

Ammoniakverluste nach Harnstoff- und Gölledüngung

U. Schmidhalter, M. Frank, S. Parzefall, M. Gassner, F. Lehmeier, M. Pardeller, C. Buchhart

Lehrstuhl für Pflanzenernährung TUM, Freising-Weihenstephan

1 Einleitung

Die NEC-Richtlinie (National Emission Ceilings) überträgt Deutschland die Verpflichtung bis 2010 die Emissionshöchstmenge auf 550 kt $\text{NH}_3 \text{ a}^{-1}$ zu reduzieren. Diese Höchstmenge wird zurzeit wesentlich überschritten und erfordert Maßnahmen zu ihrer Reduktion. Dieser Beitrag thematisiert die Erfassung von Ammoniakverlusten nach Harnstoff- und Gölledüngung, insbesondere Verluste nach Applikation von Harnstoff.

Die deutsche Landwirtschaft trägt 95 % zu den anthropogen verursachten Ammoniakemissionen bei, etwa 23 % davon werden den Mineraldüngern zugeordnet, u. a. Harnstoff. Das EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2016 gibt an, dass Verluste von Harnstoff am variabelsten sind und von 6-47 % reichen. Die Emissionsfaktoren sind jüngst verändert worden und liegen zurzeit bei 15,9 %/16,8 %. Einarbeitung von Harnstoff wie auch die Anwendung von Ureaseinhibitoren können Verluste reduzieren. Bezüglich der Emissionsfaktoren liegen sehr große Unsicherheiten vor, bedingt durch methodische Unsicherheiten, die Repräsentativität der Messungen (Zeit, Düngermenge, Fruchtart, Region). Es ist eher fraglich, dass die zurzeit gültigen EMEP-Emissionsfaktoren die Situation in Deutschland verlässlich abbilden. Eine vertiefte, regionalisierte Betrachtung ist deshalb zwingend erforderlich, insbesondere da der existierende Datensatz auf relativ wenigen Messungen sich deutlich unterscheidender europäischer und außereuropäischer Standorte beruht.

Verschiedene Techniken, Kammermethoden einschließlich Windtunnelsysteme, mikrometeorologische Messmethoden, Passivsammler und N-Bilanzierungsansätze sind in der Vergangenheit zur Erfassung von Ammoniakverlusten eingesetzt worden. Alle Methoden weisen Vor- und Nachteile auf. Eine gewisse Präferenz ist Windtunnel- und mikrometeorologischen Messungen,

insbesondere der Integrated Horizontal Flux (IHF) Methode, gegeben worden, jedoch kann keine Methode für sich in Anspruch nehmen, Verluste absolut zu erfassen.

Bisherige in Süddeutschland durchgeführte, mehrjährige Messungen zur Erfassung von Ammoniakverlusten nach Anwendung von Harnstoff und anderen Mineraldüngern haben vergleichsweise eher niedrige Verluste aufgezeigt (Weber et al., 2001, 2004; Schmidhalter et al., 2010; Schraml et al., 2016). Ammoniakverluste nach Düngung von Harnstoff zu Winterweizen betragen in den Jahren 2001-2004 0,1-2,7 % des gedüngten Stickstoffs und nach Düngung von Harnstoff auf unbestellte Böden nach der Getreideernte 2,6-16,3 %. Unter verlustfördernden Bedingungen im Grünland (feuchte Böden, keine Niederschläge) wurden in den Jahren 2007 und 2008 Ammoniakverluste von 7,2 % bzw. 9,1 % gemessen. Ureaseinhibitoren reduzierten Ammoniakverluste nach Einsatz von Harnstoff zu Winterweizen um 32-53 % (Weber et al., 2004) und um ca. 60 % nach Harnstoffdüngung im Grünland (Schraml et al., 2016).

Diese Messungen wurden mit einer halboffenen dynamischen Kammertechnik (Schraml et al., 2016; Khalil et al., 2006, 2009; Weber et al., 2004) durchgeführt. Mit dem Ziel, diese Technik wie auch andere Messmethoden (Differenzmethode; Passivsammler / kalibrierte geschlossene Kammermethode (Pacholski et al., 2017)) vergleichend zu bewerten, wurde eine neue, modifizierte ¹⁵N-Bilanztechnik entwickelt, die als mögliche Referenztechnik zur Erfassung von Ammoniakverlusten nach Düngung dienen könnte. Eine solche Technik sollte einfach, kostengünstig, präzise, einsetzbar in Kleinparzellen zur Bewertung verschiedener Verfahren (anorganische/organische Düngung, flüssige/granulierte Düngung) und an verschiedenen Standorten parallel einsetzbar sein. Die nachfolgend dargestellten Ergebnisse illustrieren Beispiele und zeigen neben den Verlusten nach organischer und mineralischer Düngung insbesondere bodenbedingte Unterschiede in den Ammoniakemissionen auf. Bilanzierungsmethoden unterscheiden sich im Allgemeinen gegenüber anderen Messmethoden, dass aufgrund des Verbleibs von Stickstoff im System auf den Verlust geschlossen wird, während bspw. Kammer- oder mikrometeorologische Methoden den Verlust aufgrund der Ammoniakkonzentration bzw. des Ammoniakflusses in der Atmosphäre erfassen.

2 Material und Methoden

Die Untersuchungen wurden im Zeitraum 2010-2016 unter Feldbedingungen bzw. feldähnlichen Bedingungen im Freiland durchgeführt. Diese umfassten sowohl mehrjährige Untersuchungen der Ammoniakverluste nach Einsatz von Harnstoff und Kalkammonsalpeter während insgesamt vier Vegetationsperioden von Weizen, wie auch eine mehrjährige Bewertung von Ammoniakverlusten nach Düngung von Harnstoff und flüssigen organischen Wirtschaftsdüngern auf verschiedenen Böden. Bei letzteren wurde sowohl die oberflächige Anwendung wie auch die Einarbeitung überprüft, und zusätzlich bei flüssigen Wirtschaftsdüngern (Rinder-, Schweine-, Biogasgülle) der Einfluss des Zeitraums nach Ausbringung, des Zeitpunktes, der Verdünnung sowie der Bodenbedeckung.

Neben der neu entwickelten ^{15}N -Bilanztechnik wurde auch die einfache N-Differenztechnik (Harper, 2005), die sich insbesondere zur Darstellung kurzfristiger Verluste nach Gülledüngung eignet (Offenberger et al., 2017) und die kombinierte Passivsammler / kalibrierte geschlossene Kammertechnik (Pacholski et al., 2017) eingesetzt und bewertet.

Die ^{15}N -Bilanztechnik bilanziert aufgrund des Verbleibs von markiertem Stickstoff im Boden bzw. in der Pflanze den Verlust von Ammoniak aus dem Boden-Pflanze-System. Da die Bilanzierungszeiträume sowohl bei flüssigen organischen Düngern (1-3 Tage) wie auch bei Harnstoff (7-14 Tage) kurz gewählt werden können, treten in der Regel keine nennenswerten Verluste in Form von Nitrat, Lachgas oder elementarem Stickstoff auf. Nitratverluste können durch geschlossene Systeme (in den Boden nach unten abgeschlossene Gefäße/Röhren) bzw. durch umfassende Tiefenbeprobung bis 1 m Tiefe nahezu vollständig ausgeschlossen werden. Zur Verifikation potentieller Lachgasverluste wurde parallel in den entsprechenden Untersuchungszeiträumen während zwei Jahren Lachgas erfasst. Allfällige Ammoniakverluste nach Probengewinnung wurden durch die Applikation organischer Säuren unterbunden. Die Bestimmung des verbleibenden markierten Stickstoffs erfolgte in den aufbereiteten festen Pflanzen- bzw. Bodenproben durch Massenspektrometrie. Eine detaillierte Methodenbeschreibung der modifizierten, neu entwickelten ^{15}N -Bilanztechnik ist in Vorbereitung.

3 Ergebnisse und Diskussion

Im Unterschied zur einfachen Differenzmethode, die die Ammoniumgehalte vor und nach Applikation von bspw. Gülle misst, erlaubt die ^{15}N -Methode eine quantitative Bewertung der Verluste. Die Extraktion von Ammoniumstickstoff ist abhängig von der Molstärke des Extraktionsmittels, d.h. schwächere Extraktionsmittel wie 0,01 M CaCl_2 , zum Teil aber auch 1 M KCl erlauben keine quantitative Rückgewinnung, da es zu mehr oder weniger intensiver Adsorption/Fixierung von Ammonium kommt, die mit zunehmender Zeitdauer zunimmt. Abbildung 1 zeigt dies beispielhaft für eingearbeitete bzw. oberflächlich ausgebrachte Gülle nach Extraktion mit 1 M KCl (Diffusionsmethode). Die einfache Differenzmethode eignet sich für eine qualitative Bewertung von Ammoniakverlusten nach Applikation von flüssigen Wirtschaftsdüngern, nicht jedoch als quantitativer Nachweis.

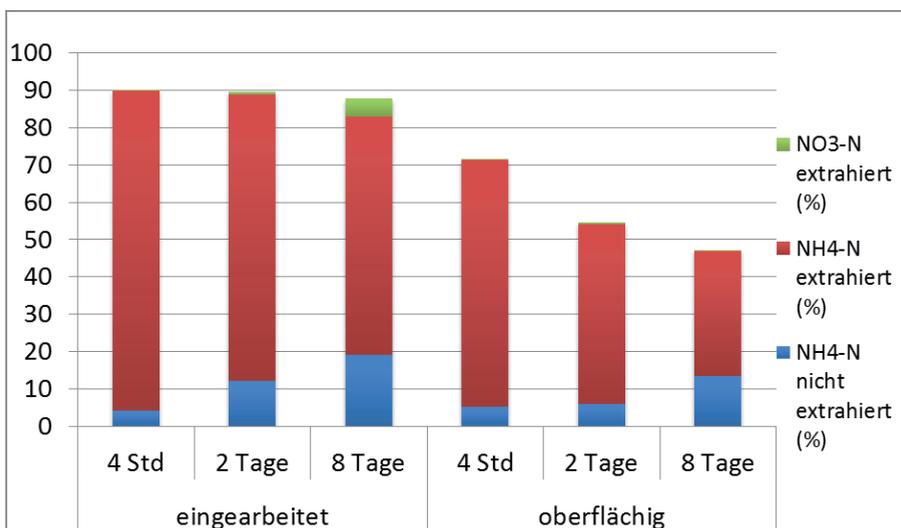


Abb. 1: Ammoniakverluste (%) nach Einarbeitung bzw. oberflächiger Applikation von Gülle nach 4 Stunden, 2 bzw. 8 Tagen. Der Verlust ergibt sich als Differenz von 100 % - (Summe des extrahierten bzw. nichtextrahierten Nitrats und Ammoniums).

Ammoniakverluste, bestimmt mit der ^{15}N -Bilanzmethode, variierten auch zeitabhängig nach oberflächiger Ausbringung bzw. Einarbeitung von Gülle auf verschiedenen Böden (Abb. 2).

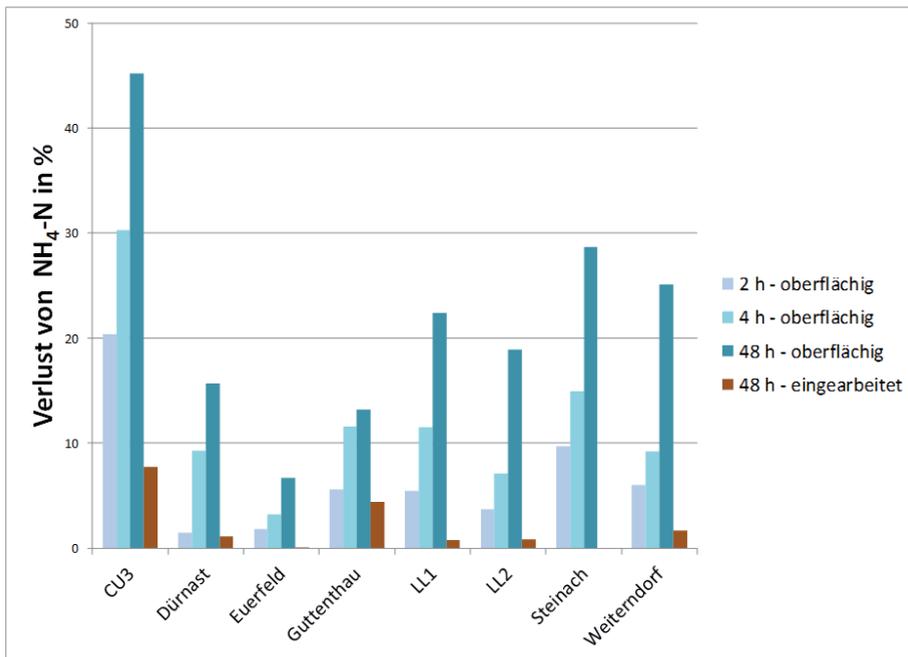


Abb. 2: Ammoniakverluste (^{15}N -Bilanzmethode) nach Einarbeitung bzw. oberflächiger Ausbringung von Gülle nach 2, 4, 48 Stunden auf verschiedenen Böden.

Es ist vorteilhaft, Gülle am Abend auszubringen, da dies gegenüber einer Ausbringung am Mittag und am Morgen Verluste reduziert. Diese Unterschiede verringern sich jedoch im Verlaufe des nachfolgenden Tages. Ammoniakverluste nach Gülleausbringung auf Mulch bedeckten Böden gegenüber nicht bedeckten unterschieden sich nicht wesentlich, während die Verdünnung der Gülle sich als vorteilhaft erwies (Ergebnisse nicht dargestellt).

Im Gegensatz zu Ammoniakverlusten nach Ausbringung von flüssigen organischen Wirtschaftsdüngern sind die Verluste nach Einsatz von Mineraldüngern in der Regel wesentlich niedriger.

Die ^{15}N -Bilanzmethode ergab während drei Vegetationsperioden nach Harnstoffdüngung zu Winterweizen Ammoniakverluste von 6,4 %. Die kombinierte Passivsammler/Kammermethode zeigte demgegenüber niedrigere, zum Teil aber auch variable Verluste, die im Jahr 2012 0 % und im Jahr 2013 3,9 % als Mittel von drei geteilten Düngergaben, 1,8 %, 0 % und 14,1 %, betragen.

Die kombinierte Methode, die zu Unterschätzung neigte, ist für die qualitative Abschätzung von Verlusten geeignet. Parallel durchgeführte Messungen der Freisetzung von Lachgas ergaben vernachlässigbare Verluste, die im Betrachtungszeitraum $< 0,5 \text{ kg N}_2\text{O}$ betragen.

Vergleichend mit der ^{15}N -Methode bestimmte Ammoniakverluste ergaben nach der Düngung von Kalkammonsalpeter Verluste von $< 2,4 \%$ und für Harnstoff Verluste von $7,4 \%$.

Ammoniakverlustmessungen nach Ausbringung von Harnstoff auf verschiedenen Böden zeigten wesentliche Unterschiede in Abhängigkeit der untersuchten Böden (Abb. 3).

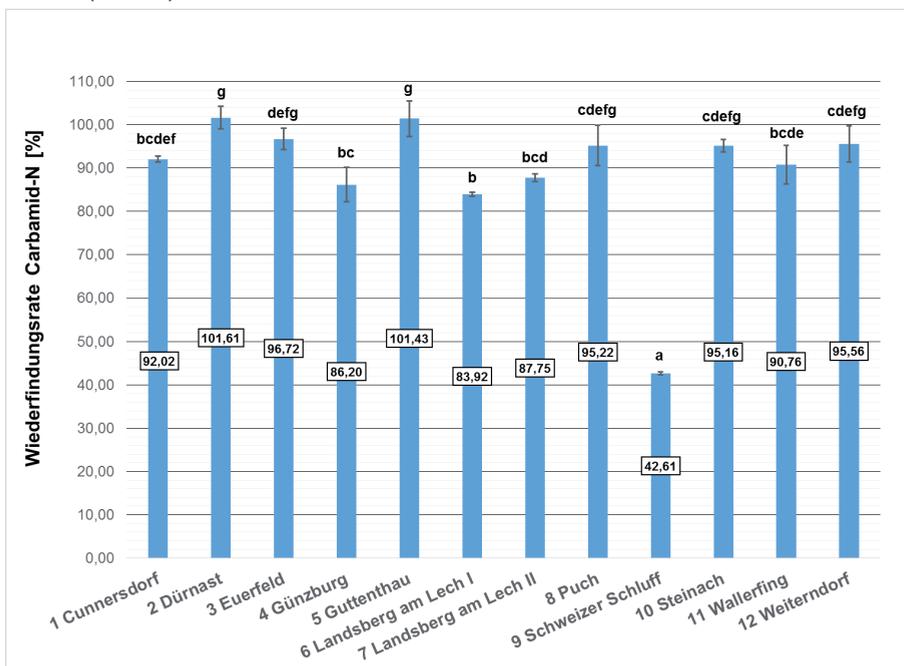


Abb. 3: Ammoniakverluste nach oberflächiger Düngung von Harnstoff auf verschiedenen Böden bilanziert nach 14 Tagen mit der ^{15}N -Bilanzmethode. Die Ammoniakverluste ergeben sich als Differenz zwischen 100% und der Wiederfindungsrate in %.

Ammoniakverluste nach Harnstoffdüngung variierten auf 10 verschiedenen bayerischen Böden zwischen 1 und 16 % und betragen im Durchschnitt 7 %. Ein ergänzend untersuchter Boden, der einen sehr hohen pH-Wert von 7,8 und

eine sehr niedrige Pufferkapazität aufwies, zeigte sehr hohe Verluste an (Abb. 3; Schweizer Schluff).

Einarbeitung von Harnstoff reduzierte die Verluste von 7 % auf 2 %, relativ somit um 70 % (Ergebnisse nicht dargestellt).

Die mit der ^{15}N -Bilanzmethode erzielten Ergebnisse bestätigen grundsätzlich frühere Messwerte an diesen Standorten, zeigen aber auf, dass diese leicht unterschätzt wurden.

Die IHF-Methode wird im Allgemeinen als die physikalisch korrekteste Methode betrachtet und eignet sich als Standardmethode für vergleichende Messungen, obschon auch stabile Isotope in Kurzzeitmessungen und der Abwesenheit von Pflanzen einen guten Vergleich ermöglichen (Harper, 2005). Diese Arbeit zeigt auf, dass sich stabile Isotope auch bei Anwesenheit von Pflanzen und während vierwöchigen Messperioden bei einem optimierten Messprotokoll sehr gut zur Verlustmessung eignen und eine belastbare Referenzmethode zur absoluten Erfassung von Verlusten darstellen.

4 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Eine verbesserte ^{15}N -Bilanzmethode ist entwickelt worden, welche die Kriterien einfach, kostengünstig, präzise und anwendbar in Kleinparzellen erfüllt und zugleich die Überprüfung multipler Verfahren ermöglicht. Das entwickelte Protokoll ermöglicht es, Verluste absolut und mit einer Genauigkeit von besser als 3 % zu erfassen. Potentielle Verluste von N_2 und N_2O können in den relevanten Zeiträumen von 1-3 Tagen (organische Flüssigdünger) bzw. von 1-14 Tagen (Mineraldünger) meistens vernachlässigt werden. Nitratverluste lassen sich durch geeignete Versuchstechniken ausschließen.

Die Ergebnisse zeigen, dass Emissionsfaktoren für Harnstoff deutlich niedriger sein können als im EMEP Protokoll (15,9 % / 16,8 %) angegeben. Emissionen aus Harnstoff waren in Süddeutschland (ca. 7 %) deutlich niedriger, weshalb eine stärker landesspezifische Repräsentativität von Emissionsfaktoren wie auch eine Neubewertung der Emissionsfaktoren angezeigt ist. Eine unverzügliche Einarbeitung von Gülle innerhalb einer Stunde scheint umweltrelevanter zu sein als die vorgeschriebene Einarbeitung von Harnstoff.

5 Literaturangaben

- Harper, L.A., 2005: Ammonia: Measurement Issues. In *Micrometeorology in Agricultural Systems*, Agronomy Monograph no. 47. ASA, CSSA, SSSA, Madison, WI 53711, USA.
- Khalil, M.I., Buegger, F., Schraml, M., Gutser, R., Schmidhalter, U., Richards, K.G., 2009: Gaseous nitrogen losses from a Cambisol cropped to spring wheat with urea sizes and placement depths. *Soil Sci Soc Am J.* 73, 4, 1335-1344.
- Offenberger, K., Sperger, C., Sitte, W., Mikolajewski, S., Wendland, M., 2017: Ammoniakverluste nach der Aufbringung von flüssigen organischen Düngern. *VDLUFA-Kongressband 2017*. VDLUFA-Verlag, Darmstadt.
- Pacholski, A., Doehler, J., Schmidhalter, U., Kreuter, T., 2017: Scenario modeling of ammonia emissions from surface applied urea under temperate conditions: application effects and model comparison. *Nutr Cycl Agroecosyst* DOI 10.1007/s10705-017-9883-5.
- Schraml, M., Gutser, R., Maier, H., Schmidhalter U., 2016: Ammonia loss from urea in grassland and its mitigation by the new urease inhibitor 2-NPT. *J Agric. Science* 154, 8, 1453-1462.
- Schmidhalter, U., Schraml, M., Weber, A., Gutser, R., 2010: Ammoniakemissionen aus Mineraldüngern - Versuchsergebnisse auf mitteleuropäischen Standorten. *KTBL-Schrift* 483, 93-102.
- Weber, A., Gutser, R., Schmidhalter U., 2004: Effect of new urease inhibitors on gaseous N emissions (NH₃, NO_x, N₂O) following surface application to arable soil. In: Weiske, A.: *Proceedings of the Int. Conference, Greenhouse Gas Emissions from Agriculture - Mitigation Options and Strategies*, 271-272.
- Weber, A., Gutser, R., Schmidhalter, U., 2001: Field emissions of NH₃ and NO_x following urea application to wheat. 14th Int. Plant Nutrition Colloquium, Hannover. In: *Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Developments in Plant and Soil Sciences* 92, 884-885.