die Refraktometerzahl und das spezifische Gewicht unvergorener konzentrierter und verdünnter Rinderharnen.	57
4. Einfluß der Temperatur auf die Refraktometerzahl und das spezifische Gewicht vergorener konzentrierter und verdünnter Rinderharnen.	74
5. Werte für die Veränderung der Refraktometerzahlen und der spezifischen Gewichte unvergorener sowie vergorener Rinderharnen bei Änderung der Temperatur und bei verschiedenen Verdünnungen.	87
B. Darstellung der Beziehungen zwischen Refraktometerwert, spezifischem Gewicht, Asche, K_2O, Gesamt-N und P_2O_5 bei unvergorenen, unverdünnten Rinderharnen.	92
III. Untersuchungen an Galleproben	96
A. Ermittlung von Werten für die Refraktometerzahl und das spezifische Gewicht.	
1. Messwerte	96
2. Mittelwerte	97
3. Abhängigkeit von der Temperatur	102
4. Werte für die Veränderung der Refraktometerzahlen und des spezifischen Gewichtes von Gallen, in Abhängigkeit von Temperatur und Verdünnungsgraden.	115
5. Feststellung je eines Einheitsmittelwertes für die Veränderung von Refraktometerzahl und spezifischem Gewicht von unvergorenen, und vergorenen Harnen sowie Gallen, bei Änderung der Temperatur.	115
B. Die Beziehungen zwischen Refraktometerzahl, spezifischem Gewicht, Gesamt-N, P_2O_5, CaO und Asche bei verschiedenen Gallen (nach steigenden Werten der Refraktometerzahlen geordnet).	120
Zusammenfassung	130
Literaturverzeichnis	133
Anhang: Versuchsprotokolle	135

V o r w o r t .

Bei der Durchführung von Forschungsarbeiten, welche im Auftrag des Kuratoriums für Technik in der Landwirtschaft und mit HILF-Mitteln des Bundes-Ernährungsministeriums auf dem Gebiet neuester technischer Verfahren der Gülleabbringung an der Bayer. Landesanstalt für landwirtschaftliches Maschinenwesen in Weihenstephan vorgenommen wurden, wurde dem Verfasser immer wieder von der Praxis der Wunsch nach einer Schnellmethode zur Bestimmung von Konzentration und Nährstoffgehalt der Gülle vorgetragen.

In den folgenden Ausführungen ist der Versuch unternommen worden, ein solches Verfahren zu entwickeln.

Herr Prof. Dr. E. H o f m a n n , Direktor des Agrarchemischen Institutes der Landwirtschaftlichen Fakultät der Technischen Hochschule München und der Hauptversuchsanstalt für Landwirtschaft in Weihenstephan, hat dem Verfasser bei der Durchführung dieser Arbeit durch zahlreiche wertvolle Ratschläge und die Fertigstellung der notwendigen chemischen Analysen stets unterstützt.

Ich möchte daher Herrn Prof. Dr. E. Hofmann für die ständige Förderung meiner Arbeit an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Einleitung

Wenn man die Fachliteratur der letzten Jahre verfolgt, so kann man ein lebhaftes Interesse der Landwirtschaft an den Fragen der Gullerei feststellen. Es steht in enger Beziehung zum Bestreben, die Erträge der Grünlandwirtschaft zu steigern.

An den Brennpunkten der Gullerei im Allgäu und im Chiemgau haben deshalb gut besuchte Gulletagungen stattgefunden, um die verschiedenen Verfahren der Gullerei weiteren Kreisen der Landwirtschaft nahezubringen, Erfahrungen auszutauschen und Anregungen für die Verbesserung der Verfahrenstechnik zu geben.

Mit der Wiederbelebung dieses Düngungsverfahrens traten infolge der inzwischen entwickelten technischen Möglichkeiten eine Reihe neuer Probleme auf, wie z.B. die Mistverflüssigung, die Gullewerfer und insbesondere die Gulleverregnung.

Das bayerische Alpenland, insbesondere das Allgäu, ist das deutsche Ursprungsgebiet der Gullerei, deshalb war es zweckmäßig, die mit den neuen Verfahren zusammenhängenden Fragen von Weißenstephan aus zu untersuchen.

Der Verfasser hat im Dezember 1950 vom Kuratorium für Technik in der Landwirtschaft einen Forschungsauftrag zur Untersuchung und Weiterentwicklung der Gulletechnik, unter besonderer Berücksichtigung neuerzeitlicher Gullemethoden, erhalten.

In Rahmen dieser Arbeiten wurde immer wieder beobachtet, daß über Konzentration und Nährstoffgehalt der verwendeten Gülle nur sehr ungenaue, vielfach sogar widersprechende Angaben gemacht wurden.

Während man bei der Verteilung der mineralischen Dünger genau rechnet und Angaben über deren Nährstoffgehalt verlangt und auch beim Stallmist über den Düngewert verhältnismäßig gut unterrichtet ist, weiß man bei der Güllerei über Konzentration und Nährstoffgehalt des ausgebrachten Gemisches verhältnismäßig wenig. Damit fehlt jede Grundlage für richtige Berechnung der notwendigen, zusätzlichen mineralischen Düngung, insbesondere mit Phosphorsäure. Dieser Mangel wurde von erfahrenen Praktikern auch immer wieder schmerzlich empfunden. So schreibt GEIGER (1) wie folgt:

"Wenn man auch anzunehmen ist, daß die moderne Dünggüllerei allmählich die alte Dick-(Gür-)güllerei ablösen wird - sie ist auch bei Vorhandensein der alten großen Gruben sehr wohl durchführbar und wird auch vielerorts schon angewendet - so kommt man auch bei der Dünggüllerei leider nicht um die Tatsache herum, daß der Nährstoffgehalt der Gülle sehr großen Schwankungen unterworfen ist, daß der Nährstoffgehalt meist unbekannt ist und daß auch durch den Zusatz von mehr oder weniger Wasser nichts über den tatsächlichen Nährstoffgehalt der Gülle bekannt wird. Die Praxis wendet die Gülle meist gefühls- und erfahrungsgemäß an. Es wäre daher zu begrüßen, wenn unsere Wissenschaft ein einfaches und schnelles, billiges und genaues Verfahren zur Bestimmung wenigstens des Stickstoff- und Kaligehaltes der Gülle heranzubringe, um der Praxis ihre sparsamste und doch zweckmäßigste und rentabelste Anwendung zu ermöglichen."

Ferner L. ANSCHLER (2), der Güllfachmann des Chicagos:

"Bis heute müssen wir immer nur mit der Annahme arbeiten, die Gülle habe diese und jene Nährstoffe. Ein vereinfachtes Verfahren zur Nährstoffbestimmung würde uns sowohl

für die Höhe der in der Gülle verabreichten Nährstoffe als auch für die Ergänzungsdüngung Klarheit schaffen. Die unterschiedliche Zusammensetzung der Gülle wechselt von Mal zu Mal; wir tappen also mehr oder weniger im Dunkeln und können nur nach der Erfahrung und nach dem Gefühl gehen."

Wiederholt wurde also der Wunsch nach einem einfachen Meßverfahren zur Feststellung der Güllekonzentration zum Ausdruck gebracht.

Die Untersuchung von Gülleproben im Laboratorium wird wegen des unbequemen Versandes und der zeitraubenden Dauer bis zum Eintreffen des Ergebnisses für die Praxis nur in besonderen Fällen in Frage kommen.

Andererseits ist die richtige Verdünnung der Gülle für den wirtschaftlichen Erfolg von ausschlaggebender Bedeutung. Zu hohe Konzentrationen, wie sie besonders bei der alten Dick- bzw. Gurgüllerei üblich waren, bringen bei wiederholter Anwendung erhebliche Schäden durch Förderung der sogenannten Gülleflora.

L. ANSCHLER (3) schreibt darüber wie folgt:

"Diese Gurgülle hatte eine verblüffend rasche Wirkung namentlich dann, wenn es beim Ausbringen regnete. Natürlich war man auch darauf gekommen, daß man ohne Regen Verbrennungen der Narbe hervorrief; an Schleichtwettertagen hatte man aber zum Güllen Zeit. Und bei der Erhöhung der Gullgaben, von der man schließlich das Heil erhoffte, - anfangs stiegen nämlich auch die Erträge sehr an, weil das Grünland ja immer hatte hungern müssen - traten die Schäden der Gurgüllerei unso offenkundiger hervor. Man mußte es sehen, wie sehr sich der Pflanzenbestand änderte: die typischen Gullwiesen, auf denen Kräuter - hier ausgesprochen als Unkräuter - vorherrschten, entstanden; da gab es den Ampfer, eine Reihe von Umbelliferen mit ihren großen weißen Dolden.

Auf den Weiden ging's langsamer wegen des Bisses und Trittes der Tiere. Aber auch hier blühte es gelb von Löwenzahn und der Breitwegerich deckte große Flächen. Weil aber damals in Gullgebieten der Egertwirtschaft viel mehr geschädigt wurde als heute, konnte man fast einen bestimmten Turnus bei den Gullschäden feststel-

len; der Unbruch zu Acker stumpfte die Schäden ab, behob sie auch zum großen Teil. Im ersten Jahr der Bgartweise waren Stickstoff und Phosphorsäure und Kalk im Boden infolge der sich allmählich zersetzenden Humusbestandteile des ungebrochenen Rasens noch in bescheidenem Maße vorhanden. Diese Vorräte waren aber schnell aufgezehrt. Es erschienen rasch tiefwurzelnde Unkräuter wie Löwenzahl, Bärenklau, Wiesenkerbel, Pastinak und andere wieder. Namentlich die Ampferarten und verschiedene Doldenblütler gaben ein schlechtes Grünfutter für die Tiere. Durchfall und Abmagerung waren die Regel. Schäden bei Pflanze und Tier gaben Veranlassung zu Klagen und Fragen."

Es wurden also durch zu hohe Konzentrationen die wertvollen Gräser und Leguminosen (Kleearten) zurückgedrängt und die weniger wertvollen Kräuter sehr gefördert.

Andererseits ist aber auch eine übermäßige Verdünnung aus betriebswirtschaftlichen Gründen zu verwerfen, weil sie große Wassermengen, viel Grabenraum, besonders starke Pflanzaggregate, weite Rohrdimensionen und entsprechende Verteiler verlangen, wodurch die betriebswirtschaftlichen Aufwendungen für die Gülleverteilung erheblich ansteigen.

Auch bei der Verwertung von vergerenem Tierharn, also Jauche, ist eine Schnellbestimmung der Konzentration des Gemisches, da ja Spülwasser aus dem Stall, sonstige Abwässer und teilweise auch Regen in die Jauchegrube kommen, von besonderer Bedeutung sind. Auch hier fehlt es in der Praxis noch sehr weit.

K. BEHNERT und W. SAUERLANDT (4) schreiben dazu wie folgt:

"Selbst in den bestgeleiteten Betrieben weiß man in allgemeinen nicht, wieviel Jauche jährlich anfällt; die Jauche wurde jeweils ausgefahren, wenn die meist viel zu kleine Grube überlief. An eine genaue Feststellung der Menge oder gar des Düngewertes oder schließlich an eine Berücksichtigung der Jauche im Düngervoranschlag hat man einfach nicht gedacht oder diese Maßnahmen nicht für nötig gehalten. Im Gegensatz dazu hat man jedoch den

Bedarf an Handelsdüngern äußerst genau berechnet und diese Aufwendungen auch bei der Planung des Düngervorschlages berücksichtigt. Auf der einen Seite wird scharf kalkuliert, auf der anderen Seite aber die Düngung mehr oder weniger dem Zufall überlassen."

Diese Tatsachen gaben Veranlassung zu prüfen, inwieweit die Refraktion einen Aufschluß über den Verdünnungsgrad von Harn oder Gülle zu geben imstande ist und ob man damit gleichzeitig einen Maßstab für den Nährstoffgehalt erhält.

Der Umstand, daß man in der Medizin zur Erkennung gewisser Krankheiten die Zusammensetzung des menschlichen Harns mit Hilfe des Refraktometers untersucht, war Veranlassung hierzu, außerdem wurde das spezifische Gewicht bestimmt. Beide Methoden sind verhältnismäßig einfach, insbesondere trifft dieses für die Refraktometrie zu.

Außerdem verwendet die Industrie zur schnellen Bestimmung der Lichtbrechung einfache Handrefraktometer, mit deren Hilfe man in wenigen Tropfen z.B. eines Zuckerrübensaftes den Zuckergehalt feststellen kann.

Wenn es möglich wäre, auf gleiche Weise auch bei Harn oder Gülle die Konzentration bzw. den Gehalt an Pflanzennährstoffen festzustellen, so wäre dies für die Landwirtschaft von Bedeutung, umso mehr als die flüssige Düngung nicht nur für die einstreuarmer Grünlandgebiete - in Bayern sind bereits etwa 8 000 Gülleanlagen in Betrieb - wichtig ist, sondern wie in der Fachpresse berichtet wird, auch bereits im Flachland viele Anhänger gewonnen hat.

Die Kenntnis der Refraktometerwerte von Hinderharnen dürfte außerdem bei Fütterungsversuchen und für die Tiermedizin von Bedeutung sein.

In dieser Absicht wurden die nachfolgenden Untersuchungen begonnen und durchgeführt. Wenn sie auch das Problem nicht vollständig klären konnten, so ergaben sich doch näherungsweise Beziehungen und Abhängigkeiten, die einen Anfang für die Entwicklung einer einfachen Meßmethode darstellen können.

Achtung

Im Hauptteil befinden sich sehr viele ganzseitige grafische Darstellung und auch sehr viele ausklappbare Tabellen.

Bei Bedarf muss hierfür auf ein gedrucktes Originalexemplar zurückgegriffen werden, weil Scans die wirklichen Inhalte dieser Seiten nur unvollständig oder nicht leserlich darstellen würden!

Zusammenfassung.

Bei einer Reihe von Rinderharnen und Galleproben wurden sowohl die Refraktometerwerte als auch die spezifischen Gewichte festgestellt. Die Veränderung dieser Werte in Abhängigkeit von Verdünnung und Temperatur wurde eingehend geprüft. Aus der chemischen Untersuchung dieser Proben war auch der Gehalt an Mineralstoffen, organischen Substanzen wie Stickstoff, Kali und Phosphor bekannt.

Es hat sich gezeigt, daß sowohl die Refraktometerwerte wie auch die spezifischen Gewichte der Harn- und Gallen vom Gehalt an den oben erwähnten Stoffen abhängig sind. Ferner konnte gezeigt werden, wie sich diese Werte unter dem Einfluß von Verdünnungen oder Temperaturschwankungen ändern.

Sowohl die Refraktometerwerte wie auch die spezifischen Gewichte sinken mit steigender Temperatur und fortschreitender Verdünnung. Diese Feststellung konnte sowohl für unvergorene Harn- wie für Jauchen (vergorene Harn-) und Gallen gemacht werden.

Im einzelnen konnte festgestellt werden, daß sich das spezifische Gewicht von unverdünnten, frischen Rinderharnen in den Grenzen von 1,0042 - 1,0410 bewegt. Die Refraktometerwerte der gleichen Proben liegen zwischen 19,5 - 50,5.

Da man in der Praxis bei den Jauchen und Gallen mit Harnproben von verschiedenen Tieren und aus verschiedenen Tages- und Fütterungszeiten zu tun hat, so kann

man mit Mittelwerten rechnen und zwar für das spezifische Gewicht für ein unverdünntes Harngemisch mit einem Wert von 1,0300, für die Refraktometerzahl eines solchen Gemisches mit dem Wert 40,8.

Bei einer Verdünnung dieser Gemische, wie sie in der Landwirtschaft üblich ist, gleichen sich etwaige Schwankungen der Mittelwerte noch mehr aus. Dies wurde mit der Aufstellung einer Mittelwertkurve für Harn bei den verschiedensten Verdünnungsgraden bestätigt.

Da die Gulle im wesentlichen verdünnter Harn darstellt, so konnte angenommen werden, daß sie bezüglich der Refraktion und des spezifischen Gewichtes sich wie verdünnter Harn verhält. Diese Annahme konnte durch die Untersuchung bestätigt werden.

Stellt man die Refraktometerwerte und die spezifischen Gewichte, welche man mit verdünnten Harnen erhält, graphisch dar, so geben die entsprechenden Kurven der Gullen etwa den unteren Ast der Harnkurven wieder. Daraus können Rückschlüsse auf den Verdünnungsgrad der Gulle gezogen werden.

Bringt man außerdem die Werte der chemischen Analyse auf graphischem Weg in eine Beziehung zu den Refraktometerwerten, wie dies im letzten Abschnitt dargestellt ist, so kann man an Hand des Refraktometerwertes auch etwas über den Nährstoffgehalt der Gulle aussagen.

Wenn also bisher von allen interessierten Kreisen lebhaft bedauert wurde, daß für die Praxis kein Verfahren

vorhanden ist, welches uns gestattet, auf einfache und schnelle Weise Konzentration und Nährstoffgehalt einer Galle wenigstens näherungsweise zu bestimmen, um Schäden durch Überdüngung zu vermeiden, so kann angenommen werden, daß mit Hilfe einfacher Handrefraktometer nach der in der vorliegenden Arbeit geschilderten Methode ein Weg hierfür gezeigt werden konnte.

Literaturverzeichnis

1. GEIGER: Technik für Bauern und Gärtner. 12, 139, (1950)
2. ANSCHLER, L.: Die moderne Gullerei. S. 23, München 1952
3. ebenda S. 11
4. BEINERT, K. und W. SAUERLANDT: Der wirtschaftseigene
Dünger. S. 85, Berlin 1951
5. ANSCHLER, L.: Die moderne Gullerei. S. 9, München 1952
6. MANGOLD, E.: Handbuch der Ernährung und des Stoffwechsels
der landwirtschaftlichen Nutztiere.
II. Band. S. 421, Berlin 1929
7. GAREICHENS, G. bei E. MANGOLD: Handbuch der Ernährung und
des Stoffwechsels der land-
wirtschaftlichen Nutztiere.
II. Band, S. 421, Berlin 1929
8. SALKOWSKI, B.: ebenda
9. THIES, F.: ebenda
10. BEINERT, K. und W. SAUERLANDT: Der wirtschaftseigene
Dünger. S. 14, Berlin 1951
11. ebenda
12. MANGOLD, E.: Handbuch der Ernährung und des Stoffwechsels
der landwirtschaftlichen Nutztiere.
II. Band. S. 414, Berlin 1929
13. HAMMERSTEN, O. bei E. MANGOLD: Handbuch der Ernährung
und des Stoffwechsels
der landwirtschaftlichen
Nutztiere.
S. 421, Berlin 1929
14. AUERRIETH, W.: Die Chemie des Harns.
S. 5, Tübingen 1911

15. BRINERT, K. und W. SAUERLANDT: Der wirtschaftseigene
Dünger.
S. 86, Berlin 1951
16. ebenda S. 15
17. ebenda S. 100
18. GEIGER: Technik für Bauern und Gärtner.
12, 348, (1950)
19. MANGOLD, E.: Handbuch der Ernährung und des Stoff-
wechsels der landwirtschaftlichen
Nutztiere.
S. 421, Berlin 1929
20. ebenda
21. AUTENRIETH, W.: Die Chemie des Harns.
S. 5, Tübingen 1911
22. NEUBERG C.: Der Harn.
I. Teil, S. 20, Berlin 1911