

Ergebnisbericht zur Gülleuntersuchung des Additives: „Eminex“

(Kalkstickstoff-Granulat-Calciumcyanamid/Aufbereitungshilfsmittel für Gülle und Biogasgärreste zur Methanreduktion)

DI Andreas Zentner, DI Alfred Pöllinger,
HBLFA Raumberg-Gumpenstein
Stephan Winkler, AlzChem Group AG, Trostberg

raumberg-gumpenstein.at

Ergebnisbericht zur Gülleuntersuchung des Additives:

„Eminex“ (Kalkstickstoff-Granulat -Calciumcyanamid/Aufbereitungshilfsmittel für Gülle und Biogasgärreste zur Methanreduktion)

Versuchsgülle

Grundlage ist die Gülle eines Milchviehbetriebes mit einzelnen Masteinheiten in der Nähe des Versuchsstandortes. Die Fütterung, Haltung und das Güllemaangement entsprechen der eines durchschnittlichen Betriebes (7.505 kg Milch) und es werden keine Hilfsstoffe in der Fütterung oder für die Gülleaufbereitung eingesetzt. Dieser flüssige Wirtschaftsdünger wird für verschiedene Versuchsansätze an der HBLFA Raumberg-Gumpenstein herangezogen. Für nähere Details zum Betrieb liegt eine genaue Beschreibung vor.

Gülleanalysen

Die Rohgülle wurde im Labor der HBLFA Raumberg-Gumpenstein auf deren Inhaltsstoffe untersucht. In der Tabelle 1 sind die Analyseergebnisse (Februar 2021) ersichtlich. Die Werte entsprechen einer durchschnittlichen Rindergülle eines Milchviehbetriebes. Wichtig für die Emissionsuntersuchungen ist ein entsprechend hoher Wert an Ammoniumstickstoff-NH₄, um eine mögliche emissionsmindernde Wirkung gut darstellen zu können. Mit 2,12 g/kg NH₄-Stickstoff ist dies auf jeden Fall gegeben.

Tabelle 1: Gülleanalyse der Rohgülle im Februar 2021 (Praxisbetrieb) in doppelter Ausführung_ RG=Rohgülle_Angaben in g/kg (HBLFA Raumberg-Gumpenstein, 2021)

Gülleart	TM	Asche	Ca	Mg	K	P	Nges.	NH ₄ -N	pH-Wert	S in TM
RG_Analyse 1	74,47	15,96	1,20	0,75	3,55	0,68	3,75	2,13	7,35	5,88
RG_Analyse 2	74,42	15,88	1,19	0,75	3,51	0,64	3,74	2,11	7,33	5,90

Der TM-Gehalt entspricht mit 7,5 % einer typischen Rindergülle und weist nur auf eine geringfügige Wasserverdünnung hin. Die sonstigen Werte entsprechen der Praxis wie in der Tabelle 1 ersichtlich ist.

Gülleadditiv: Eminex®(Angaben laut Hersteller)

Kalkstickstoff wird durch die Fa. AlzChem Trostberg GmbH in granulierter Form unter den Handelsnamen Perlka® vertrieben und findet ausschließlich als Düngemittel Anwendung.

Die granulierten Kalkstickstoffform für die Gülleanwendung hingegen wird ab Herbst 2021 durch AlzChem unter den Handelsnamen Eminex® vermarktet. Bei Eminex® handelt es sich um Kalkstickstoff in granulierter Form mit analogem Calciumcyanamid-Gehalt wie Perlka®, jedoch niedrigerem Gehalt an Gesamt-Stickstoff und nahezu keinem Nitrat-Stickstoff.

Bei der in diesen Versuchen eingesetzten Kalkstickstoff-Qualität handelte es sich um Eminex®, welches in der Pilotierung aus dem Produktentwicklungsprozess bei AlzChem hergestellt wurde und qualitativ dem finalen Produkt Eminex® entspricht. In der nachfolgenden Versuchsauswertung wird daher u.a. von Eminex® berichtet.

Produktspezifikationen:

- Produktbezeichnung: Kalkstickstoff - Eminex®
- Inhaltstoffe: Nges.: 18 %
Calciumcyanamid: min. 40 %
- Menge/m³: 1 bis 3 kg/m³
- Preis/kg: 1,20 bis 1,50 €/kg

Anwendungsbeschreibung (Angaben laut Hersteller)

Die Aufwandmenge bezieht sich auf die zum Anwendungszeitpunkt in der Grube befindliche Güllemenge. Ab einer Mindestlagerdauer von 6 Wochen ist die Zugabe von 1-3 kg/m³ (bis 3 Monate Lagerdauer- 1 kg/m³; bis 9 Monate Lagerdauer- 3 kg/m³) möglich. Die Gesamtkonzentration darf dabei nicht mehr als 3 kg/m³ betragen. Das Produkt wird dabei langsam während des Rührens in die Grube entleert (siehe Abbildung 1).

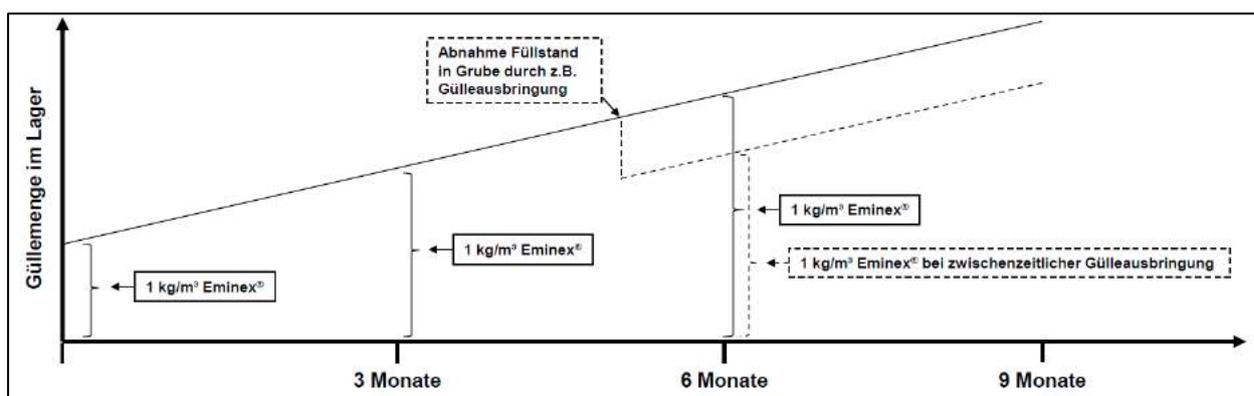


Abb 1: Einsatzzeitpunkt und Einsatzmenge von EMINEX während der Güllelagerung (>6 Wochen)

Versuchsaufbau

Der Versuch wurde laut Güllemitteluntersuchungsprotokoll_2020 der HBLFA Raumberg-Gumpenstein (in Anlehnung an die VERA-Protokolle) durchgeführt. Die Datenerhebung dauerte drei Monate, wobei die Geruchserhebungen mittels Olfaktometrie wöchentlich (immer Mittwochs) durchgeführt wurde.

Untersucht wurden die Auswirkungen auf Emissionen von Rindergülle in der Lagerphase durch Zugabe von „Eminex®“.

Versuchsparameter und -einstellungen:

- Lagerzeitraum: 16. Februar bis 17. Mai 2021 (3 Monate)
- Lagertemperatur: 15 °C
- Güllemenge je Versuchsbehälter: 180 kg
- Versuchsvariationen:
 - 4 Behälter ohne Zuschlagstoff (unbehandelt)
 - 4 Behälter mit 3 kg/m³ Eminex® (behandelt)
 - 1 Behälter ohne Gülle (Kontrolle)
- Strömungsgeschwindigkeit der belüfteten Behälter:
 - 0,5 – 1 m/s über Flüssigkeitsoberfläche
 - 2,5 m/s in Beruhigungszone
 - Entspricht einer Luftmenge: 17,64 m³/h = 21,61 kg/h (ρ Luft (15°C) = 1,225 kg/m³)
- Bewegung der Gülle: 2 x täglich für 15 min rühren (6:00 Uhr und 18:00 Uhr)

Erhobene Daten:

- Ammoniak_NH₃ (ppm)
- Methan_CH₄ (ppm)
- Lachgas_N₂O (ppm)
- Schwefelwasserstoff_H₂S (ppm)
- Kohlendioxid_CO₂ (ppm)
- pH-Wert
- Gülletemperatur (°C)
- Lufttemperatur (°C) in der Beruhigungszone
- Luftfeuchtigkeit (%) in der Beruhigungszone
- Luftgeschwindigkeit (m/s) in der Beruhigungszone

Die 8 Versuchsbehälter zu je 180 l Fassungsvermögen wurden am 16.02.2021 um 14:00 Uhr mit Rohgülle (siehe Punkt „Versuchsgülle“ und „Gülleanalysen“) befüllt. Anschließend wurde das Gülleadditiv in 4 Behälter zu je 0,54 kg/180 l langsam eingerührt. Nach dem Rührvorgang (15 Minuten für die Menge von 180 l) starteten die Aufzeichnungen. Das Versuchsdesign bestand somit aus 4 Behältern mit Rohgülle und 4 Behältern mit Rohgülle + Zuschlagstoff, die zeitgleich bemessen wurden. Die gesamte Datenaufzeichnung lief ca. 90 Tage (24h Aufzeichnung).

Nach Ablauf der Messperiode wurden Gülleproben der „Rohgülle“ und der „Gülle + Eminex“ gezogen und im Analyselabor der HBLFA Raumberg-Gumpenstein analysiert. Weiters wurden Proben der beiden Varianten auf deren Fettsäuremuster untersucht - diese Untersuchung wurde in einem externen Labor (Fa. Econec) durchgeführt.

Ergebnisse

Gülleanalysen:

Analysen der HBLFA Raumberg-Gumpenstein:

Zu Beginn der Messperiode wurde eine Probe der verwendeten Gülle analysiert. Des weiteren wurde am Ende der Messperiode eine Probe der Variante „Rohgülle“ und der Variante „Rohgülle + Eminex“ gezogen. Die Auswertung dieser Analyse ist in Tabelle 1 abzulesen.

Tabelle 1: Gülleanalyse der HBLFA Raumberg-Gumpenstein, Abteilung Analytik. RG=Rohgülle, Angaben in g/kg FM

		Parameter								
Probe	Gülle-behandlung	TM Trocken-masse	pH-Wert	gesamt-Stickstoff	Ammonium-Stickstoff	Ca	Mg	K	P	S in TM
RG_Beginn	unbehandelt	74,45	7,34	3,75	2,12	1,2	0,75	3,53	0,66	5,89
RG_Ende	unbehandelt	83,99	7,36	3,59	1,82	1,43	0,93	4,21	0,83	5,85
RG_Ende	behandelt	99,97	7,28	4,74	2,39	3,13	1,08	4,46	0,93	5,76

Tabelle 1 zeigt die Gülleanalysen der Rohgülle (frisch aus Güllelager) vor Messbeginn und nach drei Monaten Messdauer beider Varianten. Bei Messende zeigen die Parameter Mg, K, P einen höheren Wert als zu Messbeginn. Dies ist durch die Volumenreduktion in den einzelnen Behältern über die Messperiode hinweg zu erklären - dadurch haben sich die Konzentrationen einzelner Inhaltsstoffe leicht erhöht. Der höhere Calcium-Gehalt der behandelten Gülle resultiert insbesondere aus dem Eintrag von Eminex, welches einen Ca-Anteil von etwa 34 % aufweist. Auffällig ist der etwas erhöhte pH-Wert zu Messbeginn, welcher einen Einfluss auf die Ammoniakfreisetzung hat, jedoch für alle Behälter gleich einzustufen und somit zu vernachlässigen ist. Auffällig ist der etwas reduzierte pH-Wert der behandelten Gülle mit Eminex, was zu einer Reduzierung der Ammoniakfreisetzung führte. Dieses Ergebnis wird unter Punkt Ergebnisse näher erläutert.

Die hohen Gesamtstickstoffgehalte und Ammoniumstickstoffgehalte am Ende der Messperiode werden im nachstehenden Punkt „Analysen der AlzChem Trostberg GmbH“ näher erläutert, da auch deren Analysen ähnliche Werte ergaben.

Analysen der AlzChem Trostberg GmbH:

Die nachfolgenden Analysen wurden durch die Abteilung Analytik sowie der Abteilung Verfahrensentwicklung der AlzChem Trostberg GmbH bestimmt. Die analysierten Proben (Tabelle 2) stammen aus den einzelnen Behältern der Gülleuntersuchungsanlage in Gumpenstein. Diese wurden beim Messabschluss (ca. 90 Tage) gezogen und gekühlt nach Trostberg versandt.

Tabelle 2: Gülleanalyse der AlzChem Trostberg GmbH

Probe aus Behälter-Nr.	Gülle-behandlung	Parameter					
		TS Trocken-substanz	pH-Wert	gesamt-Stickstoff	Ammonium-Stickstoff	Cyan-amid	DCD
	[behandelt/unbehandelt]	[% FM]	[-]	[% OS]	[% OS]	[mg/kg OS]*	[mg/kg OS]
1	unbehandelt	8,13	7,30	0,36	0,20	-/-	-/-
2	unbehandelt	9,26	7,37	0,38	0,19	-/-	-/-
3	unbehandelt	8,93	7,33	0,39	0,16	-/-	-/-
4	unbehandelt	8,80	7,31	0,38	0,20	-/-	-/-
Ø	unbehandelt	8,78	7,33	0,38	0,19	-/-	-/-
5	behandelt	9,40	7,08	0,46	0,24	<30	97
6	behandelt	9,15	7,29	0,44	0,25	<30	94
7	behandelt	9,86	7,18	0,44	0,22	<30	100
8	behandelt	9,61	7,22	0,45	0,21	<30	91
Ø	behandelt	9,51	7,19	0,45	0,23	<30	96

* Cyanamid-Bestimmung erfolgte mittels Ionenchromatographie, Bestimmungsgrenze in Rindergülle liegt bei 30 mg/kg

Ableitungen/Folgerungen aus den Analyseergebnissen zu den Inhaltsstoffen:

Der TM-Gehalt ist stimmig mit den Ergebnissen von Econec und wird unter „Fettsäurenanalyse“ näher erläutert. Die mit Eminex® behandelten Güllevarianten weisen einen um 0,14 niedrigeren pH-Wert aus als die unbehandelten Varianten. Dies resultiert aus dem höheren Anteil an Fettsäuren, welche durch ihre pK_s-Werte den pH-Wert trotz eines höheren basisch wirkenden Ammonium-Gehaltes in der Gesamt-Stoffmatrix reduzieren.

Die Erhöhung des gesamt-Stickstoffgehaltes entspricht der zugegebenen Menge über Eminex® ($3 \text{ kg/m}^3 \times 18,5 \% \text{ N}_{\text{gesamt}} = 0,56 \text{ kg N}_{\text{gesamt}}/\text{m}^3 \text{ Gülle}$). Bei der Applikation der behandelten Gülle ist darauf zu achten, dass bei analoger Stickstoffgabe entsprechend mehr Fläche für die Ausbringung benötigt wird. Jedoch lässt sich dadurch ein Einsatz weiterer Mineraldünger reduzieren.

Durch den höheren Ammoniumgehalt steigt auch das Potential an Ammoniakfreisetzung z.B. bei der Gülleapplikation. Emissionsarme Ausbringtechniken sind daher zu empfehlen. Entgegen wirkt der mit laufender Lagerzeit resultierende tiefere pH-Wert, welcher das Gleichgewicht $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3$ in der Gülle mehr in Richtung Ammonium verlagert.

Das aus Eminex® freigesetzte Cyanamid wird während der 3monatigen Lagerzeit abgebaut, was sich auch im DCD-Gehalt sowie in den gestiegenen Ammonium-Gehalten widerspiegelt. Ein Potential an Rest-Cyanamid dürfte daher bei der Ausbringung der gelagerten Gülle nicht mehr gegeben sein.

DCD (Dicyandiamid) ist das Reaktionsprodukt aus zwei Molekülen Cyanamid und bildet sich während der Güllelagerung. DCD ist ein vielfach beschriebener Nitrifikationshemmer und wirkt stabilisierend auf den NH_4 -Stickstoff nach der Gülleapplikation. Die enthaltene DCD-Menge ist mit 96 mg/kg Gülle jedoch gering, bei einer Gülleapplikation von z.B. $20 \text{ m}^3/\text{ha}$ ergäbe das $1,9 \text{ kg/ha}$ DCD. Die stabilisierende Wirkung der mit Eminex® behandelten Gülle konnte in einigen Exaktversuchen bei der Saaten-Union in Moosburg (DE) in Körnermais bestätigt werden, zusätzliche Exaktversuche in weiteren Kulturen sind am Laufen.

Fettsäureanalysen:

Die nachfolgenden Analysen wurden durch die Fa. Econec bestimmt.

Tabelle 3: Fettsäureanalyse Fa. Econec

Probe Nr.	Gülle-behandlung	Parameter											
		TS	FOS Fettsäuren (HAc)	TAC Puffer (CaCO ₃)	FOS/TAC	ES Essig-säure	PS Propion-säure	IBS Isobutter-säure	BS Butter-säure	IVS Isovaleria-n-säure	VS Valerian-säure	CS Capron-säure	GS (HAc) Gesamt-säure
	behandelt/ unbehandelt	[% FM]	[mg/L]	[mg/L]	[-]	[mg/kg OS]	[mg/kg OS]	[mg/kg OS]	[mg/kg OS]	[mg/kg OS]	[mg/kg OS]	[mg/kg OS]	[mg/kg OS]
1	unbehandelt	8,1	9.710	6.900	1,41	5.320	2.035	270	320	435	85	35	7.700
2	unbehandelt	9,0	10.110	7.170	1,41	5.420	2.080	280	360	455	85	35	7.875
3	unbehandelt	8,7	9.740	7.290	1,34	5.240	2.005	255	320	415	85	35	7.570
4	unbehandelt	9,1	10.180	7.240	1,41	5.540	2.095	260	375	425	85	35	7.990
∅	unbehandelt	8,7	9.935	7.150	1,39	5.380	2.054	266	344	433	85	35	7.784
5	behandelt	9,4	12.100	7.690	1,57	6.525	2.500	255	630	405	95	25	9.460
6	behandelt	9,3	12.340	7.980	1,55	6.585	2.485	260	625	415	100	20	9.515
7	behandelt	9,7	12.000	7.600	1,58	6.390	2.455	255	620	400	95	25	9.275
8	behandelt	9,7	11.190	8.470	1,32	6.000	2.095	225	545	360	85	20	8.495
∅	behandelt	9,5	11.908	7.935	1,51	6.375	2.384	249	605	395	94	23	9.186

Ableitungen/Folgerungen aus den Analyseergebnissen zum Fettsäurespektrum:

Die höheren TS-Gehalte der behandelten Varianten resultieren einerseits aus dem Zusatz von Eminex® (3 kg/m³), was einer Erhöhung von 0,3 % in der Gülle entspricht. Andererseits bleiben weiterhin 0,5 % Differenz von behandelten zu unbehandelten Varianten offen, was durch einen höheren Anteil an organischen Verbindungen, welche nicht als Methan oder CO₂ emittiert wurden, zu erklären ist. Hierbei wird angenommen, dass die Verdunstung von Wasser in allen Varianten wegen der konstanten Bedingungen analog war.

Weiterhin zeigen die mit Eminex® behandelten Rindergüllen einen höheren Anteil an organischen Säuren, insbesondere bei Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass durch den Zusatz von Eminex® zur Güllelagerung vorrangig die Methanogenese als letzte Stufe der mikrobiellen Umsetzung gehemmt wird und nicht die vorherigen Stufen Hydrolyse, Acidogenese und Acetogenese. Durch den Zusatz von Eminex® zur Güllelagerung kann also gezielt die Bildung des klimaschädlichen Gases Methan temporär unterbunden werden.

Jedoch wirkt sich ein höherer Anteil an geruchsintensiveren Fettsäuren wie insbesondere die Buttersäure olfaktorisch differenziert auf die Sensorik aus.

Emissionserhebung- Güllemitteluntersuchungsanlage_HBLFA R&G:

Die erhobenen Daten durch die Güllemitteluntersuchungsanlage der HBLFA Raumberg-Gumpenstein wurden mit dem statistischen Programm SPSS verarbeitet. Angeführt wird eine Übersicht der Varianten (BoxPlot), eine Untersuchung auf Unterschiede zwischen den Varianten (T-Test), Korrelationen zwischen Methan und anderen Einflussgrößen (Parameter) sowie einer Kovarianzanalyse (ANCOVA) verschiedener Parameter. Erkannte Unterschiede werden als Signifikant ($p < 0,05$) und höchst Signifikant ($p < 0,01$) eingestuft.

Zu erwähnen ist, dass wie unter Punkt „Versuchsaufbau“ genannt, neben Methan auch NH₃ (Ammoniak), N₂O (Lachgas) und H₂S (Schwefelwasserstoff) bemessen wurden. Die Ergebnisse der H₂S-Analyse waren derart gering, dass hier keine Auswertung durchgeführt wurde und somit auch kein negativer oder positiver Einfluss auf Mensch, Tier und Umwelt zu erwähnen ist.

Allgemeine statistische Kennzahlen:

Tabelle 4: Beschreibende Statistik zu den einzelnen Parametern (Gaswerte in ppm)

Deskriptive Statistik						
	N	Minimum	Maximum	Mittelwert	Std.-Abweichung	Varianz
NH3	16949	2,55	28,33	13,9278	3,96	15,67
CH4	16949	,14	254,22	7,7001	8,87	78,73
N2O	16949	,00	1,74	,6671	,15	,02
pH-Wert	16949	6,9	8,4	7,428	,33	,11

Aus den einzelnen Messdaten (> 70.000 je Parameter) wurden Stundenmittelwerte gebildet und anschließend mit knapp 17.000 Werten je Parameter weiter gerechnet. Wichtig dabei ist zu erwähnen, dass die Messungen in der Zeit der Rührintervalle miteinbezogen wurden. In Tabelle 4 können das Minimum und das Maximum sowie die Standardabweichung und die Varianz abgelesen werden. Auffällig ist die große Streuung vor allem bei Methan (78,73), welche aber durch die erhöhten Ausgasungen bei den Rührintervallen zu erklären ist. Die einzelnen Peaks verursachen den großen Unterschied zwischen Minimum 0,14 ppm und Maximum 254,22 ppm.

Emissionserhebung- METHAN (CH4):

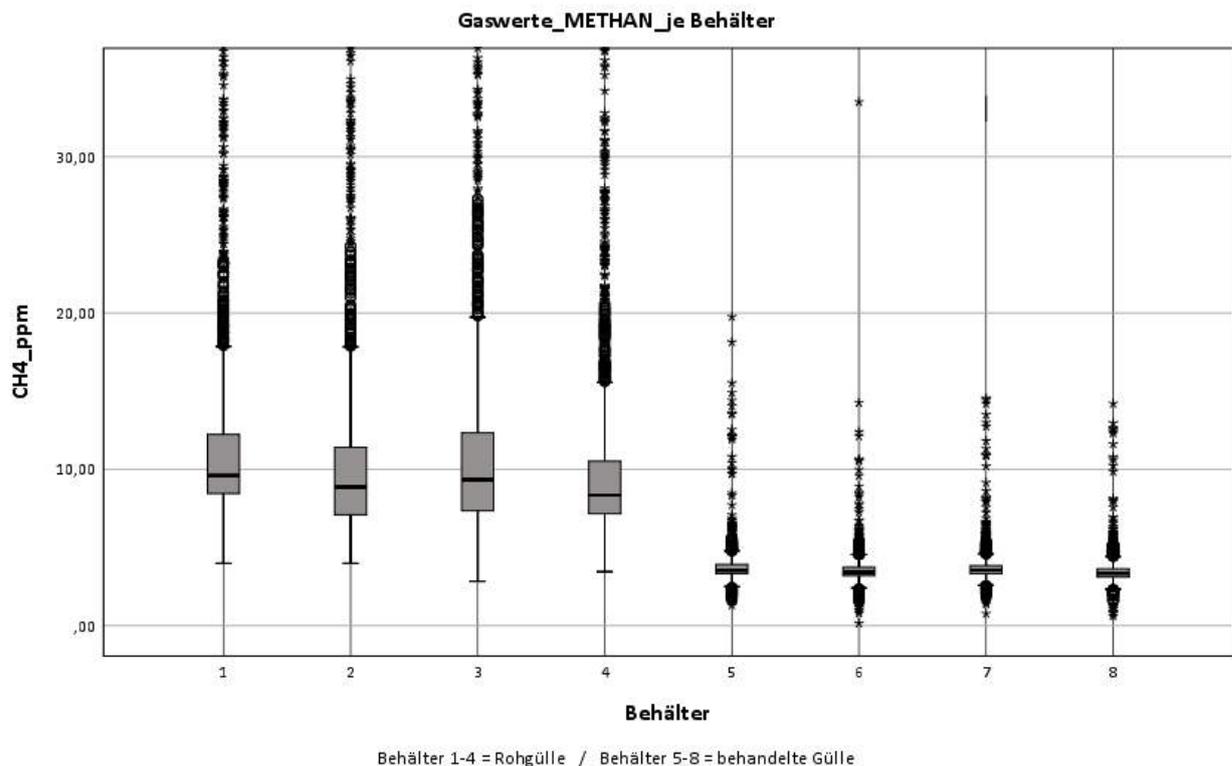


Abb. 2: Konzentrationen von Methan in der Abluft je Behälter in ppm über gesamte Messperiode- nicht Ausreißerbereinigt

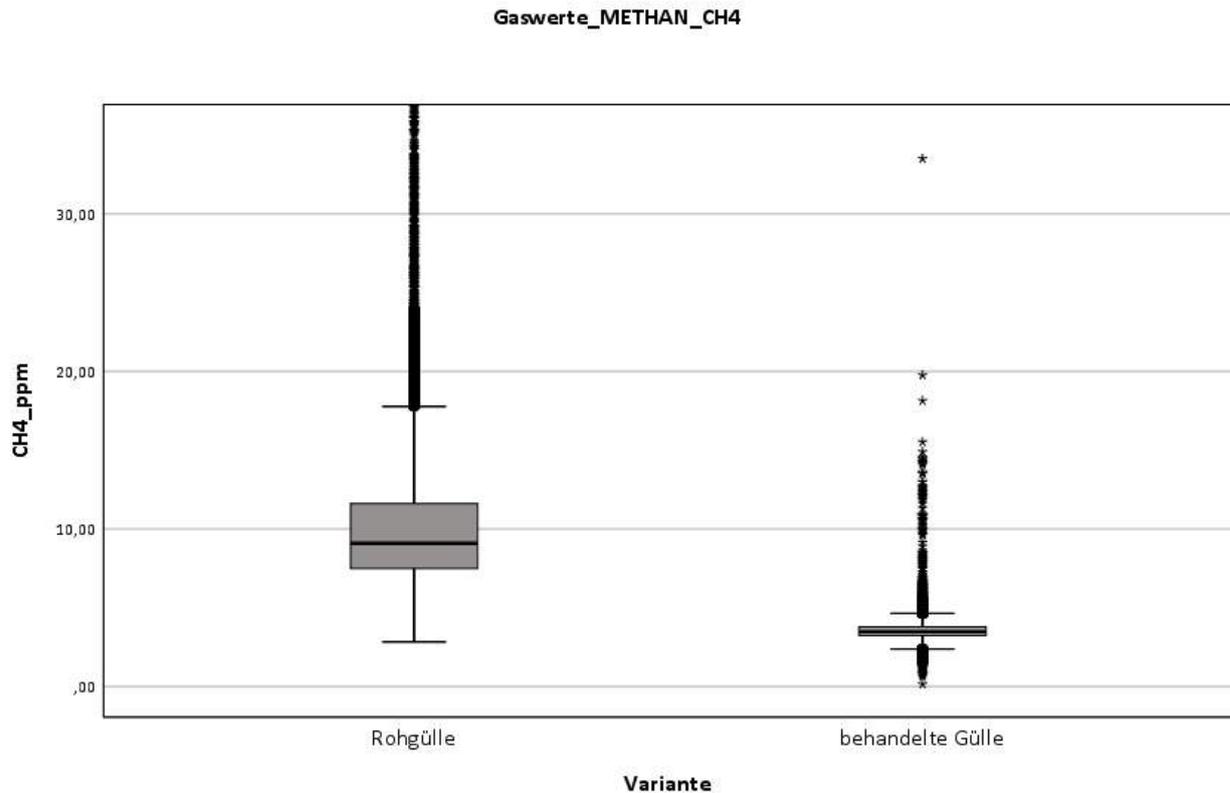


Abb. 3: Konzentrationen von Methan in der Abluft je Variante in ppm über gesamte Messperiode- nicht Ausreißerbereinigt

Mit einem Maximum von 254,22 ppm wurden die Abbildungen 2 und 3 auf 35 ppm gekürzt, um die Ergebnisse besser zu veranschaulichen. Um die maximalen Ausgasungen bei Rührintervallen zu erkennen, wurde auch keine Ausreißerbereinigung durchgeführt. Auffällig ist die deutlich niedrigere Methanbelastung, zu erkennen an der Y-Achse (CH₄_ppm) bei der mit Eminex behandelten Variante. Diese soll durch das Blocken der Methanogenese die Methanausgasung eindämmen. Dieser Effekt ist in Abbildung 1 und 2 an der behandelten Gülle deutlich sichtbar. Der Unterschied zwischen den beiden Varianten und auch zwischen den Behältern 1-4 und 5-8 kann in der Statistik als höchst signifikant ($p < 0,01$) untermauert werden. Diese Ergebnisse decken sich auch mit Voruntersuchungen von „Eminex“ am ATB- Leibnitz Institut für Agrartechnik und Bioökonomie (ATB Potsdam- Versuchsbericht zu Eminex, 2021).

Die Korrelationsanalyse ergab des weiteren, dass CH₄ positiv mit dem pH-Wert und der Gülletemperatur korreliert (höchst signifikant), womit diese einen Einfluss auf den Methanausstoß haben können.

Die anschließend durchgeführte Kovarianzanalyse ergab ein Bestimmtheitsmaß (R^2) von lediglich 0,238 → 23,8 % der Variabilität können durch das angewandte Modell erklärt werden. Man möchte hier einen möglichst hohen Wert erreichen, jedoch kommt dieser durchaus tiefe Wert deshalb zustande, weil die Daten aus dem Rührintervall (Peaks und Ausreißer) eine große Streuung verursachen (wie im Punkt „Allgemeine statistische Kennzahlen“ besprochen). Als Vergleich wurden die Kovarianzanalyse nochmals

mit bereinigten Daten berechnet (Rührintervalldaten entfernt und ausreißerbereinigt). Das Ergebnis verbesserte sich von 23,8 % auf 30,4 %.

Emissionserhebung- Ammoniak (NH₃):

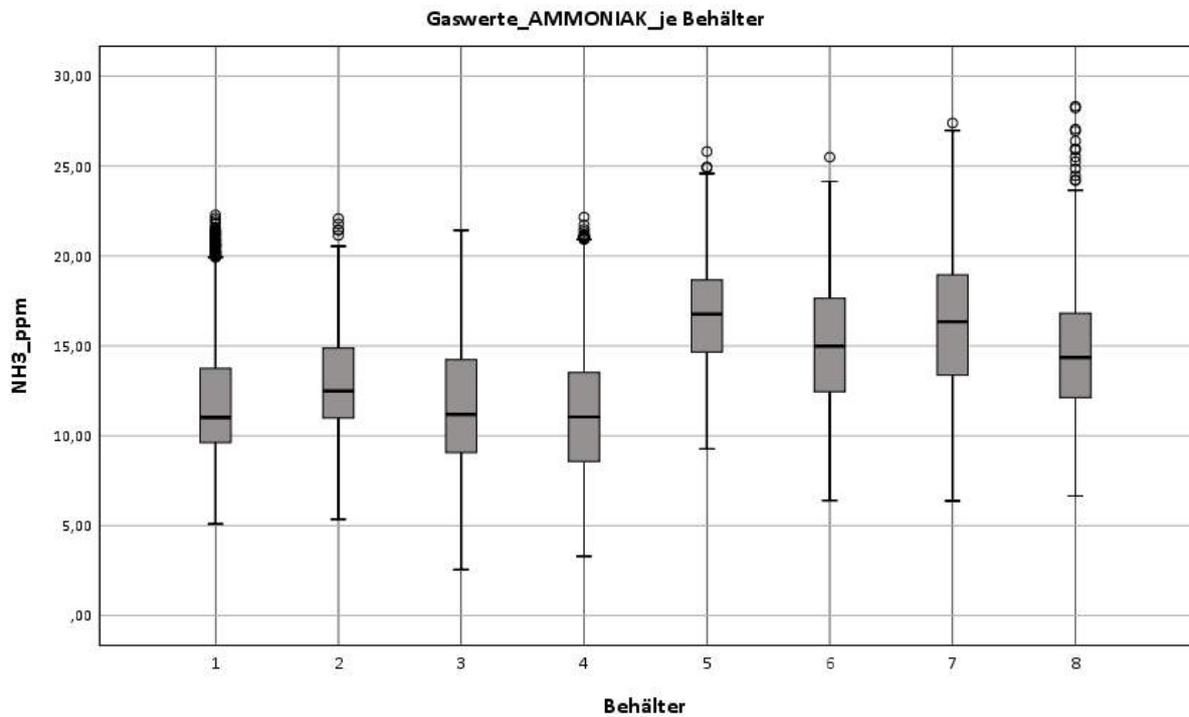


Abb. 4: Konzentration der Ammoniakemissionen je Behälter in ppm über gesamte Messperiode - nicht ausreißerbereinigt

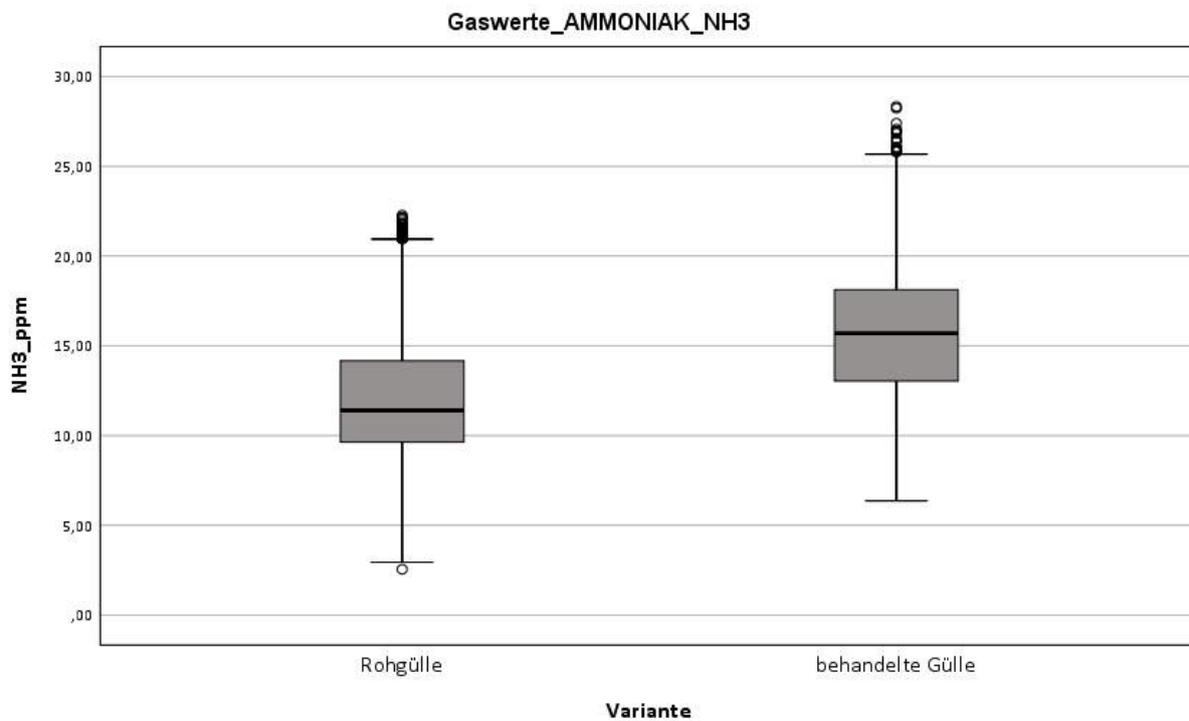


Abb. 5: Konzentration der Ammoniakemissionen je Variante in ppm über gesamte Messperiode- nicht ausreißerbereinigt

Abbildung 4 und 5 zeigen den Vergleich der Ammoniakfreisetzung zwischen der Rohgülle und der behandelten Gülle je Behälter und je Variante. Die emittierende Gasmenge entspricht der einer durchschnittlichen Rindergülle (8 – 18 ppm). Auffällig ist die höchst signifikante ($p < 0,01$) Ausgasung der behandelten Gülle. Dieses Ergebnis ist zunächst negativ zu betrachten, da durch den Einsatz von Gülle Zusatzstoffen in der Regel Ammoniakemissionen vermindert werden sollen. Der Ammoniakanstieg ist aber hier auf einen vorübergehenden pH-Anstieg in den ersten 2 – 3 Wochen nach Messbeginn zurückzuführen. Der pH-Wert der behandelten Gülle sank aber im weiteren Verlauf allmählich wieder auf das Niveau der unbehandelten Gülle ab, was auch zu einem entsprechenden Rückgang der Ammoniakemissionen aus der behandelten Gülle führte. Bei einer längeren Versuchsdauer, über die 90 Tage hinweg, hätten sich somit die Ammoniakverluste beider Varianten wieder angenähert.

Des Weiteren zeigen die Daten eine positive Korrelation des Ammoniaks mit dem pH-Wert und der Gülletemperatur, was sich auch durch bisherige Versuche und Literaturrecherchen bestätigt. Das Bestimmtheitsmaß liegt bei 0,33 → nur 33 % der Variabilität können durch das angewandte Modell erklärt werden, was wiederum durch die hohe Datenstreuung (enthaltene Rührintervalle und Ausreißer) erklärbar ist. Bei einer Analyse ohne Rührintervalle und Ausreißerbereinigt verbessert sich das Ergebnis von 33 % auf 42,9 %.

Emissionserhebung- Lachgas (N₂O):

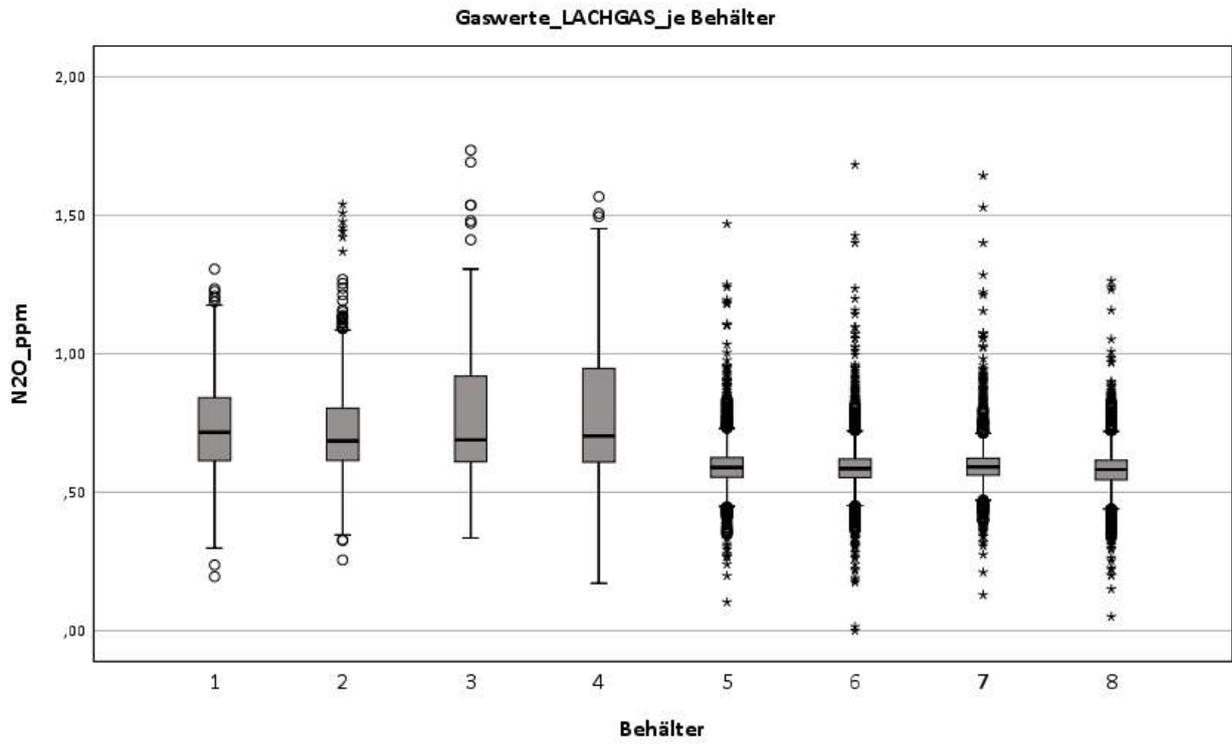


Abb. 6: Konzentration der Lachgasemissionen je Behälter in ppm über gesamte Messperiode- nicht ausreißerbereinigt

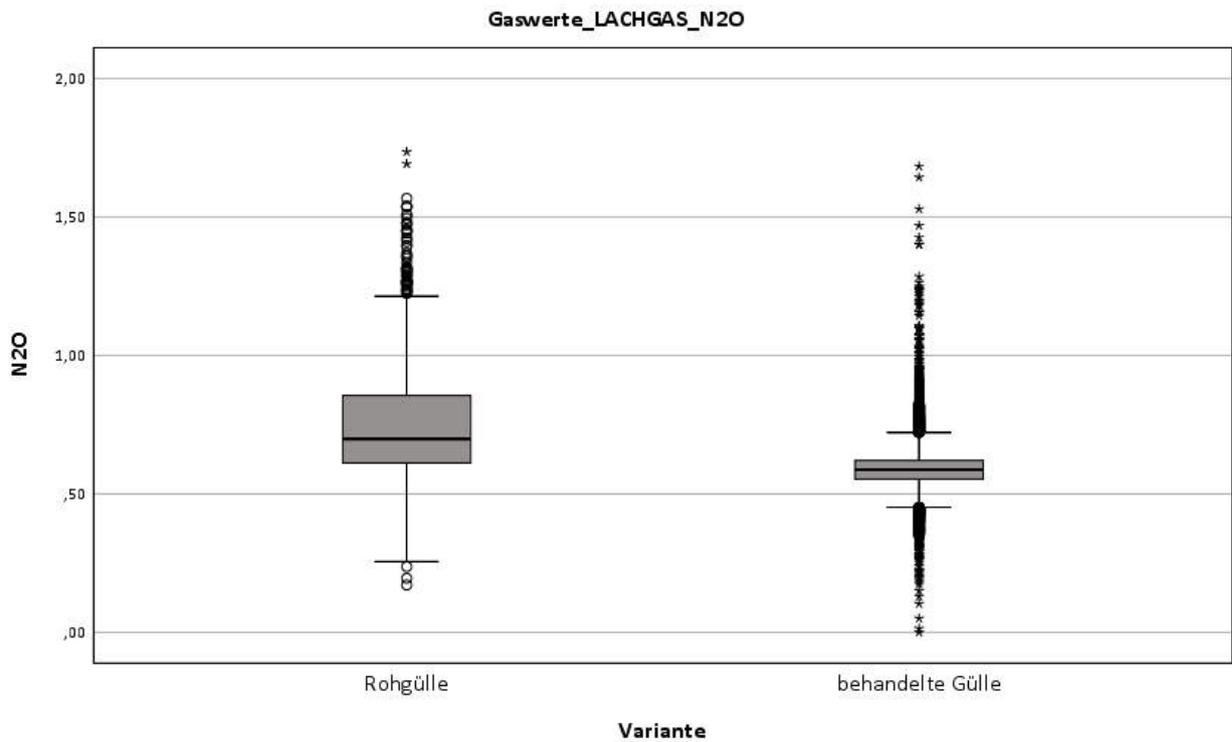


Abb. 7: Konzentration der Lachgasemissionen je Variante in ppm über gesamte Messperiode- nicht ausreißerbereinigt

Ein wichtiger Parameter ist auch die Analyse der Emissionen aus Lachgas. Dieses äußerst stark wirkende Treibhausgas (GWP-Faktor ca. 265) sollte jedenfalls bei Messungen zur Güllelagerung und bei der Ausbringung stets miterhoben werden. In dieser Untersuchung lagen die Werte (Abbildung 6 und 7) in einem durchaus geringem Bereich zwischen 0,5 und 1 ppm. Natürlich haben auch hier die Ausreißer und Rührintervalle für einen starke Streuung der Daten gesorgt. Die statistische Auswertung hat hier einen höchst signifikanten Unterschied ($p < 0,01$) zu gunsten der behandelten Variante mit Eminex gebracht. Wie auch Methan und Ammoniak korreliert auch Lachgas mit dem pH-Wert und der Gülletemperatur positiv. In der Varianzanalyse erhalten wir für N_2O ein Bestimmtheitsmaß (R^2) von 0,409 → also nur 40,9 % der Variabilität können durch das angewandte Modell erklärt werden. Auch diese Ergebnis ist durch die starke Streuung erklärbar. Nach der Datenbereinigung wie auch schon bei Methan und Ammoniak kommt ein R^2 von 50,1 % zu stande

Kumulierte Gasfreisetzung während der Lagerzeit:

Basis für die Berechnung sind die Messdaten aller Gasmessungen sowie eine Güllemenge von 180 kg und eine konstant durchströmte Luftmasse von 21,61 kg/h je Behälter.

Zur Berechnung der kumulierten Gasfreisetzung wurde der Zeitabstand zwischen zwei Messpunkten mit dem Messwert zu Beginn der Zeitperiode multipliziert, anschließend die Ergebnisse aller Zeitperioden aufaddiert. Dieser Vorgang wurde für alle Messparameter sowie für alle Behälter durchgeführt.

Tabelle 5: Kumulierte Gasfreisetzung in kg je Lagerbehälter (90 Tage)

Behälter-Nr.	Gülle-behandlung	Parameter			
		CH ₄	CO ₂	N ₂ O	NH ₃
1	unbehandelt	0,64	24,35	0,03	0,56
2	unbehandelt	0,57	24,31	0,03	0,61
3	unbehandelt	0,59	24,23	0,04	0,55
4	unbehandelt	0,55	24,07	0,04	0,54
5	behandelt	0,18	23,08	0,03	0,77
6	behandelt	0,17	23,02	0,03	0,70
7	behandelt	0,18	23,44	0,03	0,76
8	behandelt	0,17	22,83	0,03	0,68
11	Kontrolle	0,12	19,80	0,03	0,08

Zur Darstellung der kumulierten Gasfreisetzung je Variante wurde von jedem Messparameter der Mittelwert über die vier Behälter „behandelt“ und „unbehandelt“ gebildet und davon das kumulierte Ergebnis der Kontrolle abgezogen. So können die tatsächlich kumuliert freigesetzten Gasmengen dargestellt werden.

Tabelle 6: Kumulierte Gasfreisetzung in kg je Variante (Rohgülle und behandelte Gülle)

	Parameter			
Güllebehandlung	CH ₄	CO ₂	N ₂ O	NH ₃
Rohgülle	0,464	4,441	0,010	0,482
Gülle + 3 kg/m ³ Eminex®	0,052	3,294	0,003	0,644

Zur Darstellung in Volumen werden die kumulierten Gasmengen über die Dichte umgerechnet. Dabei wurden folgende Literaturwerte herangezogen:

	CH ₄	CO ₂	N ₂ O	NH ₃
	[kg/m ³]	[kg/m ³]	[kg/m ³]	[kg/m ³]
Dichte	0,72	1,98	1,85	0,7198

Tabelle 7: Kumulierte Gasfreisetzung in m³ je Lagerbehälter

	Parameter			
Güllebehandlung	CH ₄	CO ₂	N ₂ O	NH ₃
Rohgülle	0,65	2,24	0,0053	0,67
Gülle + 3 kg/m ³ Eminex®	0,07	1,66	0,0014	0,90

Tabelle 8: Kumulierte Gasfreisetzung in m³ je m³ Gülle. Je Lagerbehälter eine Güllemenge von 180 kg mit Gölledichte von 1 kg/dm³

	Parameter			
Güllebehandlung	CH ₄	CO ₂	N ₂ O	NH ₃

Rohgülle	3,59	12,46	0,0296	3,72
Gülle + 3 kg/m ³ Eminex®	0,41	9,24	0,0076	4,97

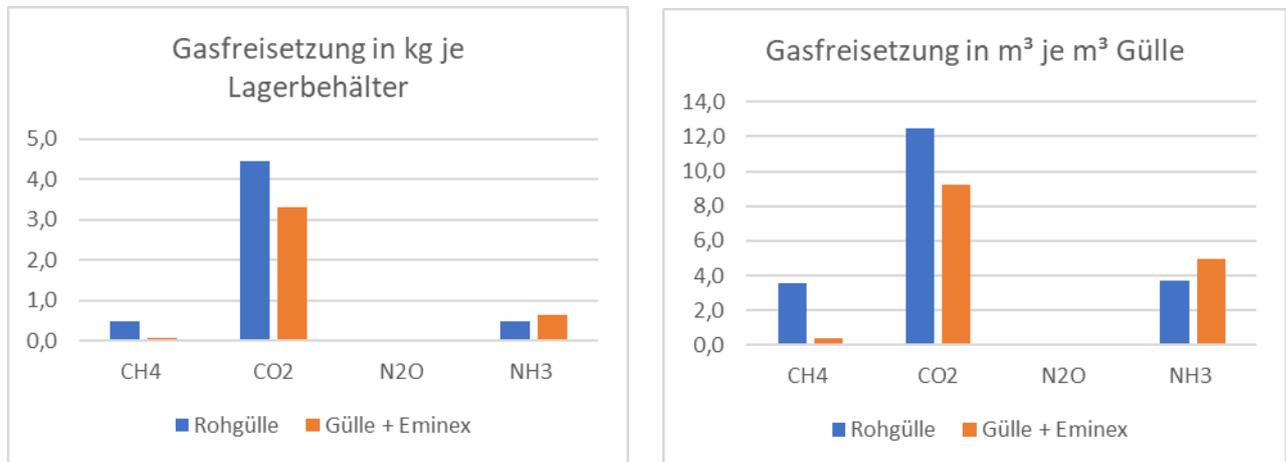


Abb. 8: Darstellung der kumulierten Gasfreisetzung aller gemessenen Gase (kg und m³)- Vergleich beider Varianten (Rohgülle und behandelte Gülle)

Die Ergebnisse in Abbildung 8 zeigen eindeutig, dass durch den Zusatz von Eminex® zur Güllelagerung die Methanemissionen deutlich reduziert werden können. In der hier vorliegenden Untersuchung konnte die absolute Methanmenge von 0,464 kg auf 0,052 kg je Lagerbehälter reduziert werden, was einer um 88,8 % verminderten Methanfreisetzung entspricht. Als Volumen dargestellt entspricht das einer Reduzierung von 3,59 m³ auf 0,41 m³ Methan pro m³ Gülle.

Weiterhin lassen sich durch die Zugabe von Eminex® in einem mäßigen Umfang auch die CO₂-Emissionen reduzieren. Dasselbe gilt auch für die Lachgasfreisetzung, jedoch auf sehr niedrigem Niveau, was aber durch das hohe GWP von N₂O nicht zu vernachlässigen ist. CO₂ entsteht u.a. als Koppelprodukt bei der Methanogenese, welche durch die Zugabe von Eminex® gehemmt wird.

Leicht zugenommen hat im Gegensatz zu CH₄, CO₂ und N₂O die freigesetzte Ammoniakmenge. Bezogen je Lagerbehälter lag die Zunahme von 0,482 kg auf 0,644 kg, bzw. volumenbezogen je m³ Gülle von 3,72 m³ auf 4,97 m³. Aufgrund des deutlich höheren Ammoniumgehaltes der behandelten Gülle sowie der während der Lagerzeit temporär höhere pH-Wert im Vergleich zur Rohgülle können diese Ergebnisse nachvollzogen werden. Jedoch ist die absolute Höhe der NH₃-Freisetzung zu hinterfragen. Ausgehend von der Ammonium-N Analyse der eingesetzten Rohgülle mit 2,12 g/kg NH₄-N und eingesetzten Güllemenge von 180 kg je Lagerbehälter können rein rechnerisch max. 483 g NH₃ pro Lagerbehälter entstehen, wenn alles an eingesetztem Ammonium als Ammoniak freigesetzt werden würde. Da dies aber nicht möglich ist und hier auch nicht der Fall war, ist festzustellen, dass die mit Eminex® behandelte Gülle kurzzeitig eine höhere Ammoniakfreisetzung zeigt, diese aber bei Einsetzen der Acido- und

Acetogenese wieder der unbandelten Gülle gleichzusetzen ist. Eine absolut freigesetzte Ammoniakmenge lässt sich hier nicht ableiten.

Auswirkung auf die Klimabilanz des Produktes „Eminex“:

Um die Auswirkung auf die Klimabilanz darstellen zu können, werden die drei Messparameter CH₄, CO₂ und N₂O herangezogen und als CO₂ Äquivalente dargestellt. Hierzu werden die Stoffe mit folgenden GWP-Faktoren gemäß IPCC AR5 (bezogen auf 100 Jahre) multipliziert:

- CH₄: 28
- CO₂: 1
- N₂O: 265

Tabelle 9: Kumulierte Gasfreisetzung in kg CO₂eq je Lagerbehälter

	Parameter		
Güllebehandlung	CH ₄	CO ₂	N ₂ O
	[kg CO ₂ eq]	[kg CO ₂ eq]	[kg CO ₂ eq]
Rohgülle	12,979	4,441	2,608
Gülle + 3 kg/m ³ Eminex®	1,467	3,294	0,667

Darstellung der kumulierten Gasfreisetzung in kg CO₂ eq je m³ Gülle. Hierfür wurde für jeden Lagerbehälter eine Güllemenge von 180 kg angenommen sowie eine Dichte der Gülle von 1 kg/dm³.

Tabelle: Kumulierte Gasfreisetzung in kg CO₂eq je m³ Gülle

	Parameter		
Güllebehandlung	CH ₄	CO ₂	N ₂ O
	[kg CO ₂ eq]	[kg CO ₂ eq]	[kg CO ₂ eq]
Rohgülle	72,104	24,672	14,487
Gülle + 3 kg/m ³ Eminex®	8,148	18,300	3,705

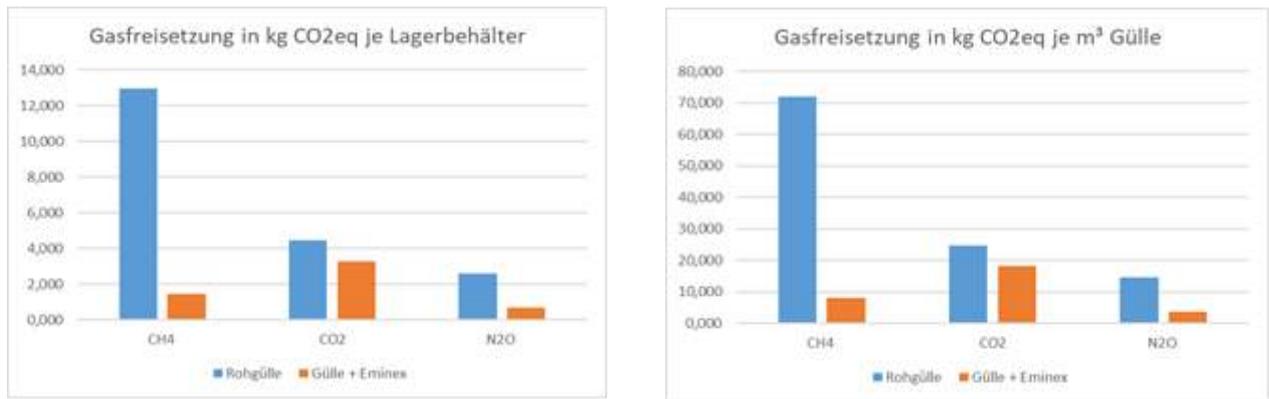


Abb. 9: Darstellung der kumulierten Gasfreisetzung aller gemessenen Gase (kg CO₂eq)- Vergleich beider Varianten (Rohgülle und behandelte Gülle)

In Summe über alle drei Messparameter lassen sich somit die CO₂ eq. von 20,0 kg auf 5,4 kg je Lagerbehälter bzw. von 111,3 kg auf 30,2 kg je m³ Gülle reduzieren. Somit wurde je Kubikmeter Gülle durch die Zugabe des Additives Eminex die Emission von 81,1 kg Treibhausgas-Äquivalenten verhindert (siehe Abbildung 9).

Jedoch ist auch zu berücksichtigen, dass für die Herstellung von 1 kg Eminex[®] 2,3 kg CO₂ eq. in Form von Rohstoffen und Energien benötigt werden, welche gegengerechnet werden müssen.

Ergebnisse der olfaktometrischen Analyse und Schwimmdeckenbildung

Neben der Gasfreisetzung wurde auch auf Geruchsveränderungen der beiden Varianten Rohgülle und behandelte Gülle geachtet. Die Bestimmung erfolgt olfaktorisch mit einem geeichten Olfaktometer. Diese Messmethodik wird an der HBLFA Raumberg-Gumpenstein eingesetzt und die Ergebnisse werden in Geruchsdezibel oder Geruchseinheiten wiedergegeben.

Ab dem Messbeginn wurde wöchentlich eine olfaktorische Untersuchung durchgeführt. Da diese Untersuchung einiges an Personenstunden benötigt und durchaus anstrengend ist, kann diese nur einmal pro Woche abgehalten werden.

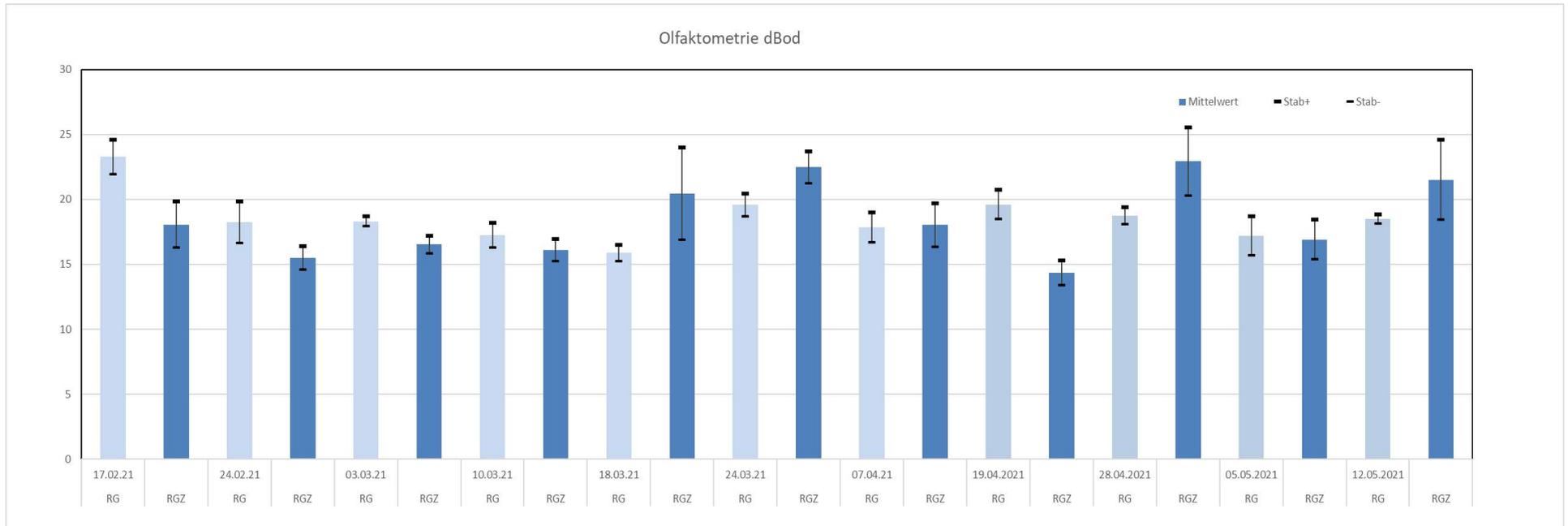


Abb. 10: Darstellung der olfaktorischen Ergebnisse in GeruchsDEZIBEL- 11 Messtage (1/Woche). RG= Rohgülle im Vergleich mit der RGZ=Rohgülle + Zusatz

Die Auswertung der einzelnen Messtage (11) zeigte in der ersten Messphase eine stärkere Geruchsintensität in der Rohgülle, wobei mit steigender Ammoniakfreisetzung und ebenfalls erhöhtem pH-Wert (wurde bereits bei den Ergebnissen zur Ammoniakfreisetzung behandelt) die stärkeren Gerüche an der „Rohgülle + Zusatz“ wahrzunehmen sind. Dies lässt sich auch in der Zeitreihe auf Ammoniak und den pH-Wert zurückführen. Die unterschiedlichen Geruchsintensitäten treten mit fortlaufender Messdauer in beiden Varianten auf. Aus diesem Grund kann durch die olfaktometrische Untersuchung kein Unterschied zwischen den beiden Varianten Rohgülle und Rohgülle mit Eminex erkannt werden. Ein weiterer Grund für die zu manchen Messtagen auftretenden stärkeren Gerüche mit Eminex, kann das vermehrte Auftreten von Butter- und Propionsäure (siehe Fettsäureanalyse) in der Gülle sein. Diese verursachen unangenehme Gerüche, welche neben Ammoniak das Ergebnis der Olfaktometrie ebenfalls beeinflussen können.

Neben der Unterdrückung der Methanogenese sollte durch das Additiv auch die Bildung einer Schwimmdecke verhindert werden. Die Behälter 5-8 (Variante mit Eminex) bildeten keine Schwimmdecke aus. Die Gülle bildete eine ledrige Haut, welche aber durch die Umwälzung der Rührintervalle immer wieder aufgebrochen wurde (siehe Abbildung 11 und 12). Im Gegensatz zur behandelten Variante bildete die Rohgülle eine deutlich mächtigere Schwimmdecke aus, welche auch durch die kurzen Rührintervalle im letzten Drittel der Messperiode nicht mehr vollständig durchbrochen werden konnte.



Abb. 11: Güllebehälter mit ledriger Schwimmhaut- Variante: Rohgülle mit Eminex (HBLFA Raumberg-Gumpenstein, 2021)



Abb. 12: Güllebehälter mit natürlicher Schwimmdecke- Variante: Rohgülle (HBLFA Raumberg-Gumpenstein, 2021)

Fazit

Mit andauernder Lagerzeit der mit Eminex behandelten Gülle entstehen tiefere pH-Werte, welche das Gleichgewicht $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3$ in der Gülle mehr in Richtung Ammonium verlagert und dadurch das Ausgasungspotenzial von Ammoniak etwas eindämmen können. Des Weiteren ist hierbei ein richtiges Güllemanagement mit anschließender bodennaher Gülleapplikation umzusetzen.

Die Fettsäureanalysen zeigen ein erhöhtes Aufkommen von organischen Säuren wie Essig-, Propion- und Buttersäure. Dies kann zu negativen Auswirkungen in der olfaktorischen Wahrnehmung führen, was jedoch in diesem Versuch nicht nachgewiesen werden konnte (siehe olfaktorische Ergebnisse).

Die Methanemissionen wurden durch den Einsatz von Eminex eindeutig reduziert. Die Gaskonzentrationen während der Messperiode zeigten einen höchst signifikanten Unterschied zugunsten der behandelten Gülle. Dieses Ergebnis wird durch die Umrechnung in Mengeneinheiten noch deutlicher dargestellt. Es konnte die absolute Methanmenge von 0,464 kg auf 0,052 kg je Lagerbehälter reduziert werden, was einer um 88,8 % verminderten Methanfreisetzung entspricht.

Weiterhin lassen sich durch die Zugabe von Eminex® in einem mäßigen Umfang auch die CO_2 -Emissionen reduzieren. Hingegen deutlich ist die Reduzierung der Lachgasfreisetzung, zwar auf sehr niedrigem Niveau

von 5,3 auf 1,4 Liter je Lagerbehälter, was aber durch die sehr hohe Treibhausaktivität von N₂O nicht zu vernachlässigen ist.

Leicht zugenommen hat im Gegensatz zu CH₄, CO₂ und N₂O die freigesetzte Ammoniakmenge. Dies kann aber durch den deutlich höheren Ammoniumgehalt der behandelten Gülle sowie des temporär höheren pH-Wertes im Vergleich zur Rohgülle nachvollzogen werden.

Neben der Unterbindung der Methanproduktion konnte das Produkt auch die Bildung einer Schwimmdecke verhindern. Lediglich eine dünne, ledrige Haut überzog die Gülle, welche bei Homogenisierungsvorgängen sofort wieder durchbrochen und eingerührt wurde.

Die olfaktorische Untersuchung zeigte keinen signifikanten Unterschied zwischen der Rohgülle und der mit Eminex behandelten Gülle. Das Ergebnis der wöchentlich durchgeführten Geruchsbestimmung blieb über die Messdauer von drei Monaten relativ ausgeglichen, trotz des zeitweisen NH₃ Anstieges und den gebildeten, sensorisch aktiven organischen Säuren.

Das Produkt „Eminex“ der Firma AlzChem kann nach derzeitigem Stand dazu beitragen, die Methanemissionen während der Güllelage deutlich zu reduzieren. Des Weiteren wird die Bildung einer Schwimmdecke verhindert, was einerseits den Zeitaufwand beim Homogenisieren reduziert und andererseits auch kostensparend wirkt. Um die temporär, höheren Ammoniakemissionen noch genauer zu analysieren, bedarf es einer spezifischen Untersuchung über die Messdauer von drei Monaten hinaus. Ebenfalls können keine Aussagen zur Wirkung auf Boden, Bodenleben, Pflanzenwachstum oder eventuell nach der Applikation entstehenden Emissionen dargelegt werden. Hierzu werden weiterführende Feldversuche empfohlen.

DI Andreas Zentner, DI Alfred Pöllinger, HBLFA Raumberg-Gumpenstein, Institut für Tier, Technik und Umwelt, Abteilung für Innenwirtschaft, Raumberg 38, A-8952 Irdning-Donnersbachtal
Stephan Winkler, AlzChem Group AG, Dr. Albert-Frank-Str. 32, D-83308 Trostberg