

Forschungsbericht

Nr. 121

Reduktion der Ammoniakausgasung aus
Kofermentationssubstraten und Gülle während der
Lagerung und Ausbringung durch interne
Versauerung mit in NRW anfallenden organischen
Kohlenstofffraktionen

Verfasser:

Dr. Joachim Clemens, Dr. Sebastian Wulf

Institut für Pflanzenernährung

Herausgeber: Lehr- und Forschungsschwerpunkt „Umweltverträgliche und Standortgerechte Landwirtschaft“, Landwirtschaftliche Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Endenicher Allee 15, 53115 Bonn
Tel.: 0228-73 22 97; Fax.: 0228-73 1776
www.usl.uni-bonn.de

Forschungsvorhaben im Auftrag des Ministeriums für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen
Bonn, Januar 2005

ISSN 1610-2460

Projektleitung: Dr. Joachim Clemens

Projektbearbeiter Dr. Sebastian Wulf, Elisabeth Steinke, Dr. Thomas Eichert, Dr. Joachim Clemens
Institut für Pflanzenernährung
Karlrobert-Kreiten-Str. 13
53115 Bonn

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung.....	1
2	Einleitung.....	2
2.1	Eigene Vorarbeiten.....	4
2.1.1	Ergebnisse.....	4
3	Ziele	5
4	Verfügbarkeit organischer Reststoffe.....	5
5	Laborversuche	7
5.1	Screening verschiedener Zusatzstoffe	7
5.1.1	Material und Methoden.....	7
5.1.2	Ergebnisse und Diskussion	7
5.2	Einfluß verschiedener Zusatzstoffe auf pH, Pufferkapazität und CH ₄ - Emissionen der Gülle.....	11
5.2.1	Material und Methoden.....	11
5.2.2	Ergebnisse und Diskussion	12
6	Lagerungsversuche	20
6.1	Scaling Up	20
6.1.1	Material und Methoden.....	20
6.1.2	Ergebnisse und Diskussion	20
6.2	Untersuchungen im Praxisbetrieb.....	22
6.2.1	Material und Methoden.....	22
6.2.2	Ergebnisse und Diskussion	23
7	Ausbringversuche.....	24
7.1	Material und Methoden	24
7.1.1	Laborversuch	24
7.1.2	Feldversuch.....	25
7.2	Ergebnisse und Diskussion.....	26
7.2.1	Laborversuch:	26

7.2.2	Freilandversuch:	27
8	Gefäßversuch	29
8.1	Material und Methoden.....	29
8.2	Ergebnisse und Diskussion	30
9	Ökonomische und ökologische Bewertung	32
9.1	Material und Methoden.....	33
9.2	Ergebnisse und Diskussion	34
10	Schlussfolgerungen.....	35
11	Literatur	36

1 Zusammenfassung

In diesem Vorhaben wurde überprüft, ob mit organischen Reststoffen Gülle und Gärrückstände angesäuert werden können, um NH_3 - und Treibhausgasemissionen zu reduzieren.

In Laborversuchen wurden hierfür die Eignung verschiedener, leicht abbaubarer organischer Stoffe wie Zucker, Stärke, Öl und Melasse untersucht. Hierbei wurde festgestellt, dass eine über einen längeren Zeitraum stabile Absenkung des pH nur erreicht werden konnte, wenn der pH unter einen Wert von pH 5 gebracht werden konnte. Dies war nur bei sehr leicht abbaubaren Stoffen in vergleichsweise hoher Dosierung und bei Labortemperatur möglich. Temperaturen von 8 °C reichten nicht aus, um eine Versauerung zu ermöglichen. Wurde ein stabiler pH-Wert unter pH 5 erreicht führte auch das Zuführen weiterer unbehandelter Gülle zu keinem Anstieg des pH.

CH_4 -Emissionen waren aus dem versauerten Substrat. Allerdings war unmittelbar nach Zugabe der organischen Stoffe im Laborversuch vor Erreichen niedriger pH-Werte die CH_4 -Emissionen stark erhöht. Eine effektive Verringerung der NH_3 -Emissionen konnte sowohl im Laborversuch, als auch im Freilandversuch nachgewiesen werden. Im Düngungsversuch mit Weidelgras wurde eine kurzfristige Wachstumshemmung im ersten Schnitt nach Ausbringung von angesäuerter Gülle festgestellt, die sich jedoch im weiteren Verlauf des Aufwuchses vollständig kompensiert wurde.

In den Gefäßversuchen zeigte sich, dass in den Substraten unkontrollierbare Fermentationsprozesse ablaufen können, die z.T. zu starken und unangenehmen Geruchsemissionen führten. Deshalb wurde in den Versauerungsversuchen in 200 l Gefäßen und an einem Gärrückstandslage eine organische Säure eingesetzt, die das Substrat gezielt versauerte. Es konnten pH-Werte von 5 im Substrat erreicht werden, der allerdings im Laufe der Versuchszeit wieder anstieg. Bei einmaliger Versauerung blieb der pH-Wert unter 6 für 3-4 Wochen und konnte für diesen Zeitraum sowohl die NH_3 - als auch die CH_4 -Emissionen unterbinden. Allerdings führte die Ansäuerung zu einer Veränderung der Geruchsqualität im Gärrückstandslager, so dass auf weitere Zudosierungen verzichtet werden musste.

Für die effektive Versauerung von Gülle mit organischen Stoffen muss unbedingt darauf geachtet werden, dass ein pH-Wert von 5, rasch unterschritten wird um eine Methanbildung in der Versauerungsphase zu unterbinden und den erreichten pH-Wert zu stabilisieren. Aus ökonomischer Sicht ist das Verfahren mit NH_3 -Vermeidungskosten von 3,6-14 € (kg NH_3)-1 jedoch nicht rentabel

2 Einleitung

Nach dem Multikomponentenprotokoll der Wirtschaftskommission für Europa und der Vereinten Nationen zur „Bekämpfung von Versauerung und Eutrophierung und bodennahem Ozon“ und der EG-Richtlinie zur Festsetzung nationaler Emissionsobergrenzen (NEC-Richtlinie) haben sich die Mitglieder auf neue nationale NH_3 -Emissionsobergrenzen geeinigt. Bis zum Jahr 2010 hat sich Deutschland demnach verpflichtet seine NH_3 -Emissionen auf 550.000 t pro Jahr zu verringern.

Im Jahre 1999 wurden in Deutschland ca. 672.000 t NH_3 emittiert. Der Hauptemittent war die Tierproduktion mit ca. 552.000 t NH_3 (Eurich-Menden et al., 2002, Abbildung 1). Hiervon werden ca. 41 % im Stall- bzw. Weidebereich emittiert, bei der Ausbringung ca. 39 % und bei der Lagerung von Gülle 20 % (Abbildung 2). Nicht landwirtschaftliche Quellen emittierten etwa 121.000 t NH_3 .

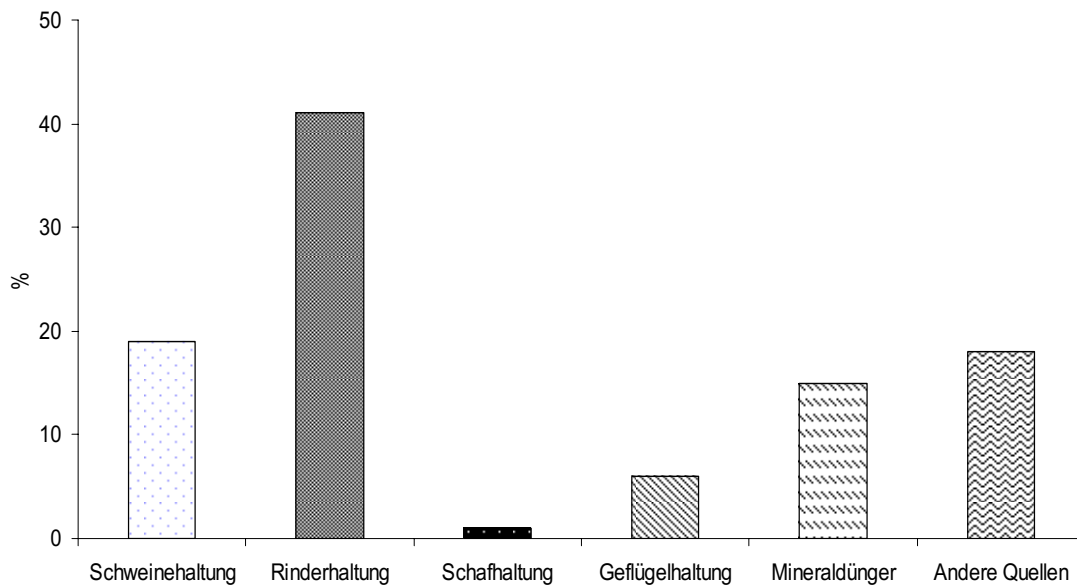


Abbildung 1: NH_3 -Emissionen in der Landwirtschaft in % an den Gesamtemissionen (672000t NH_3); verändert nach Eurich-Menden et al. (2002)

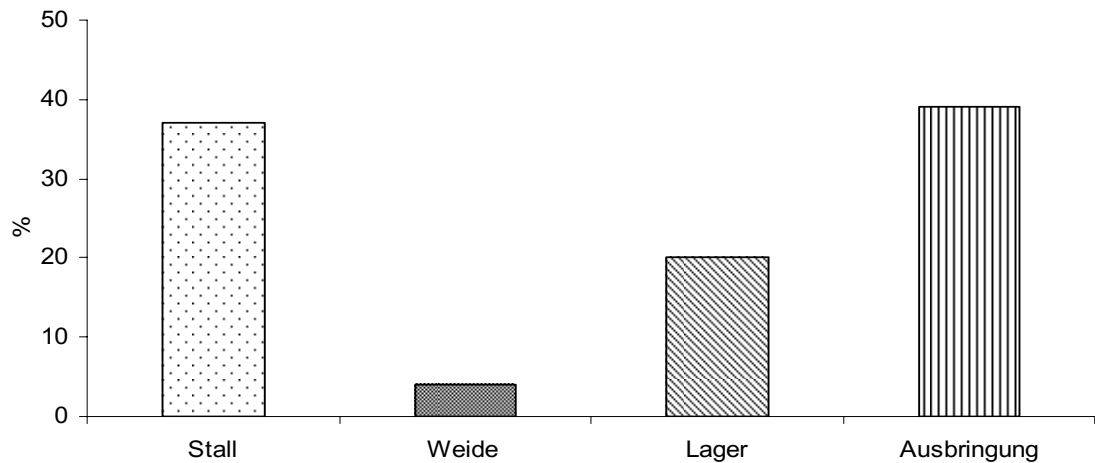


Abbildung 2: Verteilung der NH₃-Emissionen bezogen auf Tierarten; verändert nach Eurich-Menden et al. (2002)

Reduktionsmaßnahmen in der Landwirtschaft sind dort sinnvoll, wo NH₃ in Form von Punktquellen emittiert wird. Offene Güllelager stellen solche Punktquellen dar.

Die Reduktion der NH₃-Emissionen während der Lagerung sowie nach Applikation von flüssigen organischen Wirtschaftsdüngern kann durch physikalische und chemische Methoden erreicht werden. Zu den physikalischen Methoden zählen bei der Lagerung die Abdeckung, bei der Applikation die Applikationstechnik, Separierung und Verdünnung. Chemische Methoden basieren auf der Reduktion des pH-Anstieges nach der Ausbringung durch Carbonatfällung oder aber auf der Versauerung des Substrates während der Lagerung. Hierfür existieren bereits mehrere Verfahren, bei denen mineralische (H₃PO₄, HCl, HNO₃, H₂SO₄) oder organische Säuren (Milch- und Essigsäure) zudosiert werden (Bussnik et al., 1994, Rulkens et al., 1998, Vandr e and Clemens, 1997, Berg et al., 1998, Husted et al., 1991). Bei einem pH < 6 ist die NH₃-Ausgasung aus dem Wirtschaftsdünger minimal. Bei dieser Art der Versauerung sind jedoch massive Sicherheitsvorkehrungen notwendig, die i.d.R. die Versauerung als Verfahren zu teuer werden lassen. Eine andere Möglichkeit der Versauerung, bei der die in den Wirtschaftsdüngern vorhandenen Mikroorganismenpopulationen dazu genutzt werden, daß zudosierte Kohlenhydrate vergoren werden. Dadurch bilden sich Carbonsäuren, die den pH-Wert der Gülle absenken können, ohne daß spezielle Sicherheitsmaßnahmen auf dem Hof getroffen werden müssen.

Neben der Reduktion der NH₃-Emissionen werden auch die CH₄-Emissionen aus dem Lager reduziert, da die methanogenen Bakterien ein pH-Optimum um 7 aufweisen. Eine Ansäuerung auf Werte <6 führt zur Einstellung der CH₄-Produktion.

2.1 Eigene Vorarbeiten

In Laborversuchen verfolgten wir den pH-Wert nach Zugabe von kohlenhydratreichen Stoffen.

In den Laborversuchen inkubierten wir Rindergülle (pH: 6,7, Trockensubstanz: 9,2%, $\text{NH}_4\text{-N}$: $1,6 \text{ g kg}^{-1}$) mit verschiedenen Zusatzstoffen. Dabei nutzten wir reine Glukose ($0,05$ und $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ Substrat) und Saccharose ($0,003$, $0,01$, $0,03$, $0,1$ und $0,3 \text{ mol l}^{-1}$ Substrat). Anschließend wurden Inkubationsversuche mit organischen Reststoffen durchgeführt z.B. Zuckerrübenblätter (33 und $330 \text{ g Frischsubstanz l}^{-1}$ Substrat) sowie Bioabfall ($50 \text{ g Frischsubstanz l}^{-1}$ Substrat) aus der kommunalen Abfallsammlung.

2.1.1 Ergebnisse

Je nach Konzentration des Zusatzstoffes erfolgte eine mehr oder weniger rasche Versauerung. In Tabelle 1 sind die minimalen pH-Werte und die damit korrespondierende Inkubationsdauer dargestellt, die mit den unterschiedlichen Reinsubstanzen erreicht werden konnten. Nach 47 bzw. 64 Stunden konnten pH-Werte zwischen 4,8 und 7,1 festgestellt werden. Je höher die Dosis der Reinsubstanzen war, um so niedriger war der pH-Wert, der während der Inkubation erreicht wurde.

Tabelle 1: Zeitpunkt (h), an dem nach Zugabe von Reinsubstanzen der niedrigste pH-Wert erreicht wurde. G: Glukose, S: Saccharose in mol l^{-1} Gülle.

	G 0.05	G 0.1	S 0.003	S 0.01	S 0.03	S 0.1	S 0.3
pH	6.6	5.3	7.1	6.9	5.5	4.8	4.8
h	47	64	64	47	64	47	64

Der pH-Wert in der Gülle stieg nach Erreichen des niedrigsten pH-Wertes langsam wieder an, mit Ausnahme der Glukosedosis von $0,05 \text{ mol l}^{-1}$. So sank beispielsweise der pH-Wert der Gülle mit einer Dosis von $0,1 \text{ mol Glucose l}^{-1}$ innerhalb von ca. 40 Stunden auf einen Wert < 6 , um nach 64 Stunden des Experimentes einen Minimalwert von 5,3 zu erreichen. Nach dem Erreichen von pH 5,3 stieg der pH langsam wieder bis fast auf den Anfangswert wieder an. Im Mittel blieb der pH der Gülle für etwa 100 Stunden unter einem pH von 6.

In Tabelle 2 ist der pH-Effekt der organischen Reststoffe auf die Gülle dargestellt. Der Zusatz der Zuckerrübenblätter erwies sich auch in einer Dosis von $330 \text{ g Frischmasse je Liter Substrat}$ als nicht ausreichend, um einen pH-Wert < 6 zu erreichen. Zudem schäumte das Substrat stark auf. Dagegen konnte der Biomüll den Gülle-pH auf < 5 senken.

Tabelle 2: Zeitpunkt (h), wann der Minimum-pH erreicht war nach Zugabe von Reststoffen ZBL: Zuckerrübenblätter, BA: Bioabfall in g l⁻¹ Gülle

	ZBL 330	ZBL 33	BA 50
pH	6.5	7.1	4.7
h	47	64	240

3 Ziele

Ziel des Vorhabens ist ein Test auf Praxistauglichkeit des hier vorgestellten Verfahrens, um Ammoniakemissionen von flüssigen Wirtschaftsdüngern (im Folgenden wird aufgrund besserer Lesbarkeit auf den Begriff *Gülle* zurückgegriffen) während der Lagerung und der Ausbringung zuverlässig und preiswert zu reduzieren. Als Zusatzstoffe sollen organische Zusatzstoffe, die in NRW anfallen, überprüft werden.

Folgende Hypothesen sollen überprüft werden:

- Die kurzfristige Ansäuerung von Gülle kann die Ammoniakemissionen nach Applikation ohne Einarbeitung verringern
- Durch einmalige Gabe von einem organischen Reststoff in hoher Dosis kann während der Lagerung eine lang anhaltende Versauerung induziert werden.

4 Verfügbarkeit organischer Reststoffe

Basierend auf den Vorarbeiten wurden folgende Kriterien für organische Reststoffe erstellt, die für eine interne Versauerung von Gülle in Frage kommen:

- Der organische Reststoff soll einen hohen BSB₅ aufweisen. Es werden je 1 Liter Gülle eine BSB₅-Fracht von 3200 mg O₂ benötigt. Das entspricht dem BSB₅ von Glukose bzw. Saccharose in Höhe von 0,1 mol/l. Dabei wird angenommen, dass der gesamte C-Gehalt Glukose bzw. Saccharose innerhalb von 5 Tagen umgesetzt wird. Der BSB₅-Gehalt des Reststoffes soll so hoch als möglich sein, um das Güllevolumen nicht zu sehr zu erhöhen.
- Der Reststoff ist nicht toxisch und kann unter Einhaltung der Ausbringverordnungen und des Bodenschutzgesetzes ausgebracht werden.
- Der Reststoff fällt in den benötigten Mengen möglichst in der Nähe von tierhaltenden Betrieben an. Somit werden lange und kostenintensive Transportwege vermieden.

Auf ca. 53% der Ackerflächen in NRW wird Getreide angebaut (und hiervon zu gut 75% in Form von Winterweize und –gerste), auf ca. 20% Mais, auf ca. 6,7%

Zuckerrüben, auf 4,7% Raps und auf ca. 2,7% Kartoffeln (MUNLV, 2003). Somit kann davon ausgegangen werden, dass Reststoffe, die bei der Verarbeitung dieser Anbauprodukte hergestellt werden, die quantitativ bedeutendsten Mengen darstellen.

Einige ausgewählte Reststoffe und deren Charakteristika sind in Tabelle 3 dargestellt. Es wird ersichtlich, dass Abwässer sowie Zuckerrübenschnitzel eine zu geringe BSB-Fracht je kg aufweisen, um für die Versauerung in Frage zu kommen. Bei dem Einsatz von Abwässern würde sich das Volumen der Gülle/Abwassermischung sich im Vergleich zum Güllevolumen verdoppeln. Dies ist ökonomisch nicht sinnvoll, denn es würde eine Verdopplung der Lager- und Ausbringkosten bedeuten.

Rübenblätter und Rapsschrot erscheinen von ihrer BSB-Fracht geeignet. Allerdings zeigten Vorversuche mit Rübenblättern, dass die Zugabe von Rübenblättern zu Gülle zu einer sehr starken und unangenehmen Geruchsentwicklung führte. Aufgrund der relativ hohen S-Gehalte von Raps und dem dadurch bedingten hohen H₂S-Bildungspotenzials wurde auf den Einsatz von Rapsprodukten verzichtet.

Tabelle 3: organische Reststoffe, Abwasser aus Lebensmittelverarbeitender Industrie und Reinstoffe sowie ausgewählte chemische Parameter, BSB₅: Es wird angenommen, dass der Kohlenstoff innerhalb von 5 Tagen zu 100% abgebaut wird; FM: Frischmasse (Jördening, 1997; Austermann-Haun 1997; KTBL, 2000)

	C-Gehalt % des TS	H ₂ O %	C je kg FM kg	BSB ₅ g O ₂ /kg FM	
Reststoffe					
Zuckerrübenschnitzel	5,2	90	0,01	14	
Rübenblatt	35	89	0,04	103	
Rapsschrot	54	12	0,48	1267	
				BSB ₅ g O ₂ /kg	
Abwasser der				min	max
Zuckerindustrie				4	18
Maisstärke				2	3
Weizenstärke				12	25
Reinstoffe					
Glucose				178	

In der Nähe von Zucker- und Stärkefabriken, die sich in NRW befinden, ist es denkbar, dass Landwirte Fehlchargen von Zucker und Stärke abnehmen und diese für die Ansäuerung ihrer Güllelager verwenden. Allerdings steht die Versauerung in Konkurrenz mit anderen Verwertungsoptionen, wie z.B. die Vergärung und Verfütterung. Deshalb werden im Folgenden die Versuche mit Zucker, Stärke und Öl als exemplarische Zusatzstoffe zur Versauerung durchgeführt.

5 Laborversuche

5.1 Screening verschiedener Zusatzstoffe

5.1.1 Material und Methoden

Ein erstes Screening wurde mit einer Auswahl verschiedener möglicher Zusatzstoffe durchgeführt. Hierbei wurde exemplarisch auf Zucker, Stärke und Öl zurückgegriffen, da diese Kohlenhydrate Hauptbestandteile für in Betracht kommende Zusatzstoffe sind. Als zu versauerndes Medium wurde eine co-vergorene Mischgülle verwendet. Charakteristische Parameter der Gülle sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Eigenschaften der verwendeten Gülle

pH	8,05
Trockenmasse [%]	8,09
N _{tot} [% der Frischmasse]	0,465
NH ₄ -N [% der Frischmasse]	0,269
C tot [% der Trockenmasse]	39,44
C/N	6,8

In offene 500 ml Gefäße wurde 200 ml Gülle gegeben. Um festzustellen, welche Konzentration der verschiedenen potentiellen Zusatzstoffe (Öl, Zucker, Stärke) eine versauernde Wirkung zeigt, wurde diese in jeweils 5 verschiedenen Mengen (10, 50, 100, 250, 500 mM) mit 2 Wiederholungen zugefügt. Die Inkubation der Gefäße erfolgte bei Raumtemperatur (etwa 20°C). Um den Einfluß der Temperatur zu untersuchen, wurde nach 18 Tagen jeweils eine Wiederholungen der 250 mM und 500 mM-Varianten bei 20-25°C inkubiert. Wasserverluste durch Verdunstung wurden täglich ausgeglichen.

Die Bestimmung des pH-Wertes erfolgte mit einer pH-Einstabmeßkette (Sensolyt, WTW, Weilheim) direkt in den Inkubationsgefäßen.

5.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Der Einfluß von Art und Menge des Zusatzstoffes auf die Entwicklung des pH-Wertes in der Gülle wird in Abbildung 3 deutlich. Während durch Zugabe von Öl während der Versuchsdauer von 6 Wochen keine deutliche Absenkung des pH-Wertes festzustellen war, sank der pH bei Zugabe von Zucker und Stärke deutlich ab. Für Zucker als Zusatzstoff war diese Absenkung bereits am Tag nach Zugabe festzustellen, während bei Zugabe von Stärke dies erst nach 10 Tagen erkennbar war. Die Zugabe von Stärke

und Zucker führte auch in den niedrigeren Konzentrationen von 10 mM Glukoseäquivalenten (GÄ) zu einer Absenkung des pH-Wertes. Jedoch wurde hier bei einem Ausgangs-pH von 8 nur ein pH-Wert von 7 erreicht und die Absenkung war nur vorübergehend. Bei Zugabe von Zucker stieg der pH schneller wieder an als bei Zugabe von Stärke. Nur hohe Zugabemengen von mindestens 100 mM GÄ Zucker und 500 mM GÄ Stärke führten zu einer effektiven Absenkung des pH unter Werte von 5, ohne dass ein Wiederanstieg im Versuchszeitraum stattfand. Die geringsten pH-Werte von etwa 4 wurden nach Zugabe von 250 und 500 mM Zucker erreicht. Ein pH-Wert zwischen 4 und 5 konnte so innerhalb von etwa 2-3 Tagen erreicht werden.

Diese Ergebnisse konnten in einem weiteren Versuch bestätigt werden, in dem verschiedene Dosierungen von Stärke und Melasse bezüglich ihrer Wirkung als Zusatzstoff in verschiedenen Güllesubstraten (Rindergülle, Schweinegülle, Gärrückstand) verglichen wurden (Abbildung 4). Im Vergleich zur Stärke sank der pH nach Zugabe von Melasse in allen drei Substraten deutlicher ab, wie schon im vorrangegangenen Versuch (Abbildung 3) für Zucker festgestellt werden konnte. Es gab jedoch prinzipielle Unterschiede zwischen den einzelnen Substraten. Am deutlichsten nahm der pH im Gärrückstand ab. Hier konnten auch nach Zugabe von Stärke pH-Werte von 4,5 gemessen werden. Ursache hierfür könnte eine geringere Pufferkapazität des Gärrückstandes gegenüber der unvergorenen Rinder- und Schweinegülle sein.

Die Versuche zeigten, dass Öl für eine Versauerung nicht geeignet ist und sowohl Zucker, Melasse und Stärke bei ausreichender Dosierung eine Absenkung des pH unter einen Wert von 5 für mehrere Wochen bewirken.

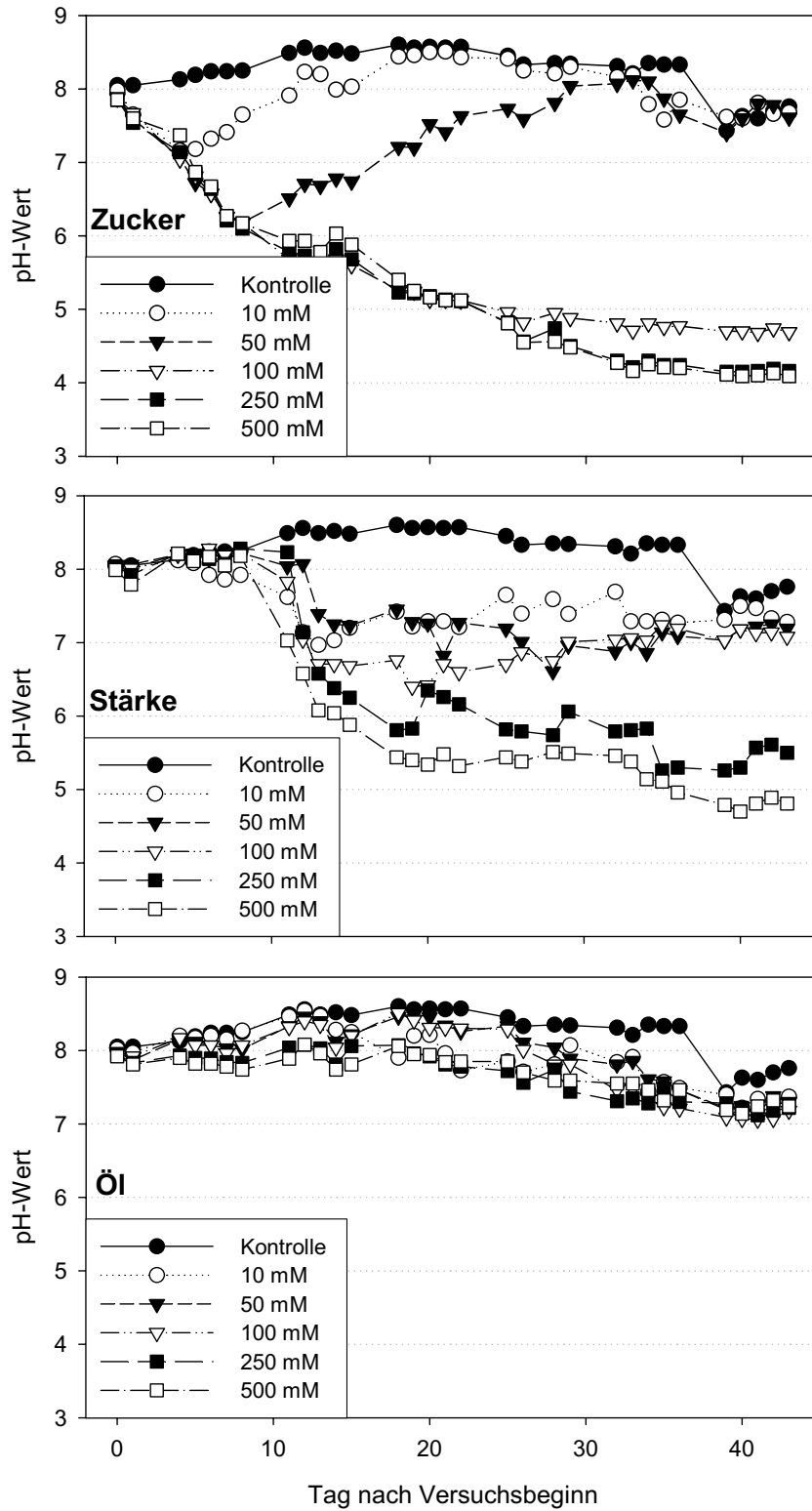


Abbildung 3: Verlauf des pH nach Zugabe verschiedener organischer Zusatzstoffe in unterschiedlichen Konzentrationen (10 – 500 mM Glukoseäquivalente l⁻¹). a.) Zucker, b.) Stärke, c.) Öl.

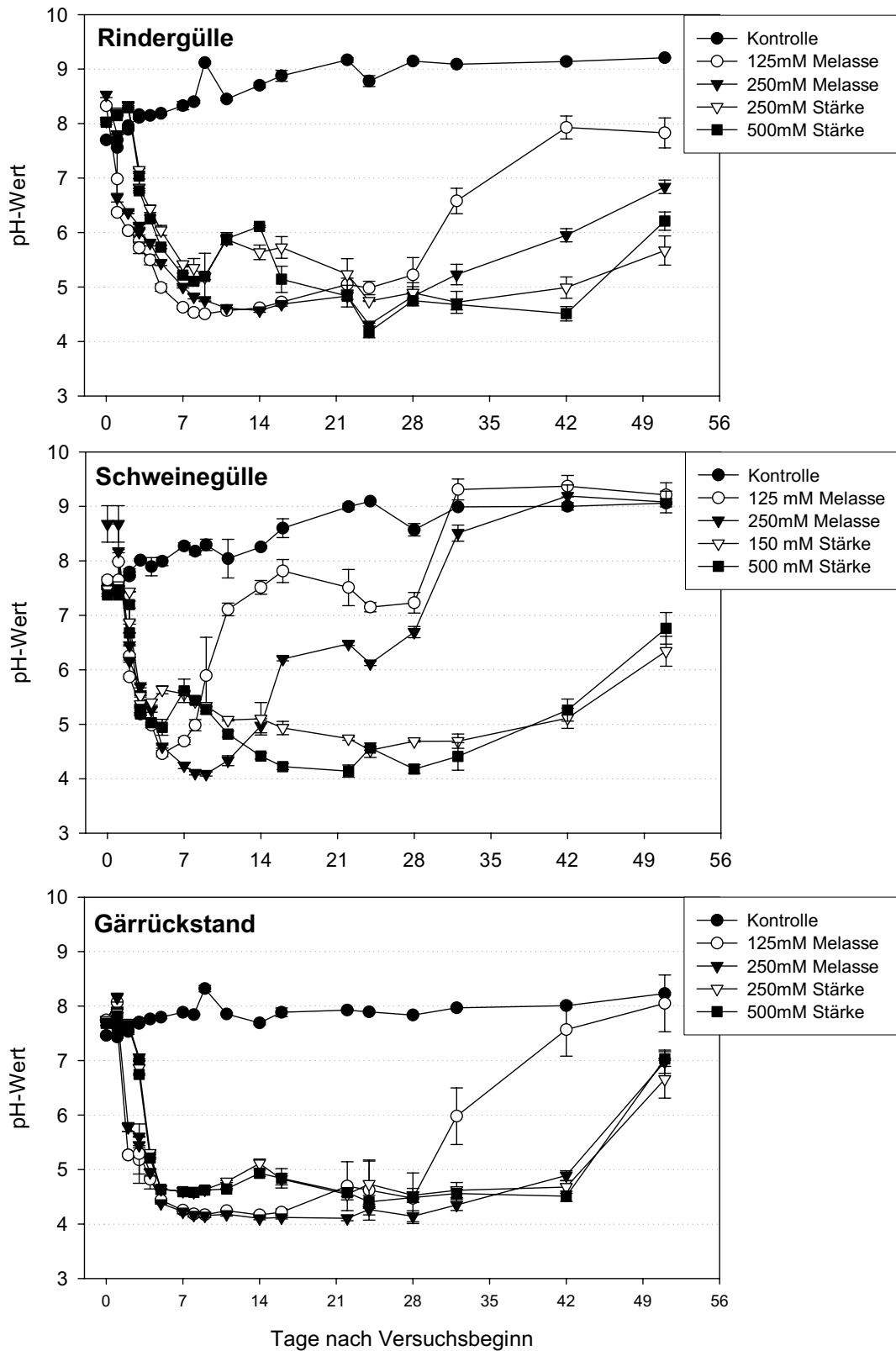


Abbildung 4: Einfluß verschiedener Zusatzstoffe und Konzentrationen auf die Entwicklung des pH-Wertes bei Lagerung von a.) Rindergülle, b.) Schweinegülle und c.) Gärrückstand einer Kofermentationsanlage. Mittelwerte und Standardabweichung (n=4).

5.2 Einfluß verschiedener Zusatzstoffe auf pH, Pufferkapazität und CH₄-Emissionen der Gülle

5.2.1 Material und Methoden

pH-Werte und CH₄-Emissionen

Dieser Versuch wurde analog zu dem in Abschnitt 5.1 beschriebenen screening durchgeführt. Die verwendeten Inkubationsgefäße und die Gülle waren identisch (vgl. Tabelle 4). Zu 200 ml Gülle wurden jeweils 10, 50, 250 und 250 mM Glukoseäquivalente als Zucker und Stärke in jeweils 6 Wiederholungen gegeben. Um den Temperatureffekt auf die Versauerung zu berücksichtigen wurden jeweils die Hälfte der Gefäße jeder Variante bei 8° C Grad und bei 20° C inkubiert. Nach drei Woche wurde die Temperatur für die zuvor bei 20° C inkubierten Gefäße auf 8° C verringert und für die zuvor bei 8° C inkubierten Gefäße auf 20° C erhöht. Wasserverluste durch Verdunstung wurden auch hier durch tägliche Bewässerung ausgeglichen. Der pH-Wert wurde während der ersten 5 Tage zweimal täglich und in den darauf folgenden 5 Wochen einmal täglich bestimmt.

Zu denselben Messterminen wurden die CH₄-Emissionen in Anlehnung an die von Hutchinson und Mosier (1981) beschriebene Methode zur Bestimmung von Gasemissionen aus dem Boden gemessen. Hierfür wurden die Gefäße gasdicht verschlossen. Der Deckel war mit einem Butylseptum versehen. Über das Septum wurde nach einer Anreicherungszeit von 10 Minuten mit einem evakuierten Headspace-Vial eine Gasprobe mittels einer Dopferkanüle genommen. Die Headspace-Vials wurden kurz vor der Probenahme mit einer Drehschieber-Vakuumpumpe (Vakuubrand, Typ RE 2) bis auf einen Restdruck von 6 mbar evakuiert. Die Gasproben wurden an eine Gaschromatographen (8610 C, SRI Instruments) mit Flammenionisationsdetektor (FID) analysiert. Die Quantifizierung der CH₄-Gehalte erfolgte mit externen Standards (1,7 ppm, 7,45 ppm, 16,6 ppm 25 ppm). Die Berechnung der Flüsse erfolgte unter Annahme eines linearen Konzentrationsanstiegs während der Anreicherungszeit unter Berücksichtigung des Luftvolumens in den Inkubationsgefäßen.

pH-Wert im kontinuierlichen Versuch

Einem Güllelager wird in der Praxis kontinuierlich frische Gülle zugeführt. Um festzustellen, wie stabil ein bereits abgedenkter pH-Wert der pH im Lager unter solchen Bedingungen bleiben würde, wurden bereits versauerte Substrate aus den in Kapitel 5.1.2 dargestellten Versuchen weiter inkubiert. Hierzu wurde zu den bereits vorhanden

200 ml Gülle täglich 25 bzw. 50 ml frische Gülle zugegeben. Die Gefäße wurden bei Labortemperatur inkubiert und die pH-Werte über einen Monat hinweg erfasst.

Pufferkapazität

Die Titration der Gülle erfolgte bei Beginn des Versuchs, nach drei Tage und dann in Abständen von einer Woche. Hierzu wurde den Versuchsgefäßen eine Teilprobe von jeweils 10 ml entnommen und mit einem automatischen Titrator (Methrom 678 EP/KF Prozessor mit Dosimat 665) mit 0,5 M H₂SO₄ und Dosierraten von 0,025 bzw. 0,05 ml min⁻¹ stufenweise auf pH-Werte von 5, 4 und 3 titriert. Über den Verbrauch der eingesetzten Säure konnten die Pufferkapazitäten in den verschiedenen pH-Bereichen berechnet werden.

5.2.2 Ergebnisse und Diskussion

pH-Werte

Wie bereits in den in Kapitel 5.1.2 dargestellten Versuchen, führte der Einsatz von Zucker und Stärke bei Raumtemperatur zur Versauerung des Substrates (Abbildung 5). Diese Versauerung war bei höheren Konzentrationen stärker als bei geringeren Konzentrationen. Im Gegensatz zu den Versuchen in Kapitel 5.1.2 wurden die pH-Werte etwas weniger stark abgesenkt. Nur mit 250 mM Zucker konnten pH-Werte < 5 erreicht und bei Zugabe von Stärke wurde generell nur eine vorübergehende Absenkung des pH bei 20°C erreicht. Bei Absenkung der Temperatur von 20°C auf 8°C in der zweiten Hälfte des Versuches war auch die durch 250 mM Zucker bewirkte Absenkung des pH-Wertes nicht mehr stabil.

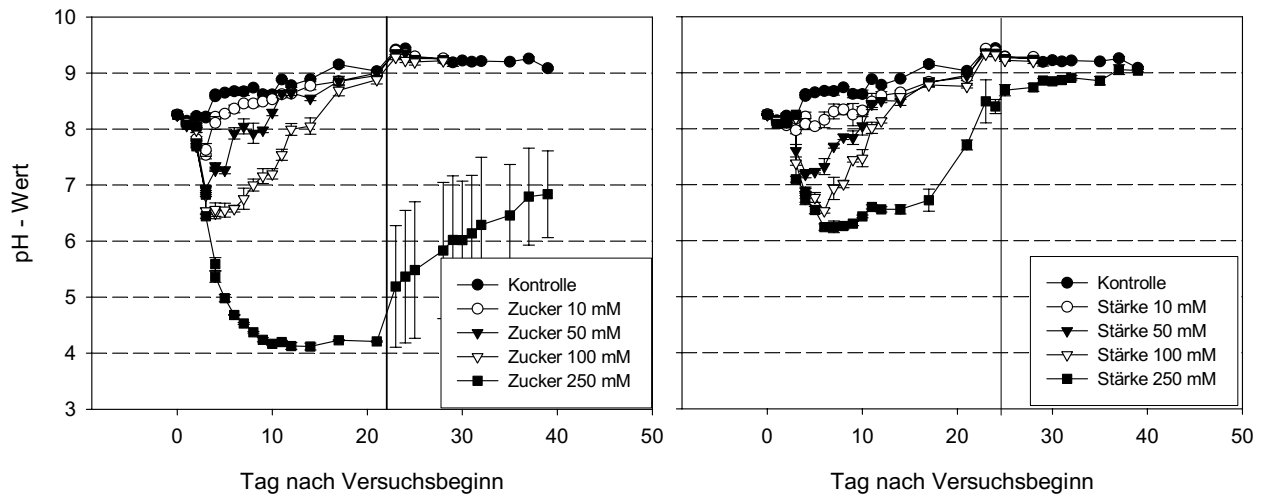


Abbildung 5: Entwicklung des pH-Wertes nach Zugabe von Zucker und Stärke verschiedener Konzentrationen bei 20 °C. Senkrechte Linie kennzeichnet den Wechsel der Inkubationsstemperatur von 20 °C auf 8 °C.

Wurden zu Versuchsbeginn die Gefäße bei 8°C inkubiert, so war die Versauerung nach Zugabe von Zucker deutlich gehemmt (Abbildung 6). Bei Zugabe von Zucker konnten selbst mit hohe Dosierungen nur pH- Werte zwischen pH 6 und pH 7 erreicht werden. Eine Umsetzung von Stärke mit resultierender Versauerung fand garnicht statt (Abbildung 6). Durch die Erhöhung der Inkubationstemperatur von 8°C auf 20°C kam bei nahezu allen Varianten zu einem Absinken des pH-Wertes. Dieses Absinken des pH war jedoch in den Varianten mit Zugabe von Zucker weniger stark, als in dem Versuch der bei 20°C Inkubationstemperatur begonnen wurde. Im Gegensatz dazu waren die erreichten pH-Werte in dem Versuch mit Zugabe von Stärke bei Erhöhung der Temperatur ebenso gering, wie in dem in Abbildung 5 dargestellten Veruch mit anfänglicher Inkubationstemperatur von 20°C.

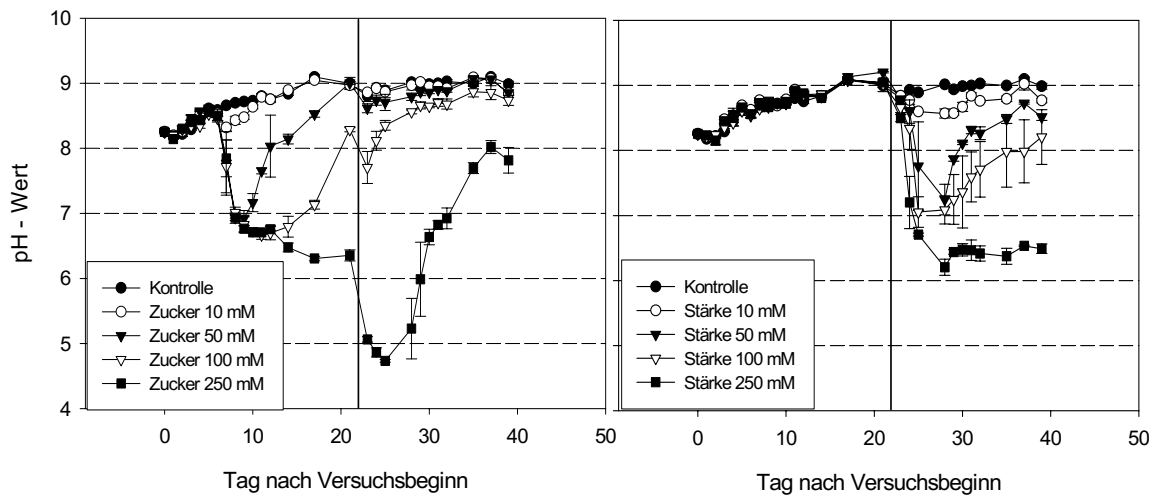


Abbildung 6: Entwicklung des pH-Wertes nach Zugabe von Zucker und Stärke verschiedener Konzentrationen bei 8°C. Senkrechte Linie kennzeichnet den Wechsel der Inkubationsstemperatur von 8°C auf 20°C.

Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass höhere Temperaturen notwendig sind, um eine effektive Versauerung zu erreichen. Bei geringen Temperaturen kann eine Versauerung nur mit sehr leicht abbaubaren Zuckern erreicht werden. Eine Spaltung der Stärke schien bei 8°C nicht stattzufinden, so dass bei Erhöhung der Temperatur auf 20°C das gesamte Versauerungspotential noch vorhanden war. In der Variante mit Zuckerzugabe war ein Teil des Versauerungspotentials bereits in der kälteren Phase des Versuches verbraucht, so dass die Absenkung nach Erhöhung der Temperatur nicht mehr so stark war und auch in der Variante mit 250 mM Zucker der erreichte pH nicht über längere Zeit stabil blieb.

Aus den Ergebnissen lässt sich schließen, dass eine Reduzierung des pH und somit der NH_3 -Emissionen durch Zugabe von organischer Substanz nur bei wärmeren Temperaturen möglich ist. Eine dauerhafte Absenkung des pH erfordert das Unterschreiten eines pH-Wertes von etwa 4,5. Dies ist nur durch verhältnismäßig hohe Dosierungen an sehr leicht abbaubarer organischer Substanz möglich.

pH-Wert im kontinuierlichen Versuch

Durch die quasi-kontinuierliche Zugabe von Gülle zu 200 ml bereits angesäuerter Gülle sollten praxisnahe Bedingungen simuliert werden, bei denen einem Lagerbehälter kontinuierlich frische Gülle zugeführt wird. Bei Zugabe von täglich 25 ml frischer Gülle blieb der pH über 2 Wochen hinweg auf einem ebenso niedrigen Niveau, wie in der Kontrolle, der zu denselben Zeitpunkten 25 ml bereits angesäuerte Gülle zugegeben wurde (Abbildung 7).

Dieser Versuch zeigte, dass unter Bedingungen, dass der pH-Wert in einem Güllelager auch bei kontinuierlicher Zufuhr von Frischgülle über einen längeren Zeitraum stabil bleiben kann. Voraussetzung ist, dass die zugeführte Güllemenge nicht zu groß ist und die in den vorangegangenen Versuchen dargestellten Temperaturbedingungen für einen stabilen pH-Wert gegeben sind. Wichtig scheint zu sein, dass ein pH-Wert von $< 4,5$ unterschritten wird, damit ein Abbau der gebildeten Säuren gehemmt ist. Jedoch kommt es auch hier nach 2 Wochen zu einem Anstieg des pH-Wertes, so dass eine erneute Versauerung des Behälters notwendig wäre.

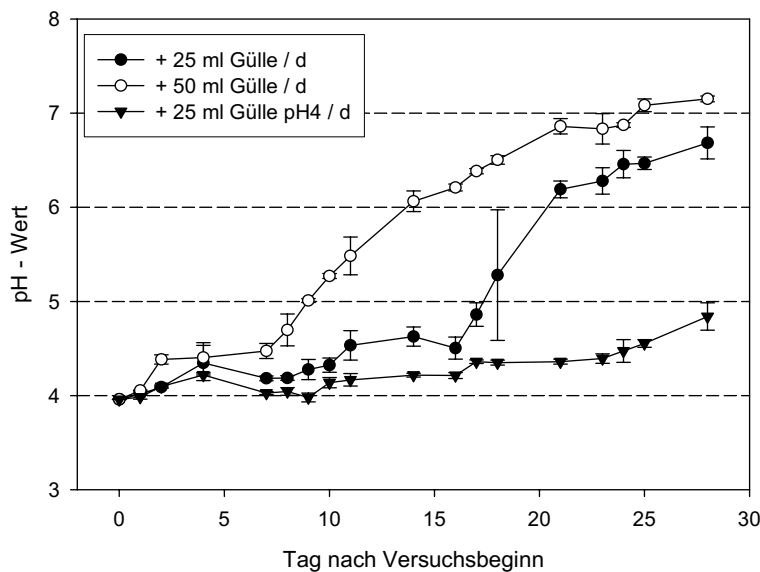


Abbildung 7: Entwicklung des pH-Wertes bei täglicher Zugabe von unterschiedlichen Mengen Gülle zu einer bereits versauerten Gülle mit pH 4. Mittelwerte und Standardabweichung ($n=4$).

CH₄-Emissionen

In dem in Abbildung 5 und Abbildung 6 dargestellten Versuch mit Zuckerdosierung wurden auch die CH₄-Emissionen gemessen (Abbildung 8). Die Zugabe von Zucker und Stärke hatte Einfluß auf die Emissionen. Am Anfang der Versuche kam es in fast allen Varianten zu einer Erhöhung der Emissionen. Fiel der pH-Wert unter pH 5, so fielen auch die CH₄-Emissionen auf ein kaum noch nachweisbares Niveau ab. Hierzu kam es jedoch nur bei der hohen Zuckerdosierung von 250 mM während der Inkubation bei 20 °C (Abbildung 8a.). Bei Übergang zu kälteren Inkubationstemperatur nahmen auch hier die Emissionen deutlich zu und lagen bei Abschluß des Versuches über den Emissionen aus der Kontrolle. In dem Versuch mit 8°C Inkubationstemperatur zu Anfang des Versuches (Abbildung 8b) waren die CH₄-Emissionen der Kontrolle deutlich

geringer als bei der wärmeren Inkubation, und alle Konzentrationen an Zuckerzugabe führten zu einer deutlichen Erhöhung der Emissionen.

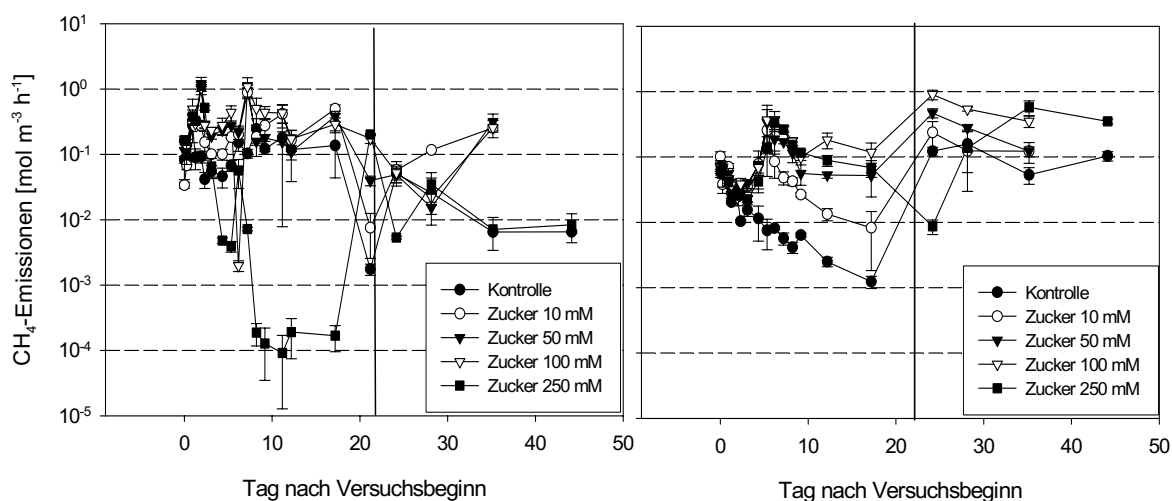


Abbildung 8: Logarithmische Darstellung des Verlaufs der CH_4 -Emissionen nach Zugabe von Zucker in verschiedenen Konzentrationen bei a.) 20°C und a.) 8°C . Senkrechte Linie kennzeichnet den Wechsel der Inkubationstemperatur. a.) Übergang von 20°C zu 8°C , a.) Übergang von 8°C zu 20°C . Mittelwerte und Standardabweichung ($n = 4$). Zu beachten ist die logarithmische Skalierung der CH_4 -Emissionen

Pufferkapazität

In den Versuchsansätzen mit Zuckerzusatz wurde neben dem pH und den CH_4 -Emissionen auch die Pufferkapazität in ausgesuchten Ansätzen bestimmt. In Abbildung 9 und Abbildung 10 sind die Ergebnisse der Titrations für die beiden Inkubationstemperaturen zusammengefasst. Die Pufferkapazität ist für drei pH-Bereiche als Säureneutralisationskapazität (SNK) getrennt dargestellt. Die Pufferkapazität für pH-Werte zwischen dem Ausgangswert des Substrates und pH 5 wird vor allem durch das carbonatische Puffersystem bestimmt. Bei pH-Werten < 5 sind es vor allem kurzkettige organischen Säuren, welche das System puffern. Für den pH-Bereich zwischen pH 4 und pH 5 steht exemplarisch die Essigsäure mit einem pK_s -Wert von 4,75 und für den pH-Bereich zwischen pH 3 und pH 4 die Ameisensäure mit einem pK_s -Wert von 3,75.

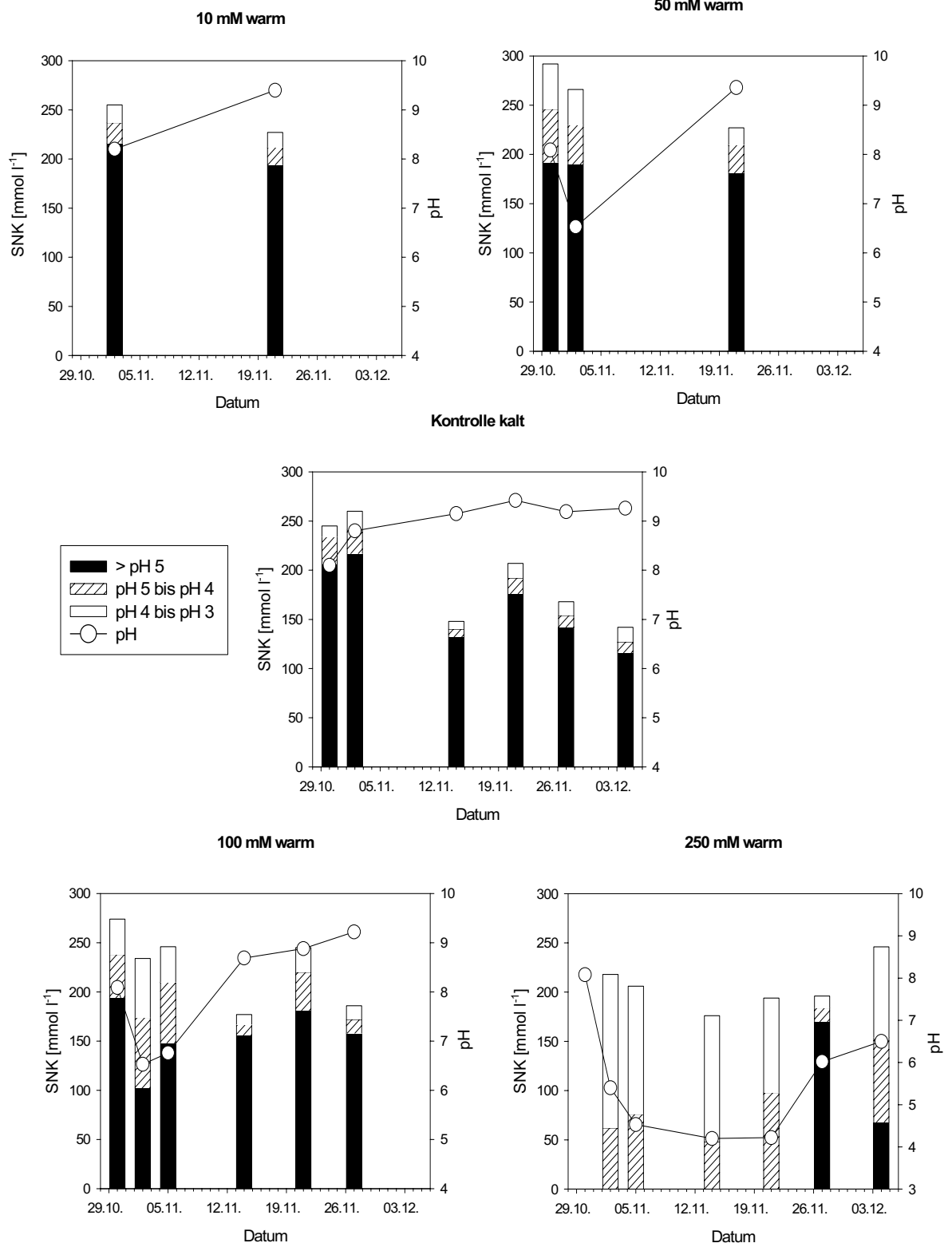


Abbildung 9: Pufferkapazität der unter warmen Bedingungen inkubierten Substrate bei verschiedenen Dosierungen von Zucker

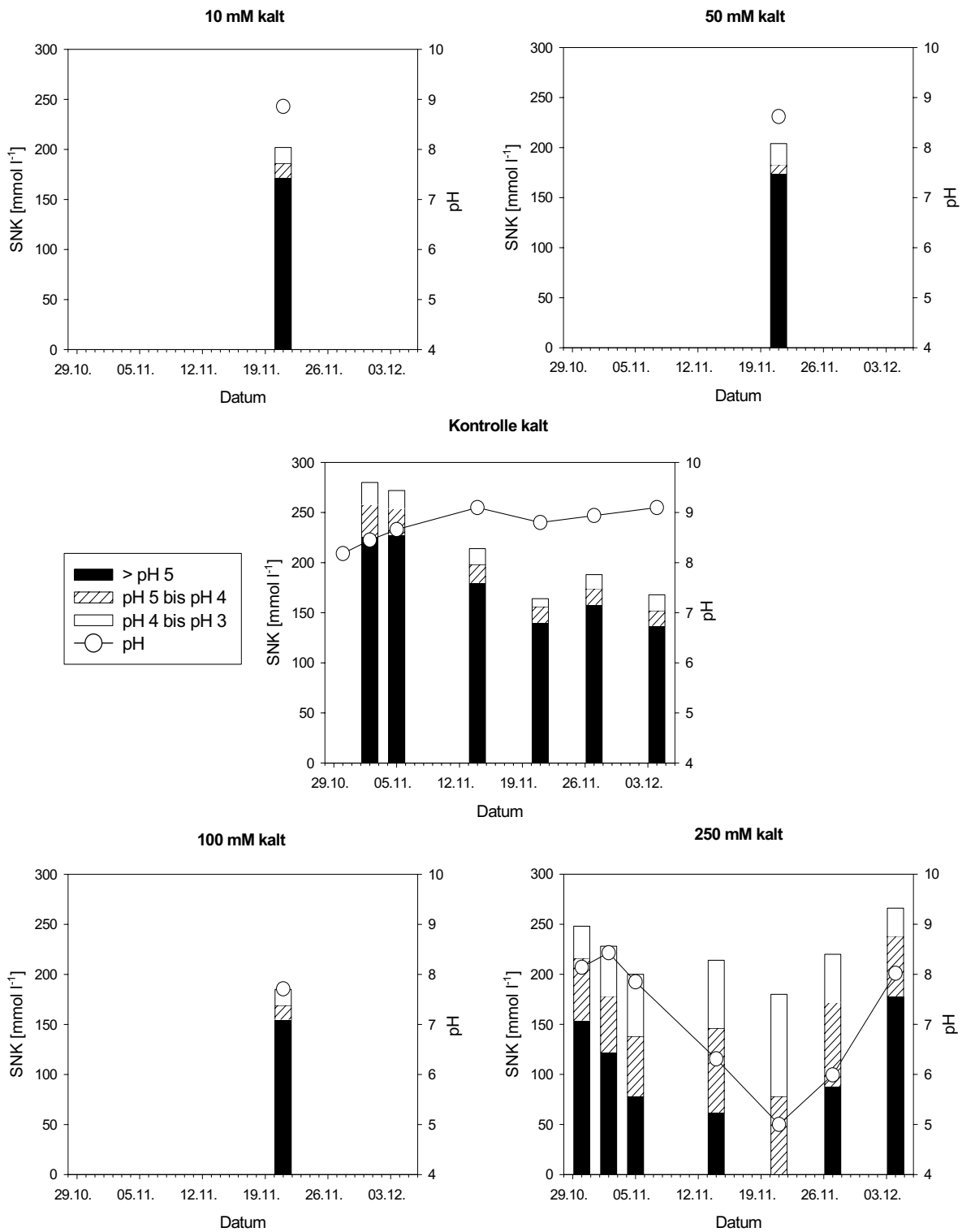


Abb. 10: Pufferkapazität der unter kalten Bedingungen inkubierten Substrate bei verschiedenen Dosierungen von Zucker

In der Variante nach Zugabe von 10 mM Zucker war im Vergleich mit der Kontrolle keine Veränderung der Pufferkapazität und des pH-Wertes während der Inkubation bei 20°C feststellbar. Bei Zugabe von 50 mM Zucker sank der pH-Wert nur kurzzeitig ab, die Pufferkapazität des carbonatischen Systems nahm nur geringfügig ab, die

Pufferkapazität < pH 3 nahm dafür etwas zu. Deutlich war die Auswirkung der Zuckerzugabe für die Varianten mit 100 und 250 mM Zucker. Bei fallenden pH-Werten nahm die Pufferkapazität des carbonatischen Systems deutlich ab und die Pufferkapazität der organischen Säuren zu. Am deutlichsten wurde dies nach Zugabe von 250 mM Zucker. Bei den geringen pH-Werten zu Anfang der Inkubation war praktisch kein carbonatischer Puffer mehr vorhanden, sondern war vollständig durch die Pufferung der organischen Säuren, vor allem im Bereich des pKs-Wertes der Ameisensäure ersetzt. Mit Zunahme des carbonatischerh Puffers nahm auch der pH-Wert wieder zu. Auffalend war, dass die geamte Säureneutralisationskapazität nie unter 150 mmol l^{-1} absank. Ähnliches galt auch für den Versuch, der bei 8°C Inkubationstemperatur angesetzt wurde. Hier waren allerdings nach Zugabe von 10, 50 und 100 mM Zucker wie im pH-Wert keine Veränderungen in der Pufferkapazität festzustellen, bei 250 mM Zucker kam es jedoch trotz Zunahme der organische Säuren zu Anfang des Versuches nur zu einer geringen Abnahme der carbonatischen Pufferkapazität, so dass der pH-Wert während der ersten Wochen vergleichsweise stabil blieb.

Betrachtet man alle Ansätze gemeinsam, so ist ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem pH Wert und der Pufferkapazität im Bereich zwischen pH 3 und pH 5 festzustellen (Abbildung 11). Mit der zunehmenden Zugabe von Zuckern nahm der Gehalt an organischen Säuren zu, welche zunehmend den pH-Wert der gelagerten Gülle bestimmten.

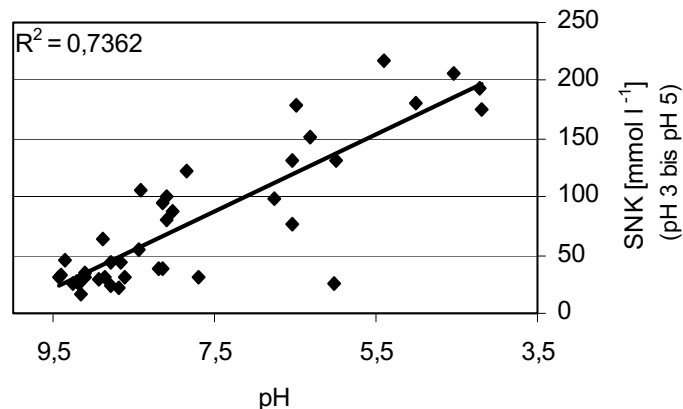


Abb. 11: Zusammenhang zwischen pH-Wert und der Pufferkapazität zwischen pH 3 und pH 5.

6 Lagerungsversuche

6.1 Scaling Up

In 200 Liter Gefäßen wurde basierend auf der ermittelten Säureneutralisationskapazität eine Zudosierung von Zitronensäure zu 150 l Gülle und Gärrückstand durchgeführt.

6.1.1 Material und Methoden

Aufgrund der unterschiedlichen Gärresultate aus den Laborversuchen, wurde für die Lagerungsversuche Zitronensäure verwendet, die bei der Lebensmittelproduktion z.T. als Abfall zur Verwertung ansteht. ($pK_{a1}=3,3$; Molgewicht: 192 g mol^{-1} ; Summenformel: $C_6H_8O_7$, pH-Wert einer $0,1 \text{ n}$ Lösung: $2,2$).

Die Zitronensäure wurde zu 150 l Gülle bzw. Gärrückstand in dreifacher Wiederholung zudosiert. Die Pufferkapazität war $254 \text{ mmol H}^+ \text{ l}^{-1}$ für unbehandelte Gülle und $160 \text{ mmol H}^+ \text{ l}^{-1}$ für Gärrückstand. Während der Dosierung wurde der pH-Wert kontrolliert, und die Dosierung bei pH 4,5 eingestellt.

Nach der Dosierung wurde wöchentlich in den angesäuerten und den Kontrollvarianten der pH-Wert kontrolliert. Zusätzlich erfolgte eine Bestimmung der NH_3 - und CH_4 -Emissionen. Hierfür wurde der Deckel des 200l Fasses für 15 Minuten geschlossen. Nun erfolgte die Beprobung und CH_4 -Analyse analog zu Abschnitt 5.2.1. Für die Abschätzung der NH_3 -Emission wurde nach 15 Minuten mittels DRÄGER-Röhrchen die NH_3 -Konzentration bestimmt.

Die Geruchsemissionen von Gülle, Gärrückstand und angesäuertem Gärrückstand wurden qualitativ am Olfaktometer TO7 (Mannebeck) verglichen. Hierfür wurden nach 25 Tagen die Gefäße für 3,5 Stunden verschlossen und dann Proben aus dem Headspace entnommen. Beginnend mit einer wählbaren Verdünnungsstufe wurde den Probanden abwechselnd Geruchs- und Reinluft durch das Olfaktometer angeboten. Nach jeder Reinluftprobe wurde die Konzentration durch eine manuelle Einstellung der Durchflußmenge erhöht. Bestimmt wurde die Geruchsstoffkonzentration an der Geruchsschwelle, d. h. die Geruchsstoffkonzentration bei der 50 % der Probanden einen Geruch wahrnehmen.

6.1.2 Ergebnisse und Diskussion

In den Substraten konnte der Ziel pH von 4,5 nicht erreicht werden, denn es wurde mehr als die theoretisch ermittelten Mengen an Citronensäure von 2,2 kg und 3,7 kg für den Gärrückstand bzw. die Gülle benötigt. Ab 2,1 und 3,4 kg betrug der pH-Wert 5,0.

Dieser Wert blieb konstant und änderte sich nicht mehr. Nach Zudosierung von 2,6 bzw. 4,1 kg wurde die Zudosierung eingestellt.

Der pH-Wert blieb während der Lagerung für vier Wochen unterhalb von 6. In diesem Zeitraum konnten keine NH_3 - und CH_4 -Emissionen gemessen werden. Nach fünf Wochen war der pH-Wert in beiden Varianten bei 6 oder höher, und sowohl NH_3 - als auch CH_4 -Emissionen setzten wieder ein (Tabelle 5). Zum Abbruch des Versuches war der pH-Wert in Gülle bei 6,8 im Gärrückstand noch etwas niedriger bei 6. Durch die einmalige Versauerung konnte der pH-Wert nur für zwei Wochen stabil bei 5 gehalten werden. Dann stieg er langsam wieder an, so dass eine einmalige Zudosierung zu keiner nachhaltigen Versauerung führte. Die NH_3 -Emissionen aus dem Gärrückstand waren zu Beginn des Versuches höher als in der Gülle, was auf den höheren pH zurückzuführen ist. Dagegen waren die CH_4 -Emissionen aus dem Gärrückstand geringer, da der größte Teil des Kohlenstoffabbaus bereits in der Biogasanlage stattfand.

Tabelle 5: Verlauf von pH, NH_3 - und CH_4 -Emissionen aus den versauerten Varianten der Gülle und des Gärrückstandes sowie den Kontrollen; +/- Standardabweichung (n=3).

Tag	Gülle Kontrolle			Gülle angesäuert		
	pH	NH_3 -Emission $\text{g m}^{-3} \text{d}^{-1}$	CH_4 -Emission $\text{g m}^{-3} \text{d}^{-1}$	pH	NH_3 -Emission $\text{g m}^{-3} \text{d}^{-1}$	CH_4 -Emission $\text{g m}^{-3} \text{d}^{-1}$
0	7,2	0,61 +/- 0,23	1,51 +/- 0,32	7,2	0,61 +/- 0,23	1,51 +/- 0,32
1	7,1	0,75 +/- 0,31	1,32 +/- 0,21	5	0	0
8	7,2	0,54 +/- 0,16	1,02 +/- 0,32	5	0	0
15	7,2	0,63 +/- 0,14	1,64 +/- 0,21	5,1	0	0
22	7,1	0,42 +/- 0,07	1,52 +/- 0,34	5,4	0	0
29	7,1	0,78 +/- 0,21	0,97 +/- 0,27	5,5	0	0
26	7,1	0,65 +/- 0,34	1,23 +/- 0,15	6,3	0,07 +/- 0,005	0
33	7,2	0,72 +/- 0,12	1,52 +/- 0,36	6,8	0,24 +/- 0,1	0,52 +/- 0,2

Tag	Gärrückstand Kontrolle			Gärrückstand angesäuert		
	pH	NH_3 -Emission $\text{g m}^{-3} \text{d}^{-1}$	CH_4 -Emission $\text{g m}^{-3} \text{d}^{-1}$	pH	NH_3 -Emission $\text{g m}^{-3} \text{d}^{-1}$	CH_4 -Emission $\text{g m}^{-3} \text{d}^{-1}$
0	7,8	0,8 +/- 0,15	1,04 +/- 0,25	7,8	0,8 +/- 0,15	1,04 +/- 0,25
1	7,9	0,75 +/- 0,12	0,82 +/- 0,23	5	0	0
8	7,8	0,72 +/- 0,16	0,68 +/- 0,15	5	0	0
15	7,7	0,83 +/- 0,21	1,21 +/- 0,31	5,3	0	0
22	7,9	0,6 +/- 0,13	0,91 +/- 0,12	5,7	0	0
29	7,6	0,81 +/- 0,22	0,75 +/- 0,23	5,7	0	0
36	7,8	0,76 +/- 0,24	0,98 +/- 0,36	6	0,02 +/- 0,01	0,05 +/- 0,04
42	7,7	0,75 +/- 0,23	1,12 +/- 0,29	6,2	0,02 +/- 0,01	0,05 +/- 0,03

Der von den behandelten Varianten ausgehende Geruch war im Vergleich zu den Originalsubstraten verschieden. Es roch z.T. nach Zitronensäure, was das hedonische

Geruchsempfinden verbesserte. Um die Geruchsemissionen zu quantifizieren wurde ein Geruchsmessung mit den Varianten Gülle, Gärrückstand und angesäuerter Gärrückstand durchgeführt (Buchwald & Teuteberg, 2002).

Unbehandelte Gülle wies die geringsten Geruchseinheiten auf, während die Geruchseinheiten von unbehandeltem und angesäuertem Gärrückstand sich nicht signifikant voneinander unterschieden (Tabelle 6).

Tabelle 6: Übersicht der Geruchsschwellen der Probanden unter Beimischung von synthetischer und Kompressorluft. Aufgelistet sind die geometrischen Mittelwerte aus drei Messdurchgängen.

Probe	Kompressorluft [GE/m ³]	syn. Luft [GE/m ³]
unbehandelte Gülle	1587	3175
	3175	3175
	2000	794
	500	2000
angesäuerter Gärrückstand	5040	12699
	8000	8000
	4000	8000
	2520	8000
Gärrückstand	6350	10079
	10079	10079
	1587	3175
	1260	6350

In der Literatur wird von einer Geruchsabnahme während der Vergärung von Gülle berichtet. Bei einer Zudosierung von organischen Stoffen zur Versauerung, wie es bei dem vorliegenden Gärrückstand der Fall war, können die Geruchsemissionen aus dem Gärrückstand jedoch je nach verwendetem organischen Stoff im Vergleich zur Gülle variieren.

Die Geruchsemissionen werden durch die Versauerung nicht erhöht, aber die Hedonik ändert sich hin zu einem „sauren“, „fruchtigen“ Geruch.

6.2 Untersuchungen im Praxisbetrieb

Ein offenes Gärrückstandslager einer Biogasanlage wurde mit Zitronensäure angesäuert.

6.2.1 Material und Methoden

Basierend auf einer gemessenen Säureneutralisationskapazität von 150 mmol l⁻¹ wurden in einem Gärrückstandslager 300m³ Gärrückstand mit Zitronensäure angesäuert. Hierfür

wurden 4,3 t Zitronensäure verwendet, die mit dem Radlader in das offene Lager zudosiert wurden. Die Zitronensäure war in Chargen von 1 – 30 kg Tüten verpackt. Die Tüten wurden manuell geöffnet und in die Radladerschaufel geschüttet. Fünf Personen waren 2 Stunden beschäftigt.

Im Folgenden wurde wöchentlich eine pH-Bestimmung im Lager durchgeführt. In das Lager gelangten täglich etwa 15 m³ ausgegorenes Substrat aus der Biogasanlage.

Eine weitere Zudosierung von Zitronensäure unterblieb, da sich Anlieger aufgrund des veränderten Geruch (der Geruch wurde „wie Coca Cola“ beschrieben) erkundigten. Dabei kam es zu keinen Beschwerden, aber um solchen vorzubeugen, wurde die weitere Zudosierung eingestellt.

6.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Auf dem Gärrückstand bildete sich für ca. 30 Minuten eine etwa 15 cm hohe Schaumdecke, da das CO₂ aus dem Gärrückstand entwich (Abbildung 12). Mit der eingesetzten Menge konnte ein pH-Wert von 5,2 erreicht werden. Aus dem Batchversuch war bekannt, dass dieser pH die NH₃- und CH₄-Emissionen unterbindet.



Abbildung 12: Zudosierung der Zitronensäure und Aufschäumen des Gärrückstandes

Der pH-Wert im offenen Lager stieg nach der Ansäuerung kontinuierlich an und erreichte nach sechs Wochen pH 7,2 (Abbildung 13). Für etwa 20 Tage bliebe der pH unter 6, so dass für diesen Zeitraum davon ausgegangen werden kann, dass keine NH₃- und CH₄-Emissionen stattfanden.

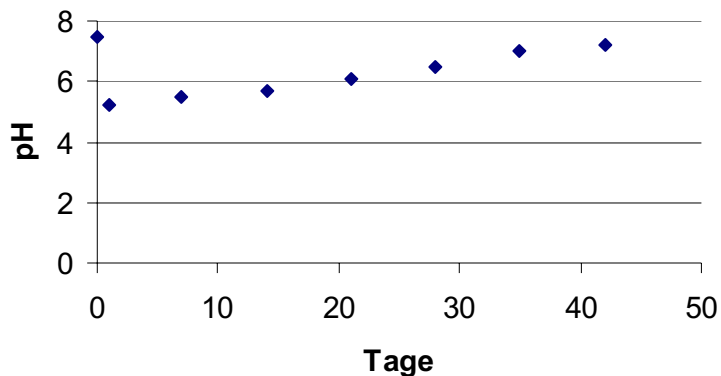


Abbildung 13: Verlauf des pH-Wertes im Güllelager.

Hinsichtlich der Geruchsentwicklung ist der Einsatz von Zitronensäure weitaus unproblematischer als der Einsatz von organischen Reststoffen, bei denen nicht vorhersehbar ist, welche Art von Fermentation stattfindet und somit welcher Geruch sich entwickelt. Dennoch war eine kontinuierliche Zudosierung von Zitronensäure erscheint aufgrund der Anwohneranfragen als nicht praktikabel. Eine Alternative wäre eine Abdeckung des Güllelagers mit einer Abluftreinigung mittels Biofilter. Gegenüber einer Abdeckung des Lagers ohne Versauerung könnten die CH_4 -Emissionen unterbunden werden. Ammoniakemissionen werden auch ohne Ansäuerung durch ein abgedecktes Lager unterbunden. Dann müsste jedoch permanent organischer Reststoff zugeführt werden.

7 Ausbringversuche

7.1 Material und Methoden

7.1.1 Laborversuch

Um die Auswirkung der Versauerung auf die maximalen NH_3 -Verluste bei Ausbringung unter Extrembedingungen zu simulieren, wurde im Labor Gülle eingetrocknet. 10g verschiedener behandelter und unbehandelter Gülle (Tabelle 7) wurden in Aluschalen eingewogen und bei Labortemperatur (20°C) in den Abzug gestellt, bis die Proben eingetrocknet waren. In dem Trockenrückstand wurde der N_{tot} -Gehalt mit einem C/N Elementaranalysator (Euro EA, Fa. Hekatech, Wegberg)

bestimmt. Aus der Differenz zwischen N-Gehalt der Ausgangsprobe und verbliebenem N wurde der N-Verlust berechnet.

7.1.2 Feldversuch

Im Feldversuch wurden die NH_3 -Verluste nach Ausbringung von unbehandeltem und angesäuertem Gärrückstand unter Praxisbedingungen untersucht. Der Standort war eine gut dränende Parabraunerde unter Brache vor der Aussaat.

Der Versuch wurde in einem randomisierten Versuchsdesign mit 4 Wiederholungen je Variante durchgeführt. Die Größe der einzelnen Versuchspartzellen betrug 9 m^2 , die Abstände zwischen den Partzellen 12 m um die Drift von NH_3 zwischen den Partzellen möglichst gering zu halten. Die Substrate wurden in Mengen ausgebracht, die $60 \text{ kg NH}_4\text{-N ha}^{-1}$ entsprachen.

Ammoniakemissionen wurden über 4 Tage nach Ausbringung mit der *standard comparison* Methode nach VANDRÉ & KAUPENJOHANN (1998) bestimmt. Diese Methode beruht auf einem Vergleich der unbekanntes NH_3 -Quellstärke auf Versuchspartzellen mit bekannten Quellstärken auf Standardpartzellen. Auf den Standardpartzellen wird während der gesamten Versuchsdauer NH_3 in bekannter Quellstärke freigesetzt (Q_s). Versuchs- und Standardpartzellen werden mit bodennahen NH_3 -Sammlern ausgestattet. Hintergrundsignale (H) werden mit NH_3 -Sammlern erfasst, welche in einiger Entfernung zu den Versuchspartzellen aufgestellt werden, und dienen zur möglicherweise notwendigen Korrektur der Messsignale. Die unbekanntes Quellstärke (Q_v) einer Versuchspartzelle ergibt sich aus dem Messsignal ihres Sammlers (M_v) und der auf den Standardpartzellen bestimmten Beziehung zwischen Quellstärke und Messsignal (Transferfaktor f).

Es gilt:

$$f = Q_s / (M_s - H)$$

und

$$Q_v = f (M_v - H)$$

mit:

M = Messsignal

H = Hintergrundsignal

Q = Quellstärke

f = Transferkator

Indizes: s = Standardpartzelle; v = Versuchspartzelle

Die Standard- und Versuchspartellen können nur unter der Voraussetzung miteinander verglichen werden, dass alle Faktoren, die den Transferfaktor f beeinflussen, auf der gesamten Versuchsfläche gleich sind. Der Transferfaktor f ist eine Funktion der mikroklimatischen Bedingungen sowie des Designs der Versuchspartellen und der NH_3 -Sammler. Dies bedeutet, dass alle Partellen sich bezüglich ihrer Größe und Ausrichtung gleichen müssen und ein homogenes Windfeld auf der Versuchsfläche herrschen sollte. Da sowohl die mikrometeorologischen Parameter als auch die NH_3 -Emission aus den Versuchspartellen zeitlich nicht konstant sind, ist es notwendig, den Transferfaktor und die entsprechenden Quellstärken in möglichst kurzen Zeitabständen zu bestimmen. VANDRÉ & KAUPENJOHANN (1998) empfehlen Messintervalle von höchstens 6 Stunden. In den hier durchgeführten Versuchen wurden die NH_3 -Messsignale mit Passivsammlern bestimmt, die 15 cm über der Boden- bzw. der Grasoberfläche aufgestellt wurden. Analog zu den von VANDRÉ & KAUPENJOHANN (1998) verwendeten Sammlern wurden rechteckige PE-Flaschen verwendet, die an den Seiten aufgeschnitten waren, um einen Luftaustausch zu ermöglichen. Ein PE-Netz verhinderte, dass Insekten in den Sammler eindringen konnten. Der Passivsammler wurde mit 40 ml 0,05 M H_2SO_4 befüllt, die alle 4-6 Stunden ausgetauscht und colorimetrisch auf ihren NH_4 -Gehalt analysiert wurde. Auf zwei Standardflächen wurde mit Hilfe einer Membranpumpe (KNF Neuberger) Umgebungsluft als Trägergas mit 15 l min^{-1} durch ein Rohrsystem gepumpt. Aus Druckgasflaschen wurde ein Gemisch aus synthetischer Luft und 7,5 % NH_3 mit Hilfe von 2-stufigen Edelstahl-Druckminderern (Air Products GmbH, Hattingen) und Durchfluss-Reglern mit Nadelventilen (Aalborg Instruments, Orangeburg NY, USA) kontrolliert in den Trägergasstrom dosiert. Über ein Netz von Auslass-Löchern im Rohrsystem (4 Löcher m^{-2} , 0,5 mm Durchmesser) wurde das NH_3 so mit bekannten Flussraten auf der Fläche gleichmäßig verteilt. Hierzu wurden auf den beiden Standardpartellen Flüsse von 62 bzw. 31 $\mu\text{l NH}_3\text{-N m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ verwendet. Die NH_3 -Messungen wurden jeweils für 4 Tage nach Ausbringung durchgeführt, da bekannt ist, dass ein Großteil der NH_3 -Verluste während der ersten 24 Stunden erfolgt und die Emissionen nach drei Tagen vernachlässigbar gering werden (SOMMER & JACOBSEN 1999; WESLIEN *et al.* 1998).

7.2 Ergebnisse und Diskussion

7.2.1 Laborversuch:

Der nach dem Eintrocknen der Substrate in dem Rückstand verbliebene N-Konzentration war im angesäuerten Gärrückstand mit 6,4 % am höchsten, gefolgt von

dem unbehandelten Gärrückstand (Tabelle 7). Im Trockenrückstand der Schweinegülle war der N-Gehalt ähnlich hoch, wie im unbehandelten Gärrückstand, jedoch war die Ausgangskonzentration im frischen Substrat mit 5,2 g/kg in der Schweinegülle gegenüber 3,8 g/kg im Gärrückstand deutlich höher. In der Rindergülle war die verbliebene N-Konzentration am geringsten, was auf den vergleichsweise hohen Trockensubstanzgehalt von 9,7 % zurückzuführen ist.

Aus den erhobenen Daten wurden die prozentualen N-Verluste bezogen auf den ursprünglichen N-Gehalt der Substrate berechnet. Es ergaben sich Verluste zwischen 44 und 66 % des Gesamt-N für die unbehandelten Substrate, während bei der angesäuerten Gülle nur 9% des Gesamt-N durch das Eintrocknen verloren gingen. Da davon auszugehen ist, dass nur $\text{NH}_4\text{-N}$ während der Eintrocknung bei 20°C emittiert werden kann, ist der Bezug auf $\text{NH}_4\text{-N}$ im Ausgangssubstrat sinnvoll. Hier ergeben sich für die unbehandelten Substrate rechnerische Verluste zwischen 99 und 126 %. Da Verluste über 100 % nicht möglich sind, spiegelt die Überbewertung der berechneten Verluste den Messfehler des Versuchsaufbaus und der Messung wider. Die mit 20 % des $\text{NH}_4\text{-N}$ deutlich geringeren Verluste aus dem angesäuerten Gärrückstand zeigten jedoch, dass durch die Behnädlung die potentiellen N-Verluste stark abgesenkt werden können.

Tabelle 7: Parameter der für den Eintrocknungsversuch verwendeten Substrate, sowie N-Gehalte in dem Trockenrückstand und daraus berechnete N-Verluste

Variante	TS [%]	N _{ges} [g /kg]	NH ₄ -N [g/kg]	N in TR		N - Verlust [%]	
				MW [%]	Stabw	von N _{ges}	von NH ₄ -N
Schweinegülle	5,6	5,2	2,9	3,2	0,11	66	118
Rindergülle	9,7	3,9	1,9	1,6	0,03	61	126
GR	5,5	3,8	1,7	3,9	0,09	44	99
GR anges	5,5	3,8	1,7	6,4	0,07	9	20

Die im Laborversuch berechneten Verluste stellen die maximalen N-Verluste dar. Unter Freilandbedingungen sind geringere Emissionen zu erwarten, da durch Infiltration der Substrate und Sorption von NH_4 an Tonmineralen sowie die pH-Pufferung des Bodens die NH_3 -Emissionen reduziert sind.

7.2.2 Freilandversuch:

Die NH_3 -Emissionen im Freilandversuch zeigten einen etwas untypischen Verlauf. In der Regel sind die Emissionen unmittelbar nach Ausbringung am höchsten und nehmen dann exponentiell ab. In dem hier durchgeführten Versuch waren die Emissionen direkt nach Ausbringung zunächst noch gering, nahmen dann am zweiten Tag deutlich zu und

gingen in den folgenden Tagen wieder zurück (Abbildung 13). Dies ist wahrscheinlich auf die sehr feuchte und kühle Witterung während des ersten Tages zurückzuführen. Dadurch waren die Emissionen gehemmt. Erst am zweiten Tag wurde es deutlich wärmer und trockener, so dass die Emissionen hier ihr Maximum erreichten.

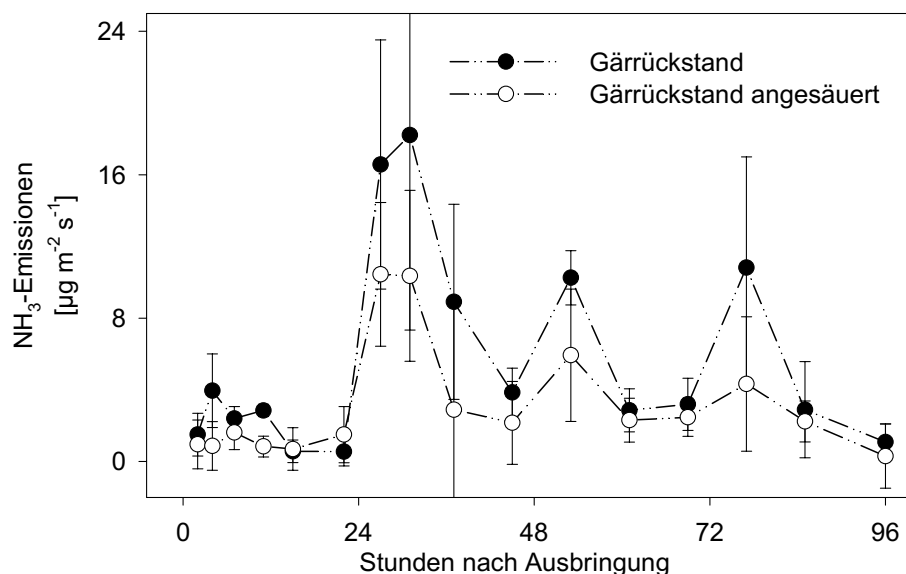


Abbildung 13: NH₃-Emissionsraten während der ersten 4 Tage nach Ausbringung von angesäuertem und nicht unbehandeltem Gärrückstand. Mittelwerte und Standardabweichungen (n = 4)

Die Emissionen aus dem unbehandelten Gärrückstand lagen während des gesamten Versuchs über den Emissionen aus dem angesäuerten Gärrückstand. Ein Tagesgang der Emissionen mit höheren Emissionen tagsüber und geringeren Emissionen während der Nacht ist erkennbar und für das unbehandelte Substrat deutlicher, als für das angesäuerte Substrat. Dieses Emissioneverhalten wird auch von anderen Autoren für die NH₃-Emissionen nach Ausbringung von Gülle beschrieben (Vandré et al 1997, Horlacher und Marschner, 1990) Die höheren Verluste tagsüber können darauf zurückgeführt werden, dass sich mit steigender Temperatur der Partialdruck des NH₃ in der wässrigen Phase des Substrates bzw. dem Bodenwasser erhöht und daher gemäß dem Gesetz von Henry mehr NH₃ freigesetzt wird (Hengnirun et al 1999).

Betrachtet man die kumulierten NH₃-Verluste, so wird die Auswirkung der Ansäuerung deutlich (Abbildung 14). Während in dem unbehandelten Gärrückstand nach 4 Tagen mit 19 kg N, 32 % des ausgebrachten NH₄-N als NH₃ emittiert wurden, waren es bei der angesäuerten Gülle mit 10,6 kg N nur 17,6 % des ausgebrachten NH₄-N. Die im Laborversuch festgestellte effektive Reduzierung des NH₃-Verluste durch Ansäuerung ließ sich also auch unter Praxisbedingungen im Feldversuch nachweisen.

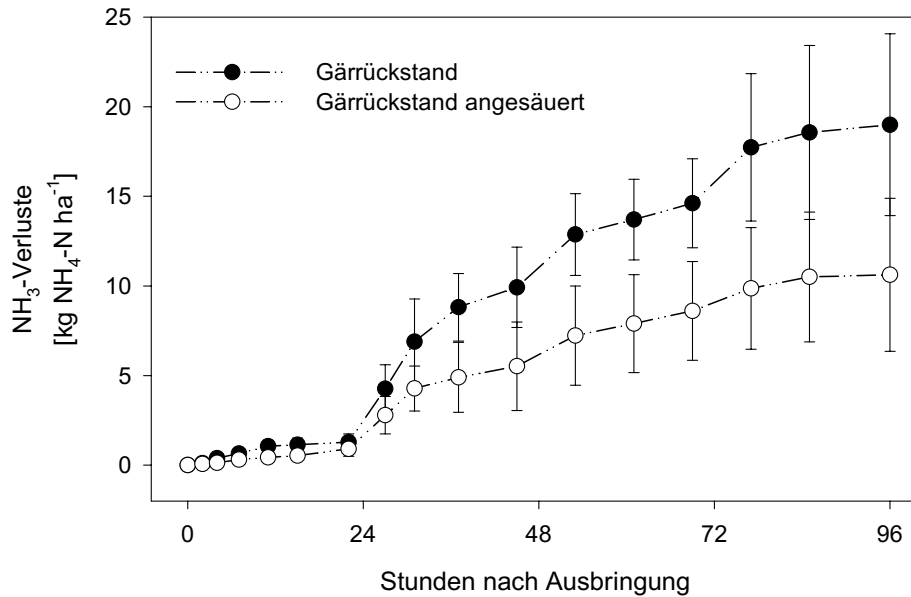


Abbildung 14: kumulierte NH₃-Verluste nach Ausbringung von angesäuertem und nicht angesäuertem Gärrückstand. Mittelwerte und Standardabweichungen (n = 4).

8 Gefäßversuch

8.1 Material und Methoden

Versuchsaufbau

Der Versuch wurde als Gefäßversuch in Kick Brauckmann Gefäßen mit 5 Varianten und 4 Wiederholungen angelegt. Je Gefäß wurden 9 kg luftgetrockneter und auf 4 mm gesiebter Boden verwendet. Der verwendete Boden setzte sich aus einem Oberboden B1 (4 Teile) und einem Unterboden B2 (6 Teile) zusammen. (Tabelle 8).

Tabelle 8: Zusammensetzung des für den Gefäßversuch verwendeten Bodens

in %	Oberboden	Unterboden
C _{org}	0,75	0,41
CaCO ₃	0,2	0,2
Grobsand	1,5	1
Mittelsand	2	1,5
Feinsand	3,1	2,5
Grobschluff	50,6	48,4
Mittelschluff	21,3	17,4
Feinschluff	5,9	5,6
Ton	15,6	23,6

Um die N-Wirkung der Düngersubstrate zu ermitteln wurden Substratmengen ausgebracht, die 1 g $\text{NH}_4\text{-N}$ /Gefäß entsprachen. Die Applikation der flüssigen Düngersubstrate erfolgte durch mechanische Einmischung in den Oberboden.

Als Versuchspflanze diente Welches Weidelgras (*lolium multiflorum italicum*) der Sorte Turilo. Die Aussaat fand in den Gefäßen, nach Applikation der Substrate, mit einer Saatkichte von 1 g Saatgut /Gefäß statt.

Pflege und Ernte der Versuchspflanzen

Unabhängig von der N-Düngung wurden folgende Dünger für alle Gefäße gleich verwendet: 2g K_2O (als K_2SO_4) und 1,2g P_2O_5 (als $\text{Ca}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) sowie 0,4g MgO ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Die Wasserversorgung während der Vegetationsperiode erfolgte durch Gewichtsausgleich mit dest. Wasser. Die Versorgungsstufen lagen zwischen 60 % und 80 %.

Zur Ertragsmessung wurden 4 Schnitte vorgenommen. Diese fanden 4, 7, 13 und 18 Wochen nach Ansaat statt.

8.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Ertragsentwicklung unterschied sich für die beiden Substrate. Im ersten Schnitt waren die Erträge nach Düngung mit angesäuertem Gärrückstand deutlich geringer als nach Düngung mit unbehandeltem Gärrückstand (Abbildung 15). Im Laufe der Vegetationsperiode glich sich dieser Rückstand jedoch aus. Im zweiten, dritten und vierten Schnitt waren die Erträge aus der mit angesäuertem Substrat gedüngten Variante jedoch höher, so dass am Ende des Versuchs die Gesamterträge für die angesäuerte Variante leicht höher lagen (nicht signifikant), als für die Gesamterträge für die mit unbehandelter Gülle gedüngte Variante.

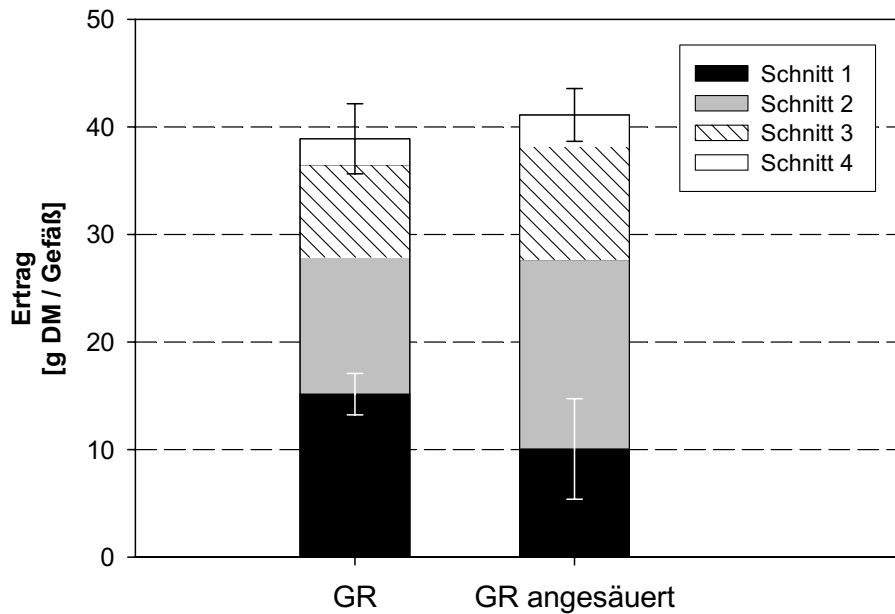


Abbildung 15: Vergleich der Ertragsbildung im Topfversuch mit Weidelgras nach Düngung mit angesäuertem und nicht angesäuertem Gärrückstand (GR). Mittelwert aus 4 Wiederholungen. Standardabweichungen für den ersten Schnitt und den Gesamtertrag.

Die geringeren Erträge im ersten Schnitt nach Düngung mit dem angesäuerten Substrat gingen mit einer verzögerten Keimung des Weidelgrases in dieser Variante einher. Ursache hierfür war wahrscheinlich eine Hemmung durch den geringen pH des Substrates, welches unmittelbar nach Düngung den gesamten Boden und die Saat bedeckte. Diese verzögerte Keimung wurde aber im weiteren Verlauf des Versuches jedoch durch ein verbessertes Wachstum kompensiert, das wahrscheinlich auf die gegenüber dem unbehandelten Gärrückstand geringeren N-Verluste und somit die erhöhte N-Verfügbarkeit in dieser Variante zurückzuführen ist. Abbildung 16 zeigt die Versuchspflanzen vor dem dritten Schnitt. Der Ertrag ist hier in der Variante mit angesäuertem Gärrückstand sichtbar höher, als in der Variante mit ungedüngtem Gärrückstand. Die rein mineralische Düngung hat hier verhältnismäßig geringe Erträge, da die organischen Dünger auf der Basis mineralischen Stickstoffs gedüngt wurden und zu diesem fortgeschrittenen Zeitpunkt des Versuches davon ausgegangen werden kann, dass in den organischen Dünger ein Teil des organischen N mineralisiert wurde.

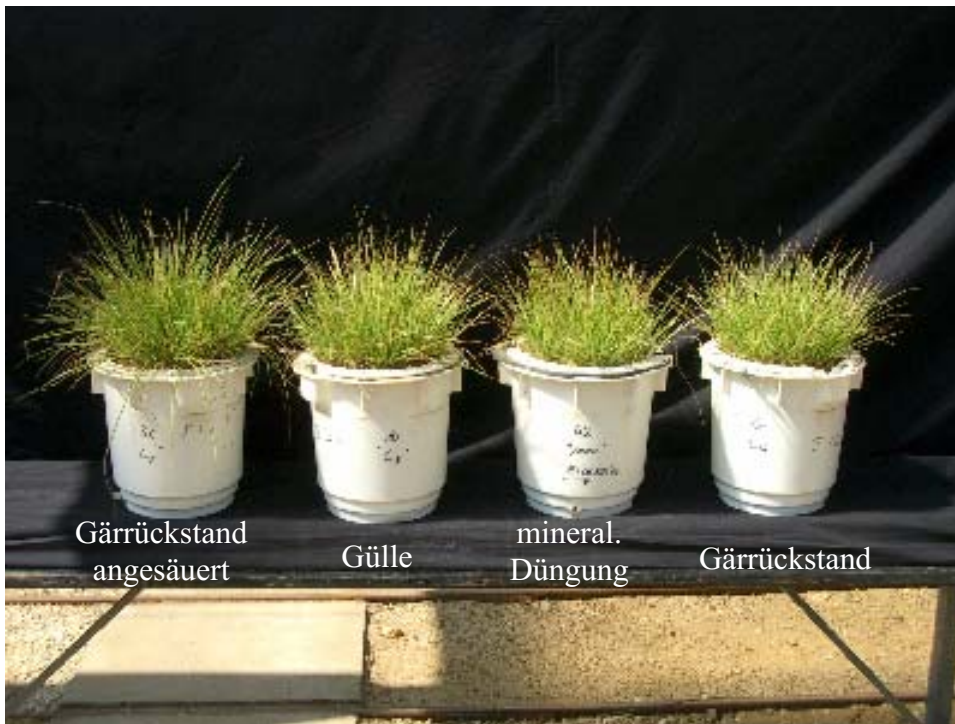


Abbildung 16: Weidelgras vor dem dritten Schnitt. Neben den beiden hier betrachteten Gärrückständen (angesäuert und unbehandelt) ist eine mit Gülle gedüngte Variante und eine mineralische Düngung dargestellt. Basis für die Düngung waren gleiche Mengen mineralischen Stickstoffes.

9 Ökonomische und ökologische Bewertung

Im Folgenden wird der potenzielle Einsatz der Versauerung ökonomisch bewertet. Dabei sei erwähnt, dass die Ansäuerung mit Reststoffen zu nicht kontrollierbaren Fermentations- und Geruchsbildungsvorgängen in der Gülle führt. Deshalb ist der Einsatz von organischen Reststoffen zur Emissionsreduktion während der Lagerung unrealistisch. Die Versauerung kurz vor Ausbringung erscheint dann realistisch, wenn das Güllelager bereits eine Abdeckung aufweist, so dass während der Fermentation kurz vor der Ausbringung keine Geruchsemissionen stattfinden und wenn die Gülle mit Schleppschlauch oder Injektionsgerät appliziert wird, um Geruchsemissionen nach der Ausbringung zu minimieren.

9.1 Material und Methoden

Zu Kalkulation werden folgende Annahmen getroffen:

Szenario 1:

- Der Landwirt rechnet den mineralischen Stickstoff in der Gülle/Gärrückstand derzeit nach folgender Formel (laut Düngeverordnung (BML, 1996)) an: Er rechnet mit 20% N-Verlust während der Lagerung und 20% N-Verlust während der Ausbringung. Da nur mineralischer Stickstoff während der Lagerung verloren geht, geht der Stickstoff in Form von $\text{NH}_3\text{-N}$ verloren.
- In der Gülle beträgt der Anteil von mineralischen und organischen Stickstoff 1:1. In einer Rindergülle sind 5 kg N_{tot} und 2,5 kg $\text{NH}_4\text{-N}$.
- Die Kosten für mineralischen Stickstoff betragen 0,5 €/kg N.
- Durch die Versauerung reduzieren sich die N-Verluste von 40% auf 10%.
- Die Versauerung wird mit Rohzucker durchgeführt (339 €/t, Weltmarktpreis). Für eine Versauerung während der Lagerung sind 0,4 mol Saccharose l^{-1} notwendig.
- Für eine kurzfristige Ausbringung sind 0,05 mol Saccharose l^{-1} notwendig.
- Die Arbeitszeit für die Zudosierung beträgt 0,5 Tage für 1 Person, um die Zuckermenge für die Lagerung zuzudosieren. Für die Zudosierung des Zuckers zur Ausbringung werden nur 0,25 Tage benötigt (der Zucker wird in Big Bags angeliefert, Stundensatz: 20 €/h).

Szenario 2:

- Man kann die Versauerung auch dazu nutzen, die Treibhausgasemissionen, hier von CH_4 und N_2O , zu reduzieren. Die Kosten, die aufgewendet werden müssen, um eine t CO_2 zu reduzieren, sind sog. Vermeidungskosten und werden in diesem Szenario berücksichtigt. Es werden folgende Annahmen getroffen:
- Zusätzlich zu Szenario 1 werden die CH_4 Emissionen und indirekten N_2O -Emissionen berücksichtigt. CH_4 ist ein Treibhausgas und 21 mal so wirksam als CO_2 (IPCC, 1996).
- Während der Lagerung werden 150 g $\text{CH}_4 \text{ m}^{-3}$ innerhalb von 100 Tagen freigesetzt (Clemens et al. 2004).
- Weiterhin wird angenommen, dass aus 1% des emittierten NH_3 nach der Immission N_2O gebildet wird. N_2O ist ebenfalls ein Treibhausgas und ist 310

mal so wirksam als CO₂ (IPCC, 1996). Diese Emissionen werden durch die Ansäuerung reduziert (Wulf et al. 2001).

- Die Produktion von Mineraldünger setzt je kg N 7,8 kg CO₂ frei. D.h. je kg NH₃, das nicht emittiert wird, werden 7,8 kg CO₂ eingespart (Patyk und Reinhardt, 1997).

9.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Kosten zur Ansäuerung übersteigen sowohl bei der Ansäuerung zur Lagerung als auch für die Ausbringung die Einsparungsmöglichkeiten (Tabelle 9). Die Variante „Lagerung“ ist mehr als 28, die Variante „Ausbringung“ mehr als sieben Mal so teuer als der fiskalische Nutzen. Ein organischer Reststoff, der die gleiche Wirkung wie Zucker aufweist, dürfte maximale Kosten von 34 € t⁻¹ aufweisen, um eine Ansäuerung zur Ausbringung kostenneutral zu realisieren. Die versauernde Wirkung von organischen Reststoffen ist jedoch geringer als Zucker. Deshalb erscheinen Kosten von etwa 17 € t⁻¹ organischer Reststoff als realistisch.

Die Vermeidungskosten je kg NH₃ betragen für die Lagerung 14 € kg NH₃⁻¹ bzw. 3,6 € kg NH₃⁻¹ bei der Ausbringung und liegen damit deutlich über anderen Vermeidungskosten anderer Technologien, wie zum Beispiel der Einsatz von Injektionstechniken (Anger et al. 2003).

Tabelle 9: Szenario 1; notwendige Zuckermengen, Kosten der Ansäuerung sowie das Einparpotenzial.

	Zuckerdosis	Kosten	N-Ausgasung ohne Ansäuerung	N-Augasung mit Ansäuerung	potenzielle Einsparung
	kg m ⁻³	€ m ⁻³	kg m ⁻³	kg m ⁻³	€ m ⁻³
Lagerung + Ausbringung	72	24,7	2	0,25	0,88
Ausbringung	9	3,2	1	0,125	0,44

Durch die Ansäuerung können die CO₂-Emissionen um 9,54 kg CO₂ m⁻³ bzw. 22,2 kg CO₂ m⁻³ reduziert werden (Tabelle 10). Die vermeidungskosten je Tonne CO₂ liegen bei 288 bzw. 1071 €/t CO₂ und damit deutlich höher als andere CO₂-Vermeidungsstrategien.

Tabelle 10: Szenario 2, Reduktion der Treibhausgasemissionen sowie Vermeidungskosten je Tonne CO₂.

	CH ₄ -Reduktion	vermiedene N ₂ O-Emissionen	reduzierte Düngerproduktion	Summe eingesparte CO ₂ - Emissionen	Vermeidungs- kosten
	kg CO ₂ -eq m ⁻³	kg CO ₂ -eq m ⁻³	kg CO ₂ -eq m ⁻³	kg CO ₂ -eq m ⁻³	€ t CO ₂ ⁻¹
Lagerung + Ausbringung	3,15	5,4	13,7	22,2	1071
Ausbringung	0	2,7	6,83	9,54	288

Falls zur Ansäuerung Produkte, die verwertet werden müssen, genutzt werden können, stellt sich die Situation anders dar. So gibt es Abfallchargen von reinsten organischen Säuren, die zur Versauerung verwendet werden können. Im Gegensatz zu organischen Reststoffen, findet hier keine unkontrollierbare Fermentation sondern eine sofortige Versauerung des Substrates statt. In unserem Falle wurde reinste Zitronensäure verwendet, die dem Landwirt einen Erlös je Tonne zu verwertendes Material einbrachte. In einem solchen Falle ist eine Ansäuerung finanziell darstellbar, bzw. der Landwirt erwirtschaftet einen finanziellen Gewinn.

Es sei nochmals betont, dass bei offenen Lagern von einer Langzeitversauerung abzuraten ist, da sich der Geruch des Substrates verändert.

10 Schlussfolgerungen

Die Gülleversauerung mit organischen Reststoffen ist technisch möglich. Sie reduziert NH₃- und Klimagasemissionen, wenn darauf geachtet wird, dass der pH-Wert rasch abgesenkt wird. Geschieht dies nicht, z.B. durch Zugabe einer zu geringen Menge an organischen Stoffen, ist die Absenkung nicht von Dauer und es kann es zu einer unerwünschten Erhöhung der CH₄-Emissionen kommen.

Der Fermentationsprozesse ist schlecht zu kontrollieren, und es können hohe und unangenehme Geruchsemissionen entstehen. Deshalb ist die Gülleversauerung mit organischen Reststoffen nur für abgedeckte Lager und kurz vor Ausbringung zu empfehlen. Das Substrat sollte dann oberflächennah ausgebracht werden, um Geruchsemissionen zu vermeiden.

Insbesondere zur Verwertung von organischen Säuren, z.B. aus der Lebensmittelindustrie, ist das Verfahren aus ökonomischer Sicht des Landwirtes rentabel.

Sollen organische Reststoffe eingesetzt werden, so ist dies aus der Sicht des Landwirtes nur dann finanziell darstellbar, wenn der Stoff weniger als 34€ t^{-1} kostet (unter der Annahme, dass der Reststoff eine ähnlich versauernde Wirkung wie Zucker hat).

Dabei sind die Vermeidungskosten für Treibhausgas- und NH_3 -Emissionen nicht berücksichtigt. Diese betragen für Treibhausgasemissionen 1071€ t CO_2^{-1} für die Lagerung und Ausbringung und 288€ t CO_2^{-1} für die Ausbringung. Die NH_3 -Vermeidungskosten betragen 14€ kg NH_3^{-1} für Lagerung und Ausbringung und $3,6\text{€ kg NH}_3^{-1}$ für die Ausbringung.

11 Literatur

- Anger M., Berg W., Clemens J. Berns C. et al. 2003: Ammoniak in der Landwirtschaft mindern, Hsg. aid, Nr. 1454, Bonn.
- Austermann-Haun U. 1997. Stärkefabriken, ATV-Seminar Abwasserbehandlung in der Ernährungs- und Getränkeindustrie, Bad Honnef.
- Berg, W., G. Hörnig, und M. Türk. 1998. Güllebehandlung mit Milchsäure. Landtechnik, 53. Jahrgang:378-379.
- Buchwald I und Teuteberg I 2002. Geruchsmessung mittels Olfaktometrie, Projektarbeit am Institut für Siedlungswasserwirtschaft, Hannover.
- Bussnik, D.W., J.F.M. Huijsmans, und J.J.M.H. Ketelaars. 1994. Ammonia volatilization from nitric-acid treated cattle slurry surface applied to grassland. Neth. J. Agric. Sci. 42:293-309.
- BML 1996. Verordnung über die Grundsätze der guten fachlichen Praxis beim Düngen (Düngeverordnung) vom 26.01.1996, Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten
- Clemens J., Trimborn M., Weiland P., und B. Amon 2004. Mitigation of Greenhouse Gas Emissions by Anaerobic Digestion of Cattle Slurry. Journal of Agricultural accepted
- Eurich-Menden, B., H.-R. Wegener, und S. Hackenberg. 1997. Organische Reststoffmengen-, Nährstoff- und Schwermetallaufkommen in der Bundesrepublik Deutschland. Agribiol. Res. 50:45-53.
- Eurich-Menden, B., H. Döhler, U. Dämmgen 2002. So verringern Sie Emissionen DLG Mitteilungen 5: 18-23.
- Hengnirun S., Barrington S., Prasher S.O., Lyew D. (1999): Development and verification of a model simulating ammonia volatilization from soil and manure. J. Environ. Qual. 28: 108-144.
- Horlacher D., Marschner H. (1990): Schätzrahmen zur Beurteilung von Ammoniakverlusten nach Ausbringung von Rinderflüssigmist. Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd. 153: 107-115.

- Husted, S., L.S. Jensen, und S.S. Jorgensen. 1991. Reducing ammonia loss from cattle slurry by the use of acidifying additives: the role of the buffer system. *J Sci Food Agric.* 57:335-349.
- Hutchinson G.L., Mosier A.R. (1981): Improved soil cover method for field measurement of nitrous oxide fluxes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45: 311-316.
- IPCC (1996) Revised 1996 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. J.T. Houghton, Meirra Filho L.G., Lim B. et al. (eds) UK, Meteorological office.
- Jördening H.J. 1997. Abwasserreinigung in Zuckerfabriken, ATV-Seminar Abwasserbehandlung in der Ernährungs- und Getränkeindustrie.
- KTBL 2000. Datenbank Organische/Mineralische Abfälle und Wirtschaftsdünger
- MUNLV (2003). Plan des Landes Nordrhein-Westfalen zur Entwicklung des ländlichen Raumes. Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf
- Patyk A. und Reinhardt G.A. (1997). Düngemittel- Energie- und Stoffstrombilanzen. Vieweg.
- Rulkens, W.H., A. Klapwijk, und H.C. Willers. 1998. Recovery of valuable nitrogen compounds from agricultural liquid wastes: potential possibilities, bottlenecks and future technological challenges. *Environ. Pollut.* 102:727-735.
- Sommer S.G., Jacobsen O.H. (1999): Infiltration of slurry liquid and volatilization of ammonia from surface applied pig slurry as affected by soil water content. *J. Agric. Sci. (Cambridge)* 132: 297-303.
- Vandré, R., und J. Clemens. 1997. Studies on the relationship between slurry pH, volatilization processes and the influence of acidifying additives. *Nutrient Cycling in Agroecosystems.* 47:157-165.
- Vandré R., Clemens J., Goldbach H. und Kaupenjohann M. (1997): NH₃ und N₂O emissions after landspreading of slurry as influenced by application technique and dry matter reduction. I. NH₃ emissions. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 160: 303-307.
- Vandré R., Kaupenjohann M. (1998): In situ measurement of ammonia emissions from organic fertilizers in plot experiments. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62: 467-473.
- Weslien P., Klemedtsson L., Svenson L., Galle B., Kasimir-Klemedtsson A., Gustafsson A. (1998): Nitrogen losses following application of pig slurry to arable land. *Soil Use Manage.* 14: 200-208.
- Wulf S., Maeting M., Bergmann S. und Clemens J. (2001): Simultaneous measurement of NH₃, N₂O and CH₄ to assess efficiency of trace gas emission abatement after slurry application. *Phyton (Austria)* 41, pp 131-142