



Universität für Bodenkultur Wien
Department für Nachhaltige
Agrarsysteme

Einfluss von Rührvorgängen
auf den pH-Wert,
Ammoniak- und Treibhausgas-Emissionen
von Milchviehgülle

Bachelorarbeit

SEBASTIAN EHRMANN

1140777

255

Agrarwissenschaften

Fassung: 29. September 2014

933104 - Bachelor-Seminar Ökologische Landwirtschaft

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	7
2. Literaturübersicht / Stand der Forschung.....	7
2.1. Wirtschaftsdünger / Allgemeines	7
2.2. Emissionen aus Wirtschaftsdüngern	8
2.2.1. Daten und Fakten.....	8
2.2.2. Methan	8
2.2.3. Lachgas.....	9
2.2.4. Ammoniak / Ammonium.....	10
2.3. Lenkungsmöglichkeiten des pH-Werts von Gülle	10
2.3.1. Theoretischer Hintergrund.....	10
2.3.2. Beeinflussung des pH-Werts durch Belüftung.....	11
2.3.3. Beeinflussung des pH-Werts durch Säuren	12
2.3.4. Verdünnung der Gülle	13
2.4. Andere emissionsmindernde Maßnahmen.....	14
2.4.1. Abdeckung / Schwimmdecke	14
2.4.2. Bedarfsgerechte Tierfütterung	15
2.4.3. Separation oder Trocknung.....	15
3. Erkenntnisinteresse	16
3.1. Frage- und Problemstellung.....	16
3.2. Ziele	16
4. Methoden.....	17
4.1. ForschungspartnerInnen.....	17
4.2. Datenerhebung	17
4.2.1. Versuchsort und Zeitraum	17
4.2.2. Testsubstanz.....	17
4.2.3. Allgemeines zur Messung /Versuchsdesign	17
4.2.4. Verwendetes Material / Monitoring	19
4.2.5. Analytik	19
4.3. Datenanalyse.....	20

5. Ergebnisse 21

5.1. Physikalische Eigenschaften 21

 5.1.1. pH-Wert 21

 5.1.2. Redox-Potenzial 23

 5.1.3. Elektrische Leitfähigkeit 24

5.2. Chemische Eigenschaften 25

 5.2.1. Trockenmasse 25

 5.2.2. Mineralstoffgehalte 26

5.3. Emissionen 28

 5.3.1. C-Emissionen 28

 5.3.2. N-Emissionen 28

6. Diskussion 30

7. Schlussfolgerung 34

8. Literaturverzeichnis 35

9. Abbildungsverzeichnis 39

10. Tabellenverzeichnis 40

11. Anhang 42

Dank

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Ing. Walter Starz, unter dessen Leitung die Versuche am Bio-Institut des LFZ-Raumberg-Gumpenstein durchgeführt wurden. Die Erstellung dieser Arbeit erfolgte in enger Zusammenarbeit mit ihm. Ich danke ihm für seine Geduld, die vielen Freizeitstunden, die er für das Weiterkommen dieser Arbeit geopfert hat, und vor allem für seine große Hilfsbereitschaft.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen Beteiligten des LFZ-Raumberg-Gumpenstein bedanken, die an diesem Projekt administrativ oder direkt bei den Versuchen mitgewirkt haben.

Zu guter Letzt bedanke ich mich bei allen Freunden und Familienmitgliedern, die mich unterstützt haben. Sie haben mir das Arbeiten sehr erleichtert.

Abkürzungsverzeichnis

C	Kohlenstoff
CO ₂	Kohlendioxid
HCO ₃ ⁻	Hydrogencarbonat
CO ₃ ²⁻	Carbonat
CH ₄	Methan
N	Stickstoff
N ₂	Gasförmiger Stickstoff
N ₂ O	Lachgas
NH ₃	Ammoniak
NH ₄ ⁺	Ammonium
NO ₃ ⁻	Nitrat
NO ₂ ⁻	Nitrit
NO _x	Oxidierter Stickstoff
NH _x	ammoniakalischer Stickstoff
SO ₂	Schwefeldioxid
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
CO(NH ₂) ₂	Harnstoff
(NH ₄) ₂ CO ₃	Ammoniumcarbonat
H ⁺	Wasserstoff-Ion
OH ⁻	Hydroxid-Ion
pH-Wert	Negativer dekadischer Logarithmus der H ⁺ Konzentration
TM	Trockenmasse
FM	Frischmasse

Kurzfassung

Ehrmann, S. (2014): Einfluss von Rührvorgängen auf den pH-Wert, Ammoniak- und Treibhausgas-Emissionen von Milchviehgülle. Bachelorarbeit an der Universität für Bodenkultur Wien.

Ammoniak (NH₃)-Emissionen, die bei der Lagerung von Gülle entstehen, führen zu Eutrophierung und Bodenversauerung. Andere gasförmige Emissionen aus der Gülle in der Form von Methan (CH₄) und Lachgas (N₂O) tragen als Treibhausgase zur globalen Klimaerwärmung bei. NH₃- und CH₄-Emissionen aus der Gülle hängen von deren pH-Wert ab. Ziel der vorliegenden Forschungsarbeit ist es, die Auswirkung von Sauerstoffzufuhr mit drei verschiedenen Rührvarianten ((A) nicht gerührt, (B) einmal pro Tag 60 min gerührt und (C) 6-mal pro Tag 10 min gerührt) auf den pH-Wert und das Emissionspotenzial von Milchviehgülle zu untersuchen. Um Lagerungseffekte zu untersuchen, wurden zwei Durchgänge durchgeführt. Die Gülle wurde auf Inhaltsstoffe (XA, K, Ca, Mg, P, N, NH₄⁺) untersucht und die Entwicklung des pH-Werts, des Redox-Potenzials und der elektrischen Leitfähigkeit gemessen. Bei den Rührvarianten B und C kam es zu erhöhten pH-Werten und sowohl pH-Wert als auch Kohlenstoff (C)-Emissionen waren im zweiten Durchgang über alle Varianten hinweg höher. Diese Effekte werden durch den Abbau organischer Säuren erklärt. Die Rührvarianten hatten keinen Einfluss auf die mengenmäßigen C- und Stickstoff (N)-Emissionen. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass das Rühren von Gülle weder ökologische noch ökonomische Vorteile mit sich bringt.

Abstract

Ehrmann, S. (2014): Effects of stirring on pH value, ammonia and greenhouse gas emissions of dairy cattle slurry. Bachelor thesis at the University of Natural Resources and Life Sciences Vienna (Austria).

Slurry is known as a source of ammonia (NH₃), methane (CH₄) and nitrous oxide (N₂O) emissions. Whereas NH₃ depositions lead to eutrophication and soil acidification, CH₄ and N₂O emissions are known for their global warming potential. CH₄ and NH₃ emissions depend on the pH value of the slurry and previous studies show that emissions could be reduced by lowering the pH. In order to estimate the influence of oxygen supply on the pH and the emission potential of dairy cattle slurry three stirring experiments ((A) not stirred, (B) stirred for 1 x 60 min per day and (C) stirred for 6 x 10 min per day) were compared. Furthermore, fresh slurry was compared with previous stored slurry to calculate storage effects. Nutrient values (XA, K, Ca, Mg, P, N, NH₄⁺), pH value, redox potential and electric conductivity were measured. While carrying out experiments B and C, pH increased over time. Carbon (C) emissions and pH were higher in stored than in fresh slurry. These effects could be explained by the degradation of organic acids. No influence of stirring on quantitative C and nitrogen (N) emissions were observed. The results show that no positive effects of stirring on dairy slurry, neither in economic nor in ecological terms, can be expected.

1. Einleitung

Die bei der Lagerung von Gülle entstehenden Emissionen haben negative Folgewirkungen sowohl in ökonomischer als auch ökologischer Hinsicht. Für den/die Landwirt/in gehen wertvolle Nährstoffe verloren (FRICK und MENZI, 1996, 2) und die aus der Gülle freigesetzten Methan (CH_4)- und Lachgas (N_2O)-Emissionen wirken als Treibhausgase (BMLFUW, 2012,3). Ammoniak (NH_3)-Emissionen sind nicht direkt als Treibhausgas wirksam, führen jedoch zu Eutrophierung und Bodenversauerung (FRICK und MENZI, 1996, 2) und können über N_2O -Bildung auf indirektem Weg zur Treibhausgasbildung beitragen (DE KLEIN et al., 2006).

NH_3 -Emissionen sind vom pH-Wert der Gülle abhängig und steigen mit diesem (FRICK und MENZI, 1996, 2). Eine Strategie zur Verminderung der NH_3 -Emissionen besteht daher in der Senkung des pH-Werts. Kann dieser unter den für methanbildende Mikroben optimalen Wert von 6,8-7,8 (SCHIEDER et al., 2010, 11) gesenkt werden, sind auch verminderte CH_4 -Emissionen zu erwarten.

Eine Reduktion der Emissionen aus Gülle ist vor allem für die Biologische Landwirtschaft von besonderem Interesse, da dies dem Kreislaufgedanken entspricht und durch Emissionen verlorengegangener Stickstoff (N) nicht durch Mineraldünger ersetzt werden kann.

Ziel der vorliegenden Forschungsarbeit ist es, den Einfluss von Rührvorgängen auf den pH-Wert und die Emissionsbildung von Milchviehgülle zu untersuchen.

2. Literaturübersicht / Stand der Forschung

2.1. Wirtschaftsdünger / Allgemeines

Gülle, auch Flüssigmist genannt, ist ein Gemisch aus Kot und Harn, das auch Wasser, Futterreste und Einstreuteile enthalten kann (BMLFUW, 2006, 52) und wird zu den Wirtschaftsdüngern gezählt. Unter Wirtschaftsdünger werden organische Substanzen, die in der Land- und Forstwirtschaft anfallen und zur Düngung eingesetzt werden, verstanden (BMLFUW, 2012, 7). Die Zusammensetzung von Wirtschaftsdüngern hängt sowohl von der Tierart als auch von der Art der Wirtschaftsdünger (z.B. Gülle, Festmist) ab (SOMMER and HUTCHINGS, 2001, 3). Für eine durchschnittliche Milchkuh mit 6000 kg Milchleistung fallen pro Jahr 11,8 m³ Gülle an (BMLFUW, 2006,62). Der durchschnittliche Trockenmasse (TM)-Gehalt von unverdünnter Gülle von Milchkühen beträgt 10 Gew.% (BMLFUW, 2006, 60).

2.2. Emissionen aus Wirtschaftsdüngern

2.2.1. Daten und Fakten

Die aus der Gülle freigesetzten CH_4 - und N_2O -Emissionen wirken als Treibhausgase (BMLFUW, 2012, 3). In Österreich entfallen etwa 1,5 % der Treibhausgas-Emissionen auf das Wirtschaftsdüngermanagement bzw. 9,1 % auf den gesamten Sektor Landwirtschaft. Dieser stellt die größte nationale N_2O - und CH_4 -Quelle dar (BMLFUW, 2012, 7; UBA, 2013, 58).

Die Landwirtschaft verursacht etwa 80 bis 95 % der gesamten NH_3 -Emissionen in Europa, wobei über 80 % der von der Landwirtschaft erzeugten NH_3 -Emissionen auf Tierexkrete entfallen (VAN DER HOEK, 1998, 315). Der Großteil der NH_3 -Emissionen aus Gülle tritt jedoch nicht bei der Lagerung sondern bei der Ausbringung auf (AMON et al., 2006, 160).

2.2.2. Methan

CH_4 , dessen Verweilzeit in der Atmosphäre 8-10 Jahre beträgt, ist etwa 21-mal so treibhauswirksam wie CO_2 und entsteht unter anaeroben Bedingungen beim mikrobiellen Abbau von organischer Substanz. CH_4 -Emissionen stammen vor allem aus der Lagerung von Wirtschaftsdüngern und Fermentationsprozessen beim Verdauungsvorgang (BMLFUW, 2012, 3). Über 90 % der CH_4 -Emissionen entfallen auf die Rinderhaltung (BMLFUW, 2012, 6).

Die CH_4 -Emissionen sind für einen Großteil der Treibhauswirkung der Gülle verantwortlich (BERG et al., 2006, 133; AMON et al., 2006, 160). Die effektivste Möglichkeit der Reduktion von Treibhausgas-Emissionen liegt daher in der Verminderung der CH_4 -Emissionen (AMON et al., 2006, 160). Da diese von der Temperatur abhängig sind, übersteigen CH_4 -Emissionen im Sommer deutlich die der Wintermonate (AMON et al., s.a.).

CH_4 kann zur energetischen Nutzung in Biogasanlagen herangezogen werden. Aufgrund der vermiedenen Emissionen stellt dies eine effiziente Klimaschutzmaßnahme dar (BMLFUW, 2012, 8). Entsteht CH_4 bei der Lagerung von Gülle oder anderen Wirtschaftsdüngern ohne energetisch genutzt zu werden, stellt es als treibhauswirksames Gas eine Gefährdung für das Klima dar. Wird auf eine energetische Nutzung verzichtet, sollten daher CH_4 -bildende Bedingungen vermieden werden. Da die CH_4 -Bildung vom pH-Wert abhängt, stellt eine Absenkung des pH-Werts unter den für die CH_4 -bildenden Mikroben optimalen Bereich von etwa 6,8-7,8 (SCHIEDER et al., 2010, 11) eine Strategie zur Senkung der CH_4 -Emissionen dar. Ein In-vitro-Versuch mit ruminarer Flüssigkeit eines Ochsen von LANA et al. (1998, 2192) zeigte das Reduktionspotenzial der CH_4 -Bildung bei verminderten pH-Werten. Ein Abfall des pH-Werts von 6,5 auf 5,7 führte zu einer drastischen Reduktion der CH_4 -

Bildung. BERG et al. (2006, 134) kommen bei der Untersuchung von Schweinegülle ebenfalls zum Ergebnis, dass CH_4 -Emissionen durch tiefe pH-Werte vermindert werden können.

2.2.3. Lachgas

Emissionen von N_2O , das etwa 310-mal so treibhauswirksam wie CO_2 ist, und eine Verweildauer in der Atmosphäre von bis zu 100 Jahren hat, entstehen vor allem bei Abbauprozessen von N-haltigem Dünger und bei der Lagerung von Gülle (BMLFUW, 2012, 3).

Durch Nitrifikations- und Denitrifikationsprozesse des in den Wirtschaftsdüngern enthaltenen N kommt es zu direkten N_2O -Emissionen (DONG et al. 2006, 10.52). Bei der Nitrifikation, der aeroben mikrobiellen Oxidation von NH_4^+ zu Nitrat (NO_3^-) (DE KLEIN et al., 2006, 11.5), können N_2O -Emissionen als Nebenprodukt und bei der Denitrifikation als Zwischenprodukt entstehen. NO_3^- wirkt als Elektronendonator in Denitrifikationsprozessen durch die Reduktion zu NO_2^- , N_2O und dann zu gasförmigen Stickstoff (N_2). N_2O wird bei normalen Stoffwechselfvorgängen immer als Zwischenprodukt gebildet, wird jedoch von den meisten Bakterien innerhalb der Zelle verbraucht und verlässt diese nicht. Manche denitrifizierende Bakterien geben jedoch N_2O ab, ohne es später zu reduzieren (HANAKI et al., 1992, 1028). Produktion und Emission von N_2O aus Wirtschaftsdüngern setzen also das Vorhandensein von NO_3^- bzw. NO_2^- unter anaeroben Bedingungen voraus. Dies setzt wiederum vorherige aerobe Zustände voraus (DONG et al., 2006, 10.52).

Neben dem direkten Weg können N_2O -Emissionen auch auf indirektem Weg erfolgen, wie z.B. durch die Verflüchtigung von NH_3 und NO_x und die Ablagerung dieser Gase und deren Produkte NH_4^+ und NO_3^- . Etwa 1 % des als NH_3 und NO_x verflüchtigten N wird in N_2O umgewandelt (DE KLEIN et al., 2006, 11.6ff).

Während in der Literatur die Abhängigkeit der NH_3 und CH_4 -Emissionen aus Gülle vom pH-Wert relativ häufig beschrieben wird, liegen kaum Forschungsarbeiten zu diesem Thema in Bezug auf N_2O -Emissionen vor. In einem Bericht der IPCC führen DONG et al. (2006, 10.52) an, dass bei Denitrifikationsprozessen das Verhältnis von N_2O zu N_2 mit zunehmender Acidität steigt.

Untersuchungen zur Abhängigkeit der N_2O -Emissionen aus Abwässern und Belebtschlamm aus Kläranlagen vom pH-Wert scheinen dies zu bestätigen. Bei Letzterem führten pH-Werte $<6,5$ zu erhöhten N_2O -Emissionen. Grund dafür ist, dass die N_2O -Reduktion durch niedrige pH-Werte stärker als vorangehende Reduktionsschritte gehemmt wird (GEYWITZ-HETZ et al., 1993, 264). Zu einem ähnlichen Ergebnis kommen HANAKI et al. (1992, 1035) bei der Untersuchung von N_2O -Emissionen aus Abwässern. Im pH-Bereich zwischen 7,5 und 8,5 waren kaum Einflüsse des pH-Werts auf N_2O -Emissionen zu bemerken, bei einer Verminderung des pH-Werts unter 6,5 stiegen jedoch die N_2O -Emissionen signifikant an. BERG et al. (2006, 132) stellen jedoch bei Versuchen mit Schweinegülle,

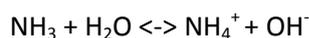
deren pH-Wert zwischen 6 und 8 lag, keinen Einfluss der Acidität auf die N₂O-Emissionen fest. Der N₂O-Emissionen fördernde pH-Wert lag möglicherweise noch tiefer.

2.2.4. Ammoniak / Ammonium

NH₃ kann in der Luft durch den Wind über Distanzen bis zu einigen hundert Kilometern verfrachtet werden, wo es als NH₃, NH₄⁺ oder in Aerosolen abgelagert wird (FRICK und MENZI, 1996, 2). N-Depositionen können das Nährstoffgleichgewicht stören, wobei besonders naturnahe und halbnatürliche Ökosysteme betroffen sind. An Orten mit hohen N-Einträgen kommt es zu einer Artenverschiebung hin zu den nitrophilen Pflanzen. Dies kann zu einer Artenverarmung führen (BARUNKE, 2002, 6). Durch die verlagerten N-Mengen werden an Ablagerungsorten Nitrifikationsprozesse der NH_x-Einträge begünstigt. Dabei freigesetzte H⁺-Ionen begünstigen in weiterer Folge bodenversauernde Prozesse. In der Atmosphäre fördert NH₃ die Oxidation von SO₂ zu H₂SO₄ (FRICK und MENZI, 1996, 2).

Etwa die Hälfte der tierischen Ausscheidungen erfolgt als Harnstoff bzw. Harnsäure in löslicher Form (FRICK und MENZI, 1996, 2). Auf diese beiden Stoffe ist der Großteil des NH₃ in der Tierhaltung zurückzuführen. Zu einem geringeren Anteil sind organisch gebundene N-Quellen im Kot beteiligt. Harnstoff (CO(NH₂)₂) wird durch das von Mikroben ausgeschiedene Enzym Urease zu Ammoniumcarbonat ((NH₄)₂CO₃) und in weiterer Folge zu NH₄⁺ bzw. NH₃ abgebaut (LEICK, 2003,2).

In wässriger Lösung befinden sich gelöstes NH₄⁺ und gelöstes NH₃ in einem Dissoziationsgleichgewicht (LEICK, 2003,2):



Im alkalischen Bereich (pH > 7) verschiebt sich das Dissoziationsgleichgewicht hin zum NH₃ (FRICK und MENZI, 1996, 2). Eine Strategie zur Vermeidung von NH₃-Emissionen besteht daher in der Absenkung des pH-Werts.

Für die NH₃-Emissionen aus einer wässrigen Lösung sind der Partialdruck der Lösung (z.B. Gülle) und der der Atmosphäre ausschlaggebend (RINKE, 2000,6). Da der Partialdruck von NH₃ in der Lösung mit der Temperatur steigt (FARQUHAR et al., 1980, 712), ist mit zunehmender Temperatur mit erhöhten NH₃-Emissionen zu rechnen.

2.3. Lenkungsmöglichkeiten des pH-Werts von Gülle

2.3.1. Theoretischer Hintergrund

Da durch eine Beeinflussung des pH-Werts emissionsmindernde Effekte erzielt werden können (siehe 2.2.2, 2.2.4), ist es von Bedeutung, pH-Wert beeinflussende Wirkungsmechanismen zu verstehen.

Der pH-Wert der Gülle wird stark von der Stärke und dem Gleichgewicht von Säure-Hydrogencarbonat-Puffern, flüchtigen Fettsäuren und NH_3 beeinflusst (PATNI and JUI, 1985, 172). Eine Akkumulation von NH_3 während der Mineralisation von organischem N bewirkt eine Zunahme des pH-Werts ($\text{NH}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NH}_4^+$) (PAUL and BEAUCHAMP, 1989, 316). In Gülle sind die flüchtigen Fettsäuren Essigsäure, Propionsäure, Isobuttersäure, Buttersäure vorhanden, wobei Essigsäure gefolgt von Propionsäure den größten Anteil ausmacht. Buttersäure ist aufgrund der Geruchsentwicklung besonders problematisch (SØRENSEN and ERIKSEN, 2009, 243). In Gülle mit etwa neutralem pH-Wert werden durch die Produktion dieser Säuren H^+ -Ionen freigesetzt und bewirken so einen Abfall des pH-Werts (PAUL and BEAUCHAMP, 1989, 316). Produktion und Beständigkeit flüchtiger Fettsäuren sind das Resultat eines dynamischen Gleichgewichts zwischen Produktion und Verbrauch durch Oxidation bzw. CH_4 -Bildung (PATNI and JUI, 1985, 173).

SØRENSEN and ERIKSEN (2009, 243f) stellen fest, dass der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren bei tiefen pH-Werten sehr stabil ist. Durch Belüftung von mit Schwefelsäure versauerter Gülle blieb der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren (Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure) weitgehend unbeeinflusst. Dies könnte auf eine verminderte biologische Aktivität aufgrund verminderter Permeabilität von Essigsäure in der geladenen Form (CH_3COO^-) gegenüber der ungeladenen Form (CH_3COOH) durch biologische Membranen und damit einhergehender verminderter Abbaurrate zurückzuführen sein (SØRENSEN and ERIKSEN, 2009, 243f; KELL et al., 1981, 84). Dies könnte auch für andere flüchtige Fettsäuren gelten.

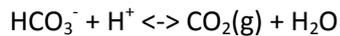
Das pH-Puffersystem ist bei einer hohen Konzentration von flüchtigen Fettsäuren und ($\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$) von diesen Bestandteilen abhängig. Sinkt die Konzentration der flüchtigen Fettsäuren, gewinnt die Pufferkapazität von $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ an Bedeutung (GEORGACAKIS et al., 1982) zitiert in (PAUL and BEAUCHAMP, 1989, 317).

2.3.2. Beeinflussung des pH-Werts durch Belüftung

Durch Belüftung wird der Gülle Sauerstoff zugeführt. Dadurch sollen aerobe Verhältnisse geschaffen werden, von denen Vorteile in Bezug auf die Emissionsbildung erwartet werden.

Belüftung von Gülle führt unter Betrachtung der kumulierten Emissionen von Lagerung und Ausbringung zu einer Reduktion der CH_4 -Emissionen und damit der Treibhausgaswirksamkeit insgesamt. Es ist jedoch mit erhöhten NH_3 - und N_2O -Emissionen zu rechnen (AMON et al., 2006, 160).

Die Beobachtung der erhöhten NH_3 -Emissionen ist mit der in der Literatur beschriebenen pH-steigernde Wirkung durch Belüftung konsistent. Der Anstieg des pH-Werts kann einerseits mit dem Abbau organischer Säuren (FRICK und MENZI, 1996, 2) oder andererseits mit der Pufferwirkung von NH_4^+ und HCO_3^- mit folgenden Reaktionen erklärt werden (HUSTED et al., 1991, 342):



Der pH-Wert bleibt konstant, wenn CO_2 und NH_3 in äquivalenten Mengen entweichen. NH_3 ist jedoch löslicher als CO_2 (HUSTED et al., 1991, 343). Diese Eigenschaft ist auf die Bildung von Wasserstoffbrücken zurückzuführen (RINKE, 2000, 4). Dieser Unterschied führt zu erhöhten Verflüchtigungen von CO_2 in Relation zu NH_3 . Ein Anstieg des pH-Werts ist die Folge, bis das Verhältnis der CO_2/NH_3 -Verflüchtigungen den Wert 1 erreicht und der pH-Wert stabilisiert wird (HUSTED et al., 1991, 343).

2.3.3. Beeinflussung des pH-Werts durch Säuren

Der pH-Wert von Gülle kann auch direkt über die Zugabe von Säuren beeinflusst werden. Dabei wird in die Zugabe von anorganischen und organischen Säuren unterschieden. Eine weitere Möglichkeit zur Senkung des pH-Werts besteht in der Selbstversauerung durch die Zugabe von organischer Substanz.

Eine wichtige Einflussgröße, die mit der Absenkung des pH-Werts in direktem Zusammenhang steht, ist die Gesamtalkalität. Eine langfristige Senkung des pH-Werts kann nur erreicht werden, wenn die zugeführte Säure die Gesamtalkalität übersteigt. Auch die feste Phase der Gülle kann zur Alkalinität beitragen, indem Carbonate in die Lösung abgegeben werden. Bei Zugabe von pH-senkenden Additiven steht die Reduktion der Gesamtalkalität daher in direktem Zusammenhang mit verminderten NH_3 -Verlusten (HUSTED et al., 1991, 343ff).

Die Zugabe von anorganischen Säuren zur Senkung des pH-Werts von Gülle wird in der Literatur sehr häufig diskutiert. Häufig werden Schwefelsäure oder Salpetersäure als Güllezusatz verwendet, seltener auch Salzsäure (SØRENSEN and ERIKSEN, 2009, 240ff; SCHILS et al., 1999, 269ff; VELTHOF and OENEMA, 1993, 81ff). Diese Methoden können in der konventionellen, nicht aber in der Biologischen Landwirtschaft eingesetzt werden, da diese auf solche Stoffe in der Düngung verzichtet.

Gleichermaßen von Bedeutung für die Biologische und die Konventionelle Landwirtschaft ist die Möglichkeit der Versauerung von Gülle mit organischen Säuren.

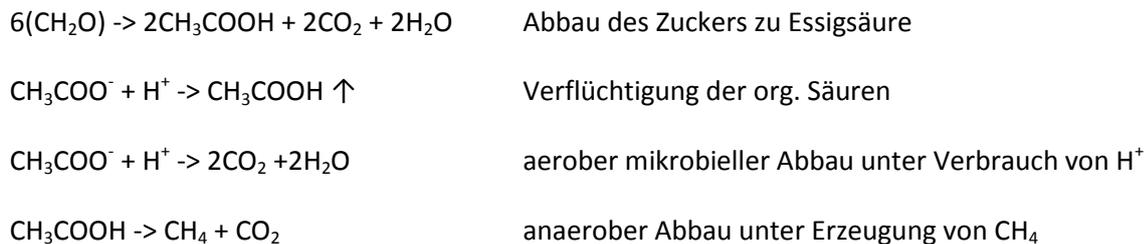
WENZL und STARZ (s.a., 14) erreichen mit der Zugabe von Essigsäure eine anfängliche Absenkung des pH-Werts. Dieser stieg jedoch wieder mit der Zeit.

Milchsäurehaltiges Restwasser aus der Abpressung von Maissilage stellt eine weitere Quelle von organischen Säuren zur Senkung des pH-Werts von Gülle dar. Durch die Zugabe dieses Restwassers können NH_3 -Emissionen erheblich gesenkt werden. Dieser Vorgang ist jedoch mit starkem

Aufschäumen verbunden. Daher scheint die Zugabe von milchsäurehaltigem Restwasser erst nach getrenntem Transport bei der Ausbringung Sinn zu machen (RINKE et al., 2000, 174f).

Mit Zusätzen von Milchsäure können NH_3 -Emissionen aus Schweinegülle signifikant gesenkt werden. Durch angeregte Selbstversauerung durch Zugabe von Saccharose können ebenfalls positive Ergebnisse erzielt werden, jedoch in geringerem Ausmaß als durch die Zugabe von Milchsäure (BERG et al., 2006, 132). Eine weitere Möglichkeit der Selbstversauerung stellt neben der Zugabe von Zucker wie Glucose und Saccharose auch die Zugabe organischer Substanzen wie Zuckerrübenabfälle und Biomüll aus Haushalten dar. Bei Forschungsarbeiten von CLEMENS et al. (2002) konnte mit diesen Methoden der pH-Wert erheblich gesenkt werden. Allerdings war der pH-Abfall nur vorübergehend. Dies wird durch den Abbau organischer Säuren erklärt. Nur bei der Zugabe von Biomüll konnte der pH-Wert nachhaltig gesenkt werden. Die pH-senkende Wirkung trat jedoch zeitverzögert ein (CLEMENS et al., 2002).

Bei der Zugabe von organischen Substanzen laufen verschiedene biologische und chemische Prozesse ab. Die durch Zucker angeregten selbstversauernden Prozesse in der Gülle werden von CLEMENS et al. (2002, 432) zusammengefasst:



2.3.4. Verdünnung der Gülle

Die Verdünnung der Gülle mit Wasser steigert die Pflanzenverträglichkeit durch Vermeidung von Verkrustungen und Verätzungen an den Blättern. Verdünnte Gülle besitzt bessere Fließeigenschaften und kann daher an Pflanzenteilen besser abfließen und schneller in den Boden eindringen. Durch Wasserzugabe wird der TM-Gehalt und der NH_4^+ -Gehalt der Gülle vermindert (FRICK und MENZI, 1997, 4). Ein weiterer Effekt ist die Abnahme des pH-Wertes mit zunehmender Verdünnung (VAN DER STELT et al., 2005, 138). Damit verbunden sind positive Auswirkungen auf das Emissionspotenzial von NH_3 und CH_4 (siehe 2.2.2, 2.2.4). Bei TM-Konzentrationen <4% werden NH_3 -Verflüchtigungen jedoch kaum mehr vom Parameter TM-Konzentration beeinflusst (VAN DER STELT et al., 2005, 139). Da eine Wasserzugabe mit höheren Ausbringkosten und über die Wintermonate ev. sogar mit erhöhtem Lagerbedarf einhergeht, scheint eine Verdünnung zwischen 1:1 und 1:3 ein sinnvoller Kompromiss zu sein (FRICK und MENZI, 1997, 4f).

Ebenfalls abhängig vom Grad der Verdünnung sind die monovalenten Kationen K^+ und Na^+ . Diese nehmen proportional mit dem Grad der Verdünnung ab. Die Konzentration der freien bivalenten Kationen Mg^{2+} und Ca^{2+} ist hingegen nicht vom Grad der Verdünnung bzw. dem TM-Gehalt abhängig. Vermutlich sind aus der organischen Substanz freigewordene Kationen für diese Pufferwirkung verantwortlich (VAN DER STELT et al., 2005, 140).

2.4. Andere emissionsmindernde Maßnahmen

Der pH-Wert ist nicht der einzige Parameter, der die Emissionsbildung von Gülle beeinflusst. Emissionsmindernde Maßnahmen, deren Wirkungsmechanismen nicht hauptsächlich über den pH-Wert erklärt werden, sollen nicht in Konkurrenz zu einer Senkung des pH-Werts stehen, sondern solche Maßnahmen ergänzen.

2.4.1. Abdeckung / Schwimmdecke

In der Literatur werden eine Vielzahl von Materialien zur Abdeckung von Gülle sowie die Auswirkungen einer natürlichen Schwimmdecke diskutiert. Deckmaterialien haben unterschiedliche Effekte auf Gasemissionen (BERG et al., 2006, 133). Die meisten Autoren erwähnen die mindernde Wirkung von verschiedenen Deckmaterialien bzw. einer Schwimmdecke auf NH_3 -Emissionen. Eine Schwimmdecke führt zu verminderten NH_3 -Emissionen; eine zusätzliche Abdeckung kann diese weiter verringern (HERSENER et al., 2002, 47). PORTEJOIE et al. (2003, 203) stellen ebenfalls verminderte NH_3 -Emissionen durch Verwendung verschiedener Deckmaterialien (Öl, Kunststoffschicht, Styropordecke mit Löchern, Torf, hydrophober Torf, Zeolith) von Gülle fest. Die besten Ergebnisse wurden mit der Schicht aus hydrophoben Torf erreicht. NH_3 -Emissionen konnten zu 100% verhindert werden (PORTEJOIE et al., 2003, 203). AMON et al. (2006, 160) berichten jedoch eine Zunahme der NH_3 -Emissionen bei einer Abdeckung mit gehäckseltem Stroh.

Während positive Auswirkungen von Deckmaterialien auf NH_3 -Emissionen bekannt sind, kann diese Aussage in Bezug auf die Entwicklung der N_2O -Emissionen nicht gehalten werden. BERG et al. (2006, 132) stellen fest, dass die Verwendung von Deckmaterialien wie Stroh, Perlit und Blähton bei Schweinegülle zu erhöhten N_2O -Emissionen führen. AMON et al. (2006, 160) berichten ebenfalls, dass eine Abdeckung mit gehäckseltem Stroh neben der Zunahme der NH_3 -Emissionen auch die Emissionen der Treibhausgase CH_4 und N_2O unter Betrachtung der kumulierten Emissionen von Lagerung und Ausbringung steigen.

AMON et al. (s.a.) stellten hingegen fest, dass eine zusätzliche Abdeckung von unbehandelter Rindergülle mit natürlicher Schwimmdecke zu verminderten CH_4 -Emissionen führt. Ist die Schwimmschicht gut durchlüftet und somit eine Sauerstoffzufuhr gewährleistet, kann ein Teil des in der Gülle gebildeten CH_4 wieder oxidiert werden, ohne in die Atmosphäre zu gelangen. Eine

zusätzliche Abdeckung der Gülle scheint sinnvoll, da sie die Schwimmdecke vor Regen schützt. Diese blieb somit trocken und die Durchlüftung war gewährleistet. Obwohl die N_2O -Emissionen durch eine zusätzliche Abdeckung erhöht wurden, war in CO_2 -Äquivalenten ausgedrückt dennoch eine zusätzliche Abdeckung aufgrund verminderter CH_4 -Emissionen vorzuziehen (AMON et al., s.a.). Die Autoren gehen jedoch nicht auf eine mögliche versauernde Wirkung von Regenwasser, das wegen des gelösten CO_2 sauer wirkt, ein.

BERG et al. (2006, 134) empfehlen eine Kombination von Deckmaterialien und Versauerung von Schweinegülle auf einen $\text{pH} < 6$. Dies soll sowohl CH_4 als auch N_2O -Emissionen reduzieren.

2.4.2. Bedarfsgerechte Tierfütterung

Ein verminderter N-Gehalt der Wirtschaftsdünger könnte N_2O -Emissionen im Stall, bei der Lagerung und nach der Ausbringung vermindern. Eine Möglichkeit dieses Ziel zu erreichen liegt in einer entsprechenden Tierernährung, um eine höhere Effizienz der tierischen N-Aufnahme zu erreichen. (FAO, 2006, 122). Zu den Haupteinflussfaktoren auf NH_3 -Emissionen der Gülle gehört die NH_4^+ -N-Konzentration. Eine restriktive Proteinversorgung kann die NH_4^+ -Konzentration in der Gülle vermindern und somit NH_3 -Emissionen senken (REITZ, 2000, 144).

Neben einer Änderung in der Proteinversorgung besteht die theoretische Möglichkeit der Zugabe von Präparaten in der Tierernährung. Der Einsatz von Zeolith und Milchsäurebakterien-Präparate in der Milchtierfütterung haben keinen Einfluss auf pH-Wert und Redox-Potenzial (STARZ et al., s.a., 29). Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass durch die Verwendung dieser Futtermittelzusätze keine emissionsmindernde Auswirkungen zu erwarten sind.

2.4.3. Separation oder Trocknung

Bei einer Separation der Gülle in eine flüssige und eine trockene Fraktion, ist unter Betrachtung der kumulierten Emissionen von Lagerung und Ausbringung einerseits mit einer Reduktion der Treibhausgas-Emissionen andererseits mit einer Zunahme der NH_3 -Emissionen zu rechnen. Während die flüssige Fraktion in beiderlei Hinsicht positive Umwelteffekte hat, treten negative Umwelteinflüsse bei der Kompostierung der festen Fraktion auf, wenn eine ausreichende Sauerstoffzufuhr nicht gewährleistet werden kann (AMON et al., 2006, 160).

3. Erkenntnisinteresse

3.1. Frage- und Problemstellung

Im Rahmen der Forschungsarbeiten sollen offene Fragen zu einer möglichen Verbesserung der Lagerfähigkeit von Milchviehgülle durch Rührvorgänge geklärt werden. Emissionen sollen möglichst vermieden werden. Da diese, wie in vorhergehenden Kapiteln beschrieben, vom pH-Wert abhängen, soll dieser möglichst auf niedrigem Niveau gehalten werden. Somit ergeben sich folgende Forschungsfragen:

- Haben unterschiedliche Rührvorgänge Auswirkungen auf den pH-Wert von Milchviehgülle?
- Haben unterschiedliche Rührvorgänge Auswirkungen auf C- und N-Emissionen aus Milchviehgülle?
- Stellen Rührvorgänge eine geeignete Möglichkeit zur Verbesserung der Lagerfähigkeit von Milchviehgülle dar?
- Wie wirkt sich die Lagerdauer auf den pH-Wert und die Emissionsbildung von Gülle aus?

3.2. Ziele

Da über eine Beeinflussung des pH-Werts Effekte auf die Emissionsbildung aus Milchviehgülle erwartet werden, ist es Ziel festzustellen, ob durch Rührvorgänge positive Effekte zur Stabilisierung des pH-Werts und zur Verminderung von Emissionen erwartet werden können. Dazu soll festgestellt werden, welchen Einfluss Rührvorgänge auf die Emissionsbildung haben. Des Weiteren soll die Auswirkung der Lagerdauer auf den pH-Wert und die Emissionsbildung festgestellt werden. Aus diesen Untersuchungen soll abgeleitet werden, ob das Rühren von Milchviehgülle eine praxistaugliche Möglichkeiten zur Vermeidung von Emissionen darstellt.

4. Methoden

4.1. ForschungspartnerInnen

Die Erstellung der vorliegenden Arbeit erfolgte in enger Zusammenarbeit mit dem Bio-Institut des LFZ-Raumberg-Gumpenstein, das die Forschungsarbeiten unter der Leitung von Walter Starz durchführte und die gemessenen Daten zur Verfügung stellte.

4.2. Datenerhebung

4.2.1. Versuchsort und Zeitraum

Die Forschungsarbeiten wurden am BIO-Institut des LFZ-Raumberg-Gumpenstein, dem „Moarhof“ durchgeführt. Der Moarhof befindet sich auf einer Seehöhe von 680 m bei einer Jahresdurchschnittstemperatur von 7 °C. Der Versuch wurde im Zeitraum vom 18.04.2013 bis zum 08.08.2013 durchgeführt.

Die Auswahl der Methode erfolgte in Anlehnung an vorausgegangene Forschungsarbeiten am LFZ-Raumberg-Gumpenstein (WENZEL und STARZ, s.a.).

4.2.2. Testsubstanz

Als Testsubstanz wurde die Gülle von den 30 Bio-Milchkühen des Moarhof aus der Wintersaison 2012/13 verwendet. Aufgrund des Vollweidebetriebs fällt in den Sommermonaten keine Gülle an. Die Futterration setzte sich während der Wintersaison aus 10,4 kg Grassilage, 3,2 kg Heu und 3,7 kg Kraftfutter zusammen.

Systembedingt war die Testsubstanz mit Leitungs- und Regenwasser verdünnt. Diese Wasserzufuhr ist auf das Waschwasser des Melkstandbodens und das Regenwasser des nicht überdachten Auslaufs zurückzuführen.

4.2.3. Allgemeines zur Messung /Versuchsdesign

Mit dem Ziel die Auswirkung von Rührvorgängen auf die Testsubstanz zu untersuchen, wurden in Versuchsgüllebehältern drei Rührvarianten (A) nicht, (B) einmal pro Tag 60 min und (C) 6-mal pro Tag 10 min gerührt, untersucht. Dabei diente die nicht gerührte Variante als Kontrollgruppe. In jeder Wiederholung wurden die Rührvarianten der Milchviehgülle zufällig drei Versuchsgüllebehältern zugewiesen (randomisiert) und über einen Zeitraum von zwei Wochen untersucht. Vier Wiederholungen stellten einen Durchgang dar. Insgesamt wurden zwei Durchgänge also acht Wiederholungen durchgeführt. Nach jeder neuen Wiederholung wurden die Varianten auf die

Versuchsgüllebehälter neu randomisiert (*Tabelle 1*). Statistisch handelt es sich dabei um eine einfaktorielle Blockanlage.

Tabelle 1: Versuchsdesign: Vier Wiederholungen bilden einen Durchgang und jedem der drei Behälter wird zufällig eine der drei Rührvarianten (A) nicht gerührt, (B) einmal pro Tag 60min gerührt und (C) 6-mal pro Tag 10min gerührt zugeteilt.

Durchgang	Wiederholung	Behälter	Variante
1	1	1	B
1	1	2	A
1	1	3	C
1	2	1	A
1	2	2	C
1	2	3	B
1	3	1	B
1	3	2	A
1	3	3	C
1	4	1	B
1	4	2	C
1	4	3	A
2	1	1	A
2	1	2	B
2	1	3	C
2	2	1	B
2	2	2	C
2	2	3	A
2	3	1	A
2	3	2	B
2	3	3	C
2	4	1	C
2	4	2	B
2	4	3	A

Durchgang 1 startete am 18.04.2013 und Durchgang 2 wurde vom 14.06.2013 bis zum 08.08.2013 durchgeführt.

Im ersten Durchgang wurde frische Gülle als Testsubstanz verwendet. Um die Auswirkung der Lagerung zu untersuchen, wurde die im ersten Durchgang verwendete Gülle in eigene Behälter

überführt und dort gelagert. Für jede der drei Rührvarianten gab es einen eigenen Behälter. In den Behälter der Variante A wurde also die Testsubstanz der Variante A überführt und zwar nach jeder Wiederholung. Nach Beendigung jeder Wiederholung kam daher erneut Gülle hinzu, bis sich am Ende des ersten Durchgangs im Behälter der Variante A ein Gemenge der Variante A aus den vier Wiederholungen befand. Dieses Gemenge aus dem ersten Durchgang der Variante A wurde im zweiten Durchgang wieder als Testsubstanz für dieselbe Variante verwendet. Auf diese Weise konnten Effekte der Lagerung festgestellt werden. Mit den Varianten B und C wurde gleichermaßen vorgegangen.

4.2.4. Verwendetes Material / Monitoring

Das Fassungsvermögen der Versuchsgüllebehälter betrug ca. 170 kg. Die Bauform war oval und in der Mitte der Behälter befand sich eine nicht durchgängige Trennwand (*Abbildung 1*). Die Behälter wurden mit NIRO-Stahl hergestellt. Ein schräg in die Behälter eintauchendes, elektrisch betriebenes Rührwerk konnte die Gülle in Bewegung setzen und einen mischenden, ovalen Strom um die Mittelwand erzeugen.

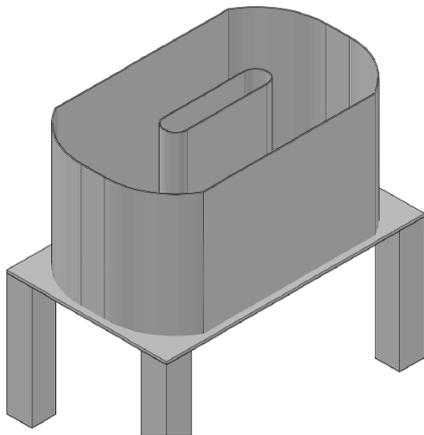


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Versuchsgüllebehälter

Die Versuchsgüllebehälter waren mit drei Messsonden der Firma WTW (2014a, 2014b) ausgestattet. Der pH-Wert und das Redox-Potential wurden mit SensoLyt® Messsonden (WTW, 2014a) und die elektrische Leitfähigkeit mit TetraCon® Messzellen (WTW, 2014b) bestimmt. Die Sondenköpfe tauchten in die Gülle ein. Die stündlich aufgezeichneten Messwerte wurden zur Auswertung der Daten in Tage unterteilt und daraus das Tagesmittel errechnet.

4.2.5. Analytik

In jeder Wiederholung wurden am ersten Tag, nach sieben Tagen und am letzten Tag Proben für die chemische Analyse gezogen. Der TM-Gehalt wurde durch Trocknung der Gülle bei 105°C über 48 Stunden ermittelt. Die Bestimmung des Rohasche-Gehalts (XA) erfolgte durch Veraschen im Muffelofen. Zur Ermittlung des Gesamtstickstoff-Gehalts (N) in der Frischmasse (FM) wurde das

Verfahren nach Kjeldahl verwendet. Der Ammonium-Gehalt (NH_4^+) in TM wurde photometrisch mittels Neßler-Reagenz ermittelt.

Die Gehalte an Mineralstoffen (P, K, Mg und Ca, *Tabellen 8-13*) wurde aus mit Salzsäurelösung versetzter Asche im ICP bestimmt.

Trockenproben (schonende Trocknung bei 50 °C) wurden zur Bestimmung von Kohlenstoff (C)-Emissionen bei jeder Wiederholung insgesamt zweimal, einmal beim Befüllen und ein zweites Mal nach zwei Wochen beim Entleeren des Versuchsgüllebehälters, gezogen. Nach der Verbrennungsmethode nach Dumas wurde der C-Gehalt bestimmt. Als Messgerät wurde eine CNS-Ausführung gewählt. Die Güllemengen in den Behältern wurden gewogen um mengenmäßige Emissionen indirekt zu messen. Die Emissionen werden in g/m^3 dargestellt. Durch Differenzbildung der Werte beim Befüllen und beim Entleeren wurde auf die C-Emissionen geschlossen. Ergaben sich rechnerisch negative Emissionswerte, also C-Einträge, wurden diese 0 gesetzt. Dies wird damit begründet, dass keine C-Quelle vorhanden war und rechnerische C-Einträge daher auf Mess- bzw. Probenahmefehler zurückgeführt wurden.

Die Berechnung der N-Emissionen in FM erfolgte äquivalent durch Differenzbildung der Werte beim Befüllen und Entleeren der Versuchsgüllebehälter.

4.3. Datenanalyse

Die Residuen der Daten wurden auf Normalverteilung und Varianzhomogenität untersucht und bestätigt. Für die statistische Auswertung wurde die MIXED-Prozedur (Programm SAS 9.4) verwendet. Die fixen Effekte bildeten Variante, Tag, und Durchgang sowie die Wechselwirkungen von Variante*Tag und Variante*Durchgang. Die Versuchswoche und die Güllebehälter wurden als zufällig (random) angenommen. Die Temperatur wurde als Covariable gewählt, um den Effekt von Temperaturschwankungen zu berücksichtigen. Das Signifikanzniveau wurde mit $p < 0,05$ gewählt. Bei der Darstellung der Ergebnisse werden die Least Square Means (LSMEANS) sowie der Standardfehler (SEM) und die Residualstandardabweichung (s_e) angegeben. Die paarweisen Vergleiche der LSMEANS wurden mittels Tukey-Test vorgenommen. Die Kennzeichnung signifikanter Unterschiede erfolgte mit unterschiedlichen Kleinbuchstaben.

5. Ergebnisse

5.1. Physikalische Eigenschaften

5.1.1. pH-Wert

Bei der ungerührten Kontrollvariante A blieb der pH-Wert weitestgehend konstant und schwankte zwischen 6,9 und 7,0. Bei den beiden Rührvarianten B und C hingegen stieg der pH-Wert im Laufe der Zeit an und stieg bei der Variante B von 7,0 auf 7,2 und bei der Variante C von 7,0 auf 7,3 (Abbildung 2). Die drei Varianten unterschieden sich signifikant voneinander ($p < 0,05$).

Tabelle 2: Legende für Tabellen und Abbildungen

Beschreibung		
Variante	A	nicht gerührt
	B	1-mal pro Tag 60 min gerührt
	C	6-mal pro Tag 10 min gerührt
Durchgang	1	Verwendung von frischer Gülle als Testsubstanz
	2	Verwendung von zuvor gelagerter Gülle als Testsubstanz
Abkürzungen	TM	Trockenmasse
Bedeutung	Monat	30 Tage

Tabelle 3: Physikalische Parameter der Gülle in Abhängigkeit der drei Varianten (siehe Legende Tabelle 2)

Parameter		Variante						p-Wert
		A		B		C		
		LSMEAN	SEM	LSMEAN	SEM	LSMEAN	SEM	
Elektrische Leitfähigkeit	mS cm ⁻¹	11,8 ^b	0,3	13,2 ^a	0,3	13,3 ^a	0,3	< 0,0001
pH-Wert		6,9 ^c	0,1	7,1 ^b	0,1	7,2 ^a	0,1	< 0,0001
Redox-Potenzial	mV	-466 ^b	7	-465 ^b	7	-449 ^a	7	< 0,0001

Tabelle 4: Physikalische Parameter der Gülle in Abhängigkeit der Durchgänge (siehe Legende Tabelle 2)

Parameter		Durchgang				p-Wert
		1		2		
		LSMEAN	SEM	LSMEAN	SEM	
Elektrische Leitfähigkeit	mS cm ⁻¹	12,7 ^a	0,3	12,8 ^a	0,3	0,2580
pH-Wert		7,0 ^b	0,1	7,1 ^a	0,1	< 0,0001
Redox-Potenzial	mV	-479 ^b	7	-441 ^a	7	< 0,0001

Tabelle 5: Physikalische Parameter der Gülle der Variante A in Abhängigkeit der Durchgänge (siehe Legende Tabelle 2)

Variante A Parameter		Durchgang				p-Wert
		1		2		
		LSMEAN	SEM	LSMEAN	SEM	
Elekttrische Leitfähigkeit	mS cm ⁻¹	11,6 ^a	0,3	12,1 ^a	0,3	0,1782
pH-Wert		6,9 ^b	0,1	7,0 ^a	0,1	0,0040
Redox-Potenzial	mV	-486 ^b	8	-446 ^a	8	< 0,0001

Tabelle 6: Physikalische Parameter der Gülle der Variante B in Abhängigkeit der Durchgänge (siehe Legende Tabelle 2)

Variante B Parameter		Durchgang				p-Wert
		1		2		
		LSMEAN	SEM	LSMEAN	SEM	
Elekttrische Leitfähigkeit	mS cm ⁻¹	13,3 ^a	0,3	13,1 ^a	0,3	0,9704
pH-Wert		7,0 ^b	0,1	7,1 ^a	0,1	0,0364
Redox-Potenzial	mV	-475 ^b	8	-454 ^a	8	0,0213

Tabelle 7: Physikalische Parameter der Gülle der Variante C in Abhängigkeit der Durchgänge (siehe Legende Tabelle 2)

Variante C Parameter		Durchgang				p-Wert
		1		2		
		LSMEAN	SEM	LSMEAN	SEM	
Elekttrische Leitfähigkeit	mS cm ⁻¹	13,2 ^a	0,3	13,4 ^a	0,3	0,9493
pH-Wert		7,1 ^a	0,1	7,2 ^a	0,1	0,2634
Redox-Potenzial	mV	-476 ^b	7	-422 ^a	8	< 0,0001

Die pH-Werte waren im ersten Durchgang mit einem Wert von 7,0 signifikant niedriger als im zweiten bei einem Wert von 7,1 (Tabelle 4). Ein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Durchgängen konnte bei den Varianten A und B festgestellt werden. Die pH-Werte stiegen von 6,9 auf 7,0 bei der Variante A (Tabelle 5) bzw. von 7,0 auf 7,1 bei der Variante B (Tabelle 6). Der pH-Wert der Variante C stieg von 7,1 auf 7,2, jedoch war dieser Unterschied nicht signifikant (Tabelle 7).

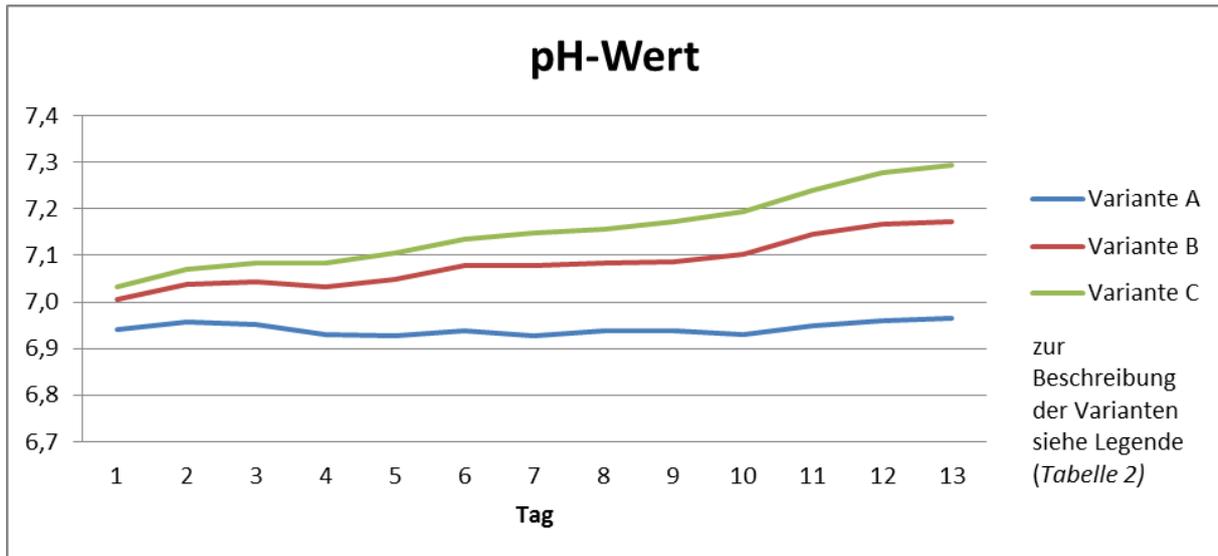


Abbildung 2: Verlauf des pH-Werts der drei Varianten

5.1.2. Redox-Potenzial

Das Redox-Potenzial sank bei allen drei Varianten in den ersten zwei bzw. drei Tagen (Abbildung 3). Das Redox-Potenzial der Varianten A und B unterschied sich nicht signifikant voneinander. Nach anfänglichen Werten von -457 mV bei der Variante A bzw. -451 mV bei der Variante B erreichten die Redox-Potenziale am dritten Tag einen Tiefstand bei jeweils -470 mV. Nach einem leichten Anstieg pendelten sich die Redox-Potenziale im Bereich zwischen -469 und -464 mV bei der Variante A bzw. zwischen -467 und -463 mV bei der Variante B ein. Die Variante C war signifikant von den beiden anderen Varianten verschieden. Nach dem anfänglichen Abfall stieg das Redox-Potenzial erneut an und überstieg mit einem Wert von -445 mV am vierten und fünften Tag den Anfangswert von -447 mV. Es blieb verglichen zu den Varianten A und B auf hohem Niveau und schwankte in Folge zwischen -454 und -444 mV.

Der Hauptfaktor Durchgang war für signifikante Unterschiede des Redox-Potenzials bei allen Varianten verantwortlich. Die LSMEANs waren im zweiten Durchgang jeweils höher als im ersten. Bei der Variante A stieg das Redox-Potenzial von -486 mV im ersten Durchgang auf -446 mV im zweiten (Tabelle 5), bei der Variante B von -475 auf -454 mV (Tabelle 6) und bei der Variante C von -476 auf -422 mV (Tabelle 7). Über alle Varianten hinweg betrachtet, stieg das Redox-Potenzial von -479 auf -441 mV (Tabelle 4).

Der pH-Wert wird durch das Redox-Potenzial mit einem Bestimmtheitsmaß R^2 von 0,381 nur beding beschrieben (Abbildung 4).

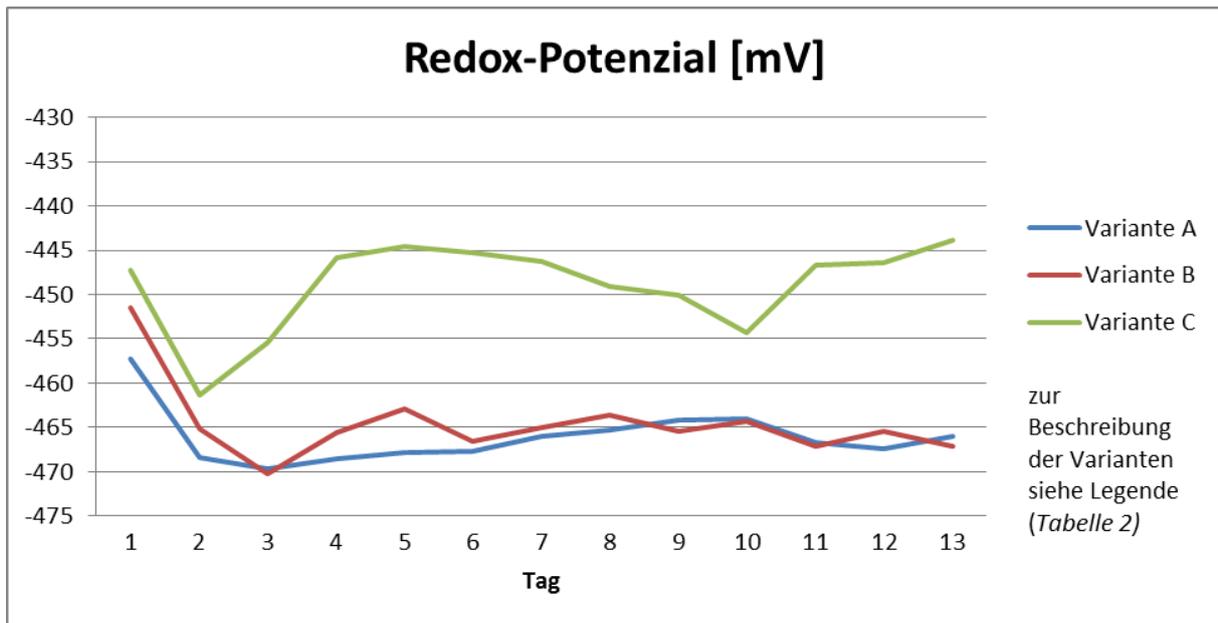


Abbildung 3: Verlauf des Redox-Potenzials der drei Varianten

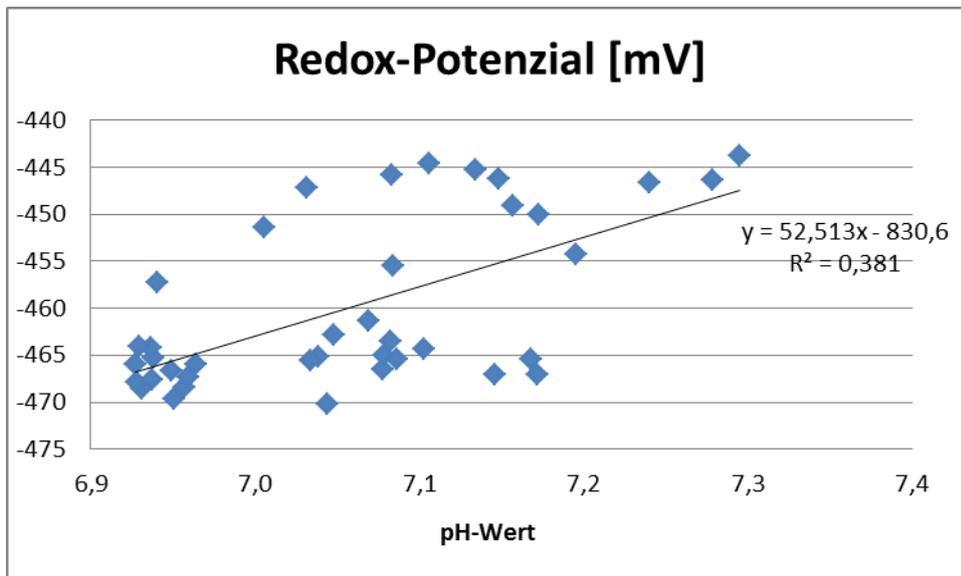


Abbildung 4: Redox-Potenzial in Abhängigkeit des pH-Werts

5.1.3. Elektrische Leitfähigkeit

Die Verläufe der elektrischen Leitfähigkeit waren bei allen drei Varianten relativ konstant (Abbildung 5). Während sich die Rührvarianten B und C mit einer elektrischen Leitfähigkeit von 13,2 bzw. 13,3 mS cm^{-1} nicht signifikant unterschieden, war die elektrische Leitfähigkeit der nicht gerührten Variante A mit einem Wert von 11,8 mS cm^{-1} signifikant niedriger gegenüber den Varianten B und C (

Tabelle 3).

Der Hauptfaktor Durchgang hatte keinen signifikanten Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit (Tabellen 4-7).

Während das Redox-Potenzial den Verlauf des pH-Werts nicht zufriedenstellend beschreibt, beschreibt die elektrische Leitfähigkeit mit einem Bestimmtheitsmaß R^2 von 0,712 den pH-Wert relativ gut (Abbildung 6).

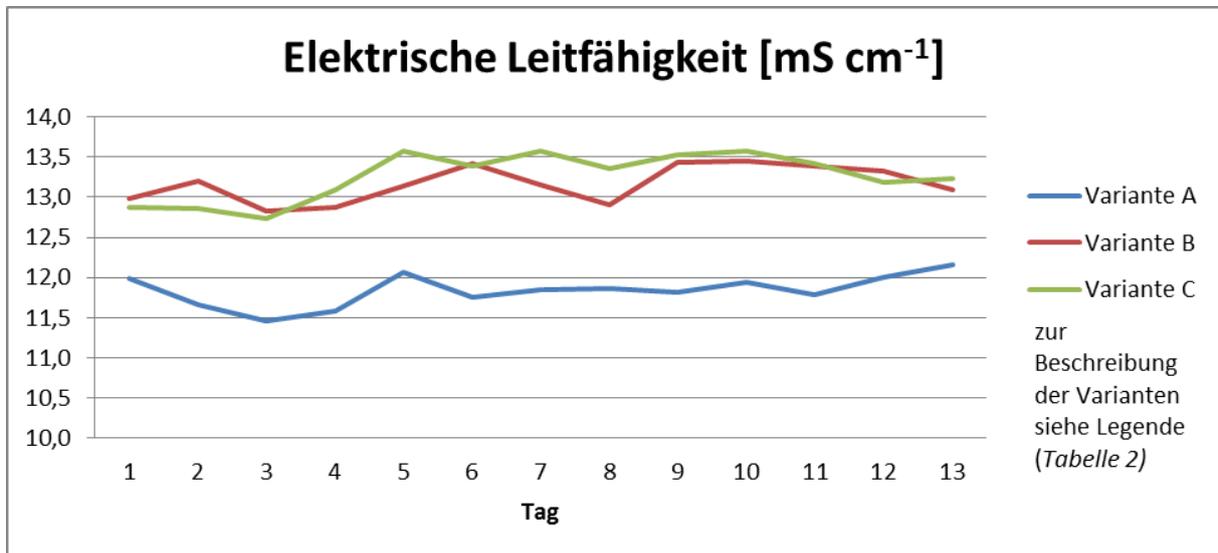


Abbildung 5: Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit der drei Varianten

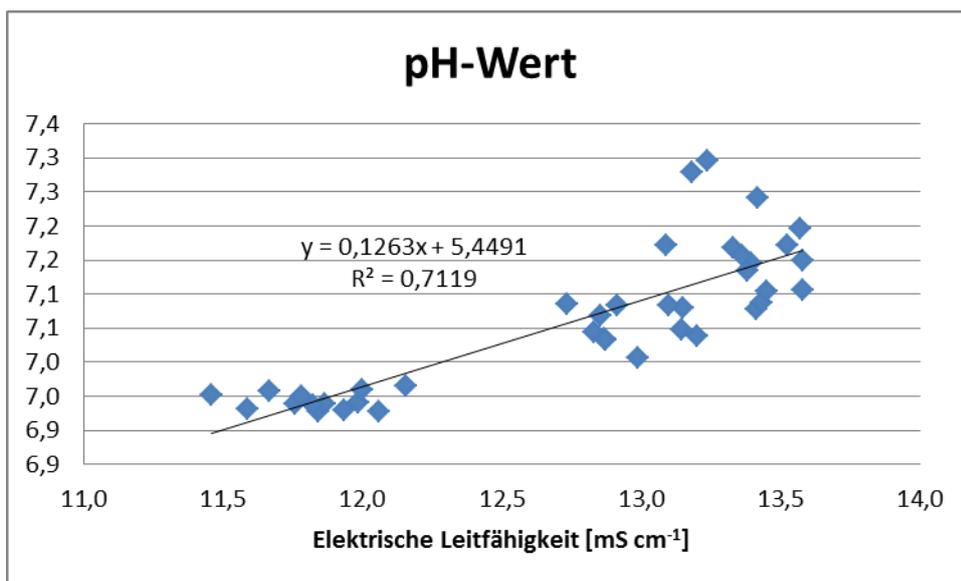


Abbildung 6: pH-Wert in Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit

5.2. Chemische Eigenschaften

5.2.1. Trockenmasse

Der TM-Gehalt wurde weder von der Variante noch vom Tag beeinflusst (Tabellen 12-13). Der Durchgang hatte jedoch bei allen Varianten einen signifikanten Einfluss auf den TM-Gehalt (Tabellen 9-11). Er betrug im ersten Durchgang 63 g/kg FM bzw. im zweiten 58 g/kg FM. Dies entspricht 6,3 Gew.% bzw. 5,8 Gew.% (Tabelle 8).

5.2.2. Mineralstoffgehalte

Die Mineralstoffgehalte können in den *Tabellen 8-13* abgelesen werden. Um eine Vergleichbarkeit der Mineralstoffgehalte zu gewährleisten, werden Rohasche-, Kalium-, Calcium-, Magnesium-, Phosphor-, N und NH₃-Gehalt auf die TM bezogen. Der N-Gehalt wurde zusätzlich in FM bestimmt.

Rohasche-, Kalium-, Calcium-, Magnesium-, Phosphor- und N-Gehalt in TM waren im zweiten Durchgang höher als im ersten. Der N-Gehalt in der FM sank und der NH₃-Gehalt in TM blieb konstant. Diese Beobachtung trifft auf alle drei Varianten zu. Die Unterschiede waren mit Ausnahme des Calcium-Gehalts in TM der Variante A und des Magnesium-, N- und Calcium-Gehalts in TM der Variante B signifikant.

Die Variante hatte keinen Einfluss auf die Mineralstoffgehalte der Gülle (*Tabelle 12*) und der Tag hatte mit Ausnahme vom Rohasche-Gehalt und dem N-Gehalt in der FM ebenfalls keinen Einfluss auf die Mineralstoffgehalte. Während der N-Gehalt in der FM von Tag 1 auf Tag 13 abfiel, stieg der Rohasche-Gehalt bezogen auf die TM an bzw. anders ausgedrückt sank die TM bezogen auf den Rohasche-Gehalt (*Tabelle 13*). Jede Variante für sich betrachtet, hatte der Tag keinen signifikanten Einfluss auf den Mineralstoffgehalt.

Tabelle 8: TM- und Mineralstoffgehalte der Gülle in Abhängigkeit der Durchgänge (siehe Legende Tabelle 2)

Parameter		Durchgang				p-Wert
		1		2		
		LSMEAN	SEM	LSMEAN	SEM	
Trockenmasse	g/kg FM	62,9 ^b	0,9	57,8 ^a	0,9	< 0,0001
Rohaschegehalt	g/kg TM	236,9 ^b	3,4	252,3 ^a	3,4	< 0,0001
Kaliumgehalt	g/kg TM	43,7 ^b	0,6	46,0 ^a	0,6	< 0,0001
Calciumgehalt	g/kg TM	22,6 ^b	0,6	25,0 ^a	0,6	< 0,0001
Magnesiumgehalt	g/kg TM	8,2 ^b	0,2	9,1 ^a	0,2	< 0,0001
Phosphorgehalt	g/kg TM	8,8 ^b	0,2	10,0 ^a	0,2	< 0,0001
Stickstoffgehalt	g/kg FM	2,75 ^b	0,01	2,65 ^a	0,01	< 0,0001
Stickstoffgehalt	g/kg TM	43,7 ^b	0,6	46,0 ^a	0,6	< 0,0001
Ammoniakgehalt	g/kg TM	13,5 ^a	0,2	13,7 ^a	0,2	0,4111

Tabelle 9: TM- und Mineralstoffgehalte der Gülle der Variante A in Abhängigkeit der Durchgänge
(siehe Legende Tabelle 2)

Variante A Parameter		Durchgang				
		1		2		p-Wert
		LSMEAN	SEM	LSMEAN	SEM	
Trockenmasse	g/kg FM	63,3 ^b	1,1	58,0 ^a	1,1	<0,0001
Rohaschegehalt	g/kg TM	237,6 ^b	3,9	252,4 ^a	3,9	0,0004
Kaliumgehalt	g/kg TM	43,2 ^b	0,7	45,8 ^a	0,7	0,0027
Calciumgehalt	g/kg TM	22,7 ^a	0,7	24,8 ^a	0,7	0,1174
Magnesiumgehalt	g/kg TM	8,3 ^b	0,2	9,0 ^a	0,2	0,0370
Phosphorgehalt	g/kg TM	8,9 ^b	0,3	9,9 ^a	0,3	0,0313
Stickstoffgehalt	g/kg FM	2,73 ^b	0,02	2,65 ^a	0,02	0,0025
Stickstoffgehalt	g/kg TM	43,2 ^b	0,7	45,8 ^a	0,7	0,0027
Ammoniakgehalt	g/kg TM	13,4 ^a	0,3	13,5 ^a	0,3	0,9999

Tabelle 10: TM- und Mineralstoffgehalte der Gülle der Variante B in Abhängigkeit der Durchgänge
(siehe Legende Tabelle 2)

Variante B Parameter		Durchgang				
		1		2		p-Wert
		LSMEAN	SEM	LSMEAN	SEM	
Trockenmasse	g/kg FM	62,1 ^b	1,1	58,0 ^a	1,1	0,0020
Rohaschegehalt	g/kg TM	239,3 ^b	3,9	251,6 ^a	3,9	0,0046
Kaliumgehalt	g/kg TM	44,5 ^a	0,7	46,0 ^a	0,7	0,2161
Calciumgehalt	g/kg TM	23,4 ^a	0,8	25,0 ^a	0,8	0,4784
Magnesiumgehalt	g/kg TM	8,4 ^a	0,2	9,1 ^a	0,2	0,0770
Phosphorgehalt	g/kg TM	8,9 ^b	0,3	10,0 ^a	0,3	0,0180
Stickstoffgehalt	g/kg FM	2,76 ^b	0,02	2,66 ^a	0,02	0,0002
Stickstoffgehalt	g/kg TM	44,5 ^a	0,7	46,0 ^a	0,7	0,2161
Ammoniakgehalt	g/kg TM	13,7 ^a	0,3	13,7 ^a	0,3	1,0000

Tabelle 11: TM- und Mineralstoffgehalte der Gülle der Variante C in Abhängigkeit der Durchgänge
(siehe Legende Tabelle 2)

Variante C Parameter		Durchgang				
		1		2		p-Wert
		LSMEAN	SEM	LSMEAN	SEM	
Trockenmasse	g/kg FM	63,4 ^b	1,1	57,5 ^a	1,1	<0,0001
Rohaschegehalt	g/kg TM	233,7 ^b	3,9	252,7 ^a	3,9	<0,0001
Kaliumgehalt	g/kg TM	43,6 ^b	0,7	46,0 ^a	0,7	0,0073
Calciumgehalt	g/kg TM	21,5 ^b	0,7	25,1 ^a	0,7	0,0003
Magnesiumgehalt	g/kg TM	7,9 ^b	0,2	9,1 ^a	0,2	<0,0001
Phosphorgehalt	g/kg TM	8,6 ^b	0,3	10,0 ^a	0,3	0,0002
Stickstoffgehalt	g/kg FM	2,76 ^b	0,02	2,64 ^a	0,02	<0,0001
Stickstoffgehalt	g/kg TM	43,6 ^b	0,7	46,0 ^a	0,7	0,0073
Ammoniakgehalt	g/kg TM	13,3 ^a	0,3	13,8 ^a	0,3	0,7305

Tabelle 12: TM- und Mineralstoffgehalte der Gülle in Abhängigkeit der Variante (siehe Legende Tabelle 2)

Parameter		Variante						p-Wert
		A		B		C		
		LSMEAN	SEM	LSMEAN	SEM	LSMEAN	SEM	
Trockenmasse	g/kg FM	60,6 ^a	1,0	60,0 ^a	1,0	60,4 ^a	1,0	0,7206
Rohaschegehalt	g/kg TM	245,0 ^a	3,5	245,5 ^a	3,5	243,2 ^a	3,5	0,5797
Kaliumgehalt	g/kg TM	44,5 ^a	0,6	45,3 ^a	0,6	44,8 ^a	0,6	0,2804
Calciumgehalt	g/kg TM	23,7 ^a	0,6	24,2 ^a	0,6	23,3 ^a	0,6	0,3047
Magnesiumgehalt	g/kg TM	8,7 ^a	0,2	8,7 ^a	0,2	8,5 ^a	0,2	0,2821
Phosphorgehalt	g/kg TM	9,4 ^a	0,3	9,5 ^a	0,3	9,3 ^a	0,3	0,7841
Stickstoffgehalt	g/kg FM	2,69 ^a	0,01	2,71 ^a	0,01	2,70 ^a	0,01	0,2517
Stickstoffgehalt	g/kg TM	44,5 ^a	0,6	45,3 ^a	0,6	44,8 ^a	0,6	0,2804
Ammoniakgehalt	g/kg TM	13,5 ^a	0,2	13,7 ^a	0,2	13,5 ^a	0,2	0,6811

Tabelle 13: TM- und Mineralstoffgehalte der Gülle in Abhängigkeit der Tage (siehe Legende Tabelle 2)

Parameter		Tag						p-Wert
		1		7		13		
		LSMEAN	SEM	LSMEAN	SEM	LSMEAN	SEM	
Trockenmasse	g/kg FM	61,0 ^a	1,0	60,8 ^a	1,0	59,4 ^a	1,0	0,0664
Rohaschegehalt	g/kg TM	242,2 ^b	3,5	243,2 ^{ab}	3,5	248,3 ^a	3,5	0,0234
Kaliumgehalt	g/kg TM	44,8 ^a	0,6	44,8 ^a	0,6	45,0 ^a	0,6	0,8811
Calciumgehalt	g/kg TM	23,6 ^a	0,6	24,1 ^a	0,6	23,6 ^a	0,6	0,5425
Magnesiumgehalt	g/kg TM	8,5 ^a	0,2	8,8 ^a	0,2	8,6 ^a	0,2	0,3935
Phosphorgehalt	g/kg TM	9,4 ^a	0,3	19,6 ^a	0,3	9,2 ^a	0,3	0,3263
Stickstoffgehalt	g/kg FM	2,73 ^b	0,01	2,71 ^b	0,01	2,66 ^a	0,01	0,0002
Stickstoffgehalt	g/kg TM	44,8 ^a	0,6	44,8 ^a	0,6	45,0 ^a	0,6	0,8811
Ammoniakgehalt	g/kg TM	13,7 ^a	0,2	13,3 ^a	0,2	13,8 ^a	0,2	0,1553

5.3. Emissionen

5.3.1. C-Emissionen

Der Parameter C-Emissionen wurde von der Variante nicht signifikant beeinflusst (Tabelle 14) und betrug 113,7 g/m³ FM pro Monat bei der Variante A, 110,7 g/m³ FM pro Monat bei der Variante B und 105,7 g/m³ FM pro Monat bei der Variante C. Die C-Emissionen verdoppelten sich im zweiten Durchgang gegenüber dem ersten (Tabelle 15) von 70,6 auf 149,5 g/m³ FM pro Monat. Für jede Variante für sich betrachtet konnte ebenfalls ein Anstieg der C-Emissionen vom ersten auf den zweiten Durchgang beobachtet werden, ohne sich jedoch signifikant zu unterscheiden (Tabellen 16-18).

5.3.2. N-Emissionen

Auch der Parameter N-Emissionen wurde von der Variante nicht signifikant beeinflusst (Tabelle 14) und betrug 7,3 g/m³ FM pro Monat bei der Variante A, 9,3 g/m³ FM pro Monat bei der Variante B und 10,3 g/m³ FM pro Monat bei der Variante C. Die N-Emissionen sanken bei allen Varianten vom ersten auf den zweiten Durchgang (Tabellen 16-18). Diese Unterschiede waren jedoch nicht

signifikant. Über alle Varianten betrachtet, betragen die N-Emissionen im ersten Durchgang 10,8 g/m³ FM pro Monat und im zweiten 7,1 g/m³ FM pro Monat (Tabelle 15). Wie bereits erwähnt, sind diese Werte jedoch nicht signifikant unterschiedlich.

Tabelle 14: Emissionen der Gülle pro Monat in Abhängigkeit der Varianten (siehe Legende Tabelle 2)

Parameter		Variante						p-Wert
		A		B		C		
		LSMEAN	SEM	LSMEAN	SEM	LSMEAN	SEM	
C-Emissionen	g/m ³ FM	113,7 ^a	41,0	110,7 ^a	41,9	105,7 ^a	41,9	0,9803
N-Emissionen	g/m ³ FM	7,3 ^a	19,3	9,3 ^a	3,5	10,3 ^a	3,5	0,7270

Tabelle 15: Emissionen der Gülle pro Monat in Abhängigkeit der Durchgänge (siehe Legende Tabelle 2)

Parameter		Durchgang				p-Wert
		1		2		
		LSMEAN	SEM	LSMEAN	SEM	
C-Emissionen	g/m ³ FM	70,6 ^b	37,6	149,5 ^a	37,6	0,0252
N-Emissionen	g/m ³ FM	10,8 ^a	3,1	7,1 ^a	3,1	0,2328

Tabelle 16: Emissionen der Gülle der Variante A pro Monat in Abhängigkeit der Durchgänge (siehe Legende Tabelle 2)

Variante A		Durchgang					
Parameter		1		2		p-Wert	
		LSMEAN	SEM	LSMEAN	SEM		
C-Emissionen	g/m ³ FM	33,1 ^a	49,6	194,3 ^a	51,5	0,1320	
N-Emissionen	g/m ³ FM	7,7 ^a	4,3	7,0 ^a	4,3	1,0000	

Tabelle 17: Emissionen der Gülle der Variante B pro Monat in Abhängigkeit der Durchgänge (siehe Legende Tabelle 2)

Variante B		Durchgang					
Parameter		1		2		p-Wert	
		LSMEAN	SEM	LSMEAN	SEM		
C-Emissionen	g/m ³ FM	84,6 ^a	53,3	136,9 ^a	53,2	0,9639	
N-Emissionen	g/m ³ FM	13,0 ^a	4,3	5,6 ^a	4,3	0,7117	

Tabelle 18: Emissionen der Gülle der Variante C pro Monat in Abhängigkeit der Durchgänge (siehe Tabelle 2)

Variante C		Durchgang					
Parameter		1		2		p-Wert	
		LSMEAN	SEM	LSMEAN	SEM		
C-Emissionen	g/m ³ FM	94,1 ^a	51,3	117,4 ^a	49,5	0,9980	
N-Emissionen	g/m ³ FM	11,7 ^a	4,3	8,8 ^a	4,3	0,9924	

6. Diskussion

Da, wie in vorgehenden Kapiteln beschrieben, ein Einfluss des pH-Werts auf die Emissionsbildung von Milchviehgülle erwartet wird, ist dieser Wert von besonderer Bedeutung. Dem Ziel der Emissionsvermeidung entsprechend, soll der pH-Wert auf möglichst niedrigem Niveau gehalten werden. Sowohl der Durchgang als auch die Variante hatten einen signifikanten Einfluss auf den pH-Wert (*Tabellen 3, 4*).

Der konstante Verlauf des pH-Werts der nicht gerührten Kontrollvariante A weist auf eine relativ zu den Rührvarianten B und C geringe biologische Aktivität hin. Der Anstieg des pH-Werts bei den Rührvarianten B und C kann durch den Abbau organischer Säuren erklärt werden (FRICK und MENZI, 1996, 2). Die erhöhte Sauerstoffzufuhr bei den Rührvarianten B und C regt die Oxidation der organischen Säuren an. Deren Abbau führt zu einem Anstieg des pH-Werts. Ein alternativer Erklärungsversuch stellt die Beeinflussung des pH-Werts durch die gasförmigen Verflüchtigungen von NH_3 und CO_2 dar. Aufgrund höherer Löslichkeit von NH_3 gegenüber CO_2 entweicht relativ mehr CO_2 . Dies führt zu einem Anstieg des pH-Werts bis die Gase in gleichen Mengen entweichen (HUSTED et al., 1991, 342f) (*siehe 2.3.2*). Die signifikant unterschiedlichen Verläufe des pH-Werts der beiden Rührvarianten B und C zeigen, dass der Effekt der Sauerstoffzufuhr nicht von der Rührdauer insgesamt, sondern von der Häufigkeit der Rührvorgänge abhängt.

Die Verläufe der elektrischen Leitfähigkeit weisen ebenfalls auf eine erhöhte Abbaurrate organischer Substanz und infolgedessen in Lösung gegangene Ionen hin. Die beiden Rührvarianten B und C zeigten einen ähnlichen Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit und waren signifikant höher als die nicht gerührte Variante A (

Tabelle 3) (*Abbildung 5*). Auf einen Zusammenhang zwischen pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit weist auch *Abbildung 6* hin. Der pH-Wert kann gut durch die elektrische Leitfähigkeit erklärt werden ($R^2=0,712$).

Der Abfall des Redox-Potenzials bei allen drei Varianten in den ersten Tagen (*Abbildung 3*) kann auf biologische Aktivität und einem damit einhergehenden erhöhten Sauerstoffverbrauch zurückgeführt werden. Der Anstieg und der in weiterer Folge höhere Verlauf des Redox-Potenzials der Variante C gegenüber den Varianten A und B lässt sich über die erhöhte Sauerstoffzufuhr durch das oftmalige Rühren erklären. Auch die Unterschiede zwischen den Varianten B und C zeigen, dass der Effekt der Sauerstoffzufuhr nicht von der Rührdauer insgesamt, sondern von der Häufigkeit der Rührvorgänge abhängt.

Die Ergebnisse der chemischen Parameter zeigen, dass Rührvorgänge keine signifikanten Einflüsse weder auf die TM noch auf die Mineralstoffgehalte haben.

Insgesamt ergaben sich mit einem durchschnittlichen TM-Gehalt von 63 g/kg FM im ersten bzw. 58 g/kg FM im zweiten Durchgang günstige Verdünnungsverhältnisse. Mit zunehmender Verdünnung ist mit einer pH-senkenden Wirkung zu rechnen (VAN DER STELT et al., 2005, 138) und bereits ab einer Verdünnung mit Wasser von 1:1 ist mit einer Verminderung der NH_3 -Emissionen zu rechnen (FRICK und MENZI, 1997, 4).

Im Hinblick auf die Emissionsbildung konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Rührvarianten festgestellt werden (*Tabelle 14*). Dennoch soll der Versuch angestellt werden, Tendenzen zu erkennen. Mit einem steigendem pH-Wert sind mit vermehrten NH_3 -Emissionen zu rechnen (*siehe 2.2.4*). Da der pH-Wert der Variante C signifikant über dem der Variante B und dieser wiederum über dem der Variante A liegt, ist daher von einem erhöhten Emissionspotenzial von NH_3 bei der Variante C gefolgt in abnehmender Reihenfolge von den Varianten B und A auszugehen. Die indirekt gemessenen N-Emissionen (*Tabelle 14*) stützten diese Annahme. Eine geringe Stichprobengröße könnte Ursache dafür sein, dass die gemessenen Unterschiede nicht signifikant waren. Untersuchungsergebnisse von (AMON et al., 2006, 160) weisen ebenfalls auf erhöhte N-Emissionen durch Belüftung hin. Sowohl kumulierte NH_3 - als auch N_2O -Emissionen von Lagerung und Ausbringung stiegen durch Belüftungsvorgänge.

Neben den mengenmäßigen Emissionen hat auch die Form der Emissionsraten einen entscheidenden Einfluss auf die Treibhauswirkung der austretenden Gase. Da der Großteil der Treibhausgas-Emissionen während der Lagerung von Gülle auf CH_4 zurückgeht, liegt die effektivste Möglichkeit der Reduktion von Treibhausgas-Emissionen in der Verminderung der CH_4 -Emissionen (AMON et al., 2006, 160). In Bezug auf die Emissionen von CH_4 , das unter anaeroben Bedingungen entsteht und etwa 21-mal so treibhauswirksam wie CO_2 ist (BMLFUW, 2012, 3), sind zwei Wirkungsmechanismen gegenseitig abzuwägen. Während ein hohes Redox-Potenzial gegen die Bildung die Bildung von CH_4 , das unter anaeroben Bedingungen entsteht, spricht, dürften hohe pH-Werte das Gegenteil bewirken. Der optimale pH-Wert für die Methanbildung liegt zwischen 6,8-7,8 (SCHIEDER et al., 2010, 11). Da jedoch die pH-Werte aller Varianten in diesem Bereich liegen, dürften Unterschiede in der CH_4 -Bildung nur zu einem geringen Teil auf die unterschieden pH-Werte zurückzuführen sein. Dem Redox-Potenzial kommt somit eine höhere Bedeutung in Bezug auf die CH_4 -Bildung zu. Da das Redox-Potenzial der Variante C signifikant höher war als das der Varianten A und B, ist von verminderten CH_4 -Emissionen bei der Variante C auszugehen. Die N_2O -Bildung wurde durch die Sauerstoffzufuhr jedoch vermutlich begünstigt. Da jedoch CH_4 für einen Großteil der Treibhausgaswirkung von Gülle verantwortlich ist (BERG et al. 2006, 133), überwiegt bei der Variante C vermutlich der Effekt der CH_4 -Verminderung über den der N_2O -Zunahme. Untersuchungen mit belüfteter Gülle von (AMON et al., 2006, 159f) scheinen diese Annahme zu bestätigen. Die Autoren führen an, dass die kumulierten Treibhausgas-Emissionen von Lagerung und Ausbringung bei belüfteter Gülle aufgrund gesunkener

CH₄-Emissionen trotz gestiegener N₂O-Emissionen gesunken waren. Von einem Einfluss des pH-Werts auf die N₂O-Emissionen ist bei keiner der drei Varianten auszugehen. Dieser Effekt ist erst bei tieferen pH-Werten anzutreffen (*siehe 2.2.3*). Die besten Voraussetzungen für die CH₄-Emissionsbildung hat die Variante B mit relativ hohem pH-Wert und gleichzeitig niedrigem Redox-Potenzial. Die Variante A kann als Gegenteil der Variante C mit einem niedrigem pH-Wert und Redox-Potenzial betrachtet werden, jedoch dürften die Unterschiede zur Variante B in Bezug auf die CH₄-Bildung relativ gering sein. Der pH-Wert der Variante A war zwar niedriger als der der Variante B, dennoch bewegt er sich innerhalb des optimalen Bereichs für die CH₄-Bildung.

Zusammenfassend betrachtet, ist das Emissionspotenzial von NH₃ der Variante A aufgrund des niedrigen pH-Werts relativ niedrig im Vergleich zu den Varianten B und C, jedoch ist davon auszugehen, dass die Variante C weniger Treibhausgase produziert als die beiden anderen Varianten. Hohe Werte bei pH-Wert und Redox-Potenzial der Variante B dürften sowohl NH₃- als auch CH₄-Emissionen begünstigen.

Aufgrund verschiedener angewandten Methoden zur Emissionsmessung in der Literatur ist ein direkter Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren schwierig. Ein Vergleich der Untersuchungsergebnisse mit den Ergebnissen von AMON et al. (2006) weist, unter Berücksichtigung unterschiedlicher Versuchszeiträume und -formen, anhand der in den *Tabellen 14-18* dargestellten Ergebnisse, auf relativ niedrige C- und N-Emissionen hin.

Auf lange Sicht ist auch insofern mit einem Unterschied zwischen der nicht gerührten Variante A und den beiden Rührvarianten B und C zu rechnen, als die Rührvorgänge die Bildung einer Schwimmdecke verhindern. Eine Schwimmdecke führt zu verminderten NH₃-Emissionen und eine zusätzliche Abdeckung kann diese weiter verringern (HERSENER et al., 2002, 47). Daher ist bei der nicht gerührten Variante A auf längere Sicht von einem zusätzlichen positiven Effekt der Schwimmdeckenbildung in Bezug auf die NH₃-Emissionen zu rechnen.

Die Variable Durchgang hatte einen Einfluss auf den pH-Wert, der im zweiten Durchgang signifikant höher war. Der Anstieg des pH-Werts mit der Zeit wurde bereits von mehreren Autoren dokumentiert (VAN DER STELT et al., 2005, 138; AMON et al., 2006, 157). Der Abbau von organischer Substanz und/oder gasförmige Emissionen in Form von CO₂ und NH₃ im Laufe der Zeit könnten für diesen Anstieg verantwortlich sein (*siehe 2.3.2*). Ein signifikant niedrigerer TM-Gehalt, der sich durch den Abbau organischer Substanz erklären lässt, und erhöhte C-Emissionen im zweiten Durchgang sind mit dieser Erklärung konsistent (*Tabellen 8, 15*). Die C-Emissionen waren im zweiten Durchgang sogar mehr als doppelt so groß wie im ersten. Jede Variante für sich betrachtet, stiegen die C-Emissionen ebenfalls vom ersten Durchgang auf den zweiten, obgleich keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden konnten. Eine geringen Probenzahl könnte dafür verantwortlich

sein. Die elektrische Leitfähigkeit war im zweiten Durchgang ebenfalls höher als im ersten. Dies könnte auf durch den Abbau organischer Substanz in Lösung gegangene Ionen hinweisen. Auch diese Unterschiede waren jedoch nicht signifikant. Die Variable Durchgang hatte außerdem keinen signifikanten Einfluss auf die N-Emissionen.

Die Versuchsgüllebehälter unterscheiden sich in einigen Eigenschaften von praxisüblichen Güllebehältern. Daher soll hier der Versuch angestellt werden, Unterschiede zwischen den Messungen an den Versuchsgüllebehältern und eben diesen praxisüblichen Güllebehältern bzw. -gruben einzuschätzen. Zum einen wirkt sich die Tiefe des Güllebehälters auf den pH-Wert aus, da die Löslichkeit von CO_2 aufgrund eines höheren hydrostatischen Drucks zunimmt (PATNI and JUI, 1985, 172) und zum anderen ist der Diffusionsweg des NH_3 zur Atmosphäre entscheidend für die Geschwindigkeit der NH_3 -Emission. Eine vergrößerte Oberfläche geht mit verkürzten Diffusionswegen und daraus resultierenden schnelleren Emission einher (LEICK, 2003,3). Aufgrund der Geometrien der Versuchsgüllebehälter ist daher mit erhöhten NH_3 -Emissionen gegenüber praxisüblichen Güllebehältern zu rechnen. Güllegruben haben größere Tiefen als die Versuchsgüllebehälter. Bei den Versuchen ergibt sich dadurch ein relativ großes Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen. Somit werden NH_3 -Emissionen begünstigt. Der pH-Wert senkende Effekt des gelösten CO_2 wird aufgrund der geringen Tiefe ebenfalls kaum auftreten.

Bei den Messungen sind bedingt durch die Dimensionen der Versuchsgüllebehälter erhöhte Temperaturschwankungen im Vergleich zu praxisüblichen Güllegruben zu erwarten. In der Nähe zur Oberfläche der Gülle treten Temperaturschwankungen stärker auf als in tieferen Schichten (PATNI and JUI, 1985, 163). Der Effekt der Temperaturschwankungen wurde im Modell daher durch die Einbindung der Temperatur als Covariable berücksichtigt.

7. Schlussfolgerung

Verschiedene Rührintervalle bzw. kein Rühren hatten keinen mengenmäßigen Einfluss auf die C- und N-Emissionen aus Milchviehgülle. Da es jedoch bei den Rührvarianten B und C im Vergleich zur nicht gerührten Variante A zu erhöhten pH-Werten kam, sind negative Auswirkungen auf das Emissionspotenzial der Gülle zu erwarten. Diese sind nicht nur für die Lagerung sondern vor allem auch für eine spätere Ausbringung relevant, da ein Großteil der NH_3 -Emissionen bei der Ausbringung auftritt. Rührvorgänge stellen daher keine geeignete Möglichkeit zur Verbesserung der Lagerfähigkeit dar und es wird geraten das Rühren der Gülle auf ein Minimum zu reduzieren, um eine negative Beeinflussung des pH-Werts zu vermeiden. Damit die Rührvorgänge bei Milchviehgülle reduziert werden können, ist es wichtig, möglichst geringe Stroh- und Futteranteile in das Substrat zu bekommen. Gerade langfaserige Substanzen erweisen sich durch die Bildung von schwer aufrührbaren Schwimmschichten als sehr ungünstig. Ein weiterer Faktor ist, dass Rührvorgänge einen zusätzlichen technischen und energetischen Aufwand darstellen und somit bei der Energieeffizienz schlecht abschneiden.

Sowohl pH-Wert als auch C-Emissionen waren im zweiten Durchgang höher als im ersten. Dies deutet darauf hin, dass pH-Wert und Emissionspotenzial von NH_3 und C-Emissionen während der Lagerung steigen. Aus Sicht der Emissionsbildung wären daher verkürzte Lagerzeiten vorzuziehen. Da dies über die Wintermonate, unter mitteleuropäischen Klimabedingungen und momentaner Gesetzeslage, nicht möglich ist, sollte langfristig die Stabilisierung des pH-Wertes in der Gülle angestrebt werden. Dabei genügt es, unter die kritische Grenze von pH- 7 zu fallen. Eine günstige und einfache Methode wäre die Verdünnung mit Regenwasser, da dieses wegen des gelösten CO_2 sauer wirkt. Daher sollten bei der Planung einer neuen Güllegrube ausreichende Lagerreserven miteingeplant werden.

8. Literaturverzeichnis

- AMON, B.; KRYVORUCHKO, V.; AMON, T. and ZECHMEISTER-BOLTENSTERN, S. (2006): Methane, nitrous oxide and ammonia emissions during storage and after application of dairy cattle slurry and influence of slurry treatment. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 112: 153-162.
- AMON, B.; KRYVORUCHKO, V.; AMON, T. und BOXBERGER, J. (s.a.): Wirkung der Abdeckung auf NH₃-, N₂O- und CH₄-Emissionen während der Lagerung von Milchviehflüssigmist. Online: http://www.nas.boku.ac.at/fileadmin/data/H03000/H93000/H93100/AmonPublikationen/Barbara_Amon/landtechnik_Wirkung_der_Abdeckung_auf_NH3-_N2O-_und_CH4-Emissionen_w_hrend_der_Lagerung_von_Milchviehfl_ssigmist_AmonB.pdf (25.07.2014).
- BARUNKE, A (2002): Die Stickstoffproblematik in der Landwirtschaft – Erfahrungen mit Stickstoffminderungspolitiken. Kiel: Wissenschaftsverlag Vauk Kiel.
- BERG, W.; BRUNSCH, R.; PAZSICZKI, I. (2006): Greenhouse gas emissions from covered slurry compared with uncovered during storage. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 112: 129-134.
- BMLFUW – Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (Hrsg.) (2006): Richtlinien für die sachgerechte Düngung – Anleitung zur Interpretation von Bodenuntersuchungsergebnissen in der Landwirtschaft. 6. Auflage. Online: <http://www.bmlfuw.gv.at/land/produktion-maerkte/pflanzliche-produktion/boden-duengung/Bodenschutz.html> (18.07.2014).
- BMLFUW – Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (Hrsg.) (2012): Klimawandel – „vom Acker bis zum Teller“. Online: http://www.bmlfuw.gv.at/publikationen/land/klima_acker_teller.html (18.07.2014).
- CLEMENS, J.; BERGMANN, S.; VANDRÉ, R. (2002): Reduced ammonia emissions from slurry after self-acidification with organic supplements. *Environmental Technology* 23: 429-435.
- DE KLEIN, C.; NOVOA, R. S. A.; OGLE, S.; SMITH, K. A.; ROCHETTE, P.; WIRTH, T. C.; McCONKEY, B.G.; MOSIER, A. and RYPDAL, K. (2006): N₂O Emissions from managed soils, and CO₂ Emissions from lime and urea application. IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories 4 - Agriculture, Forestry and Other Land Use: 11.1-11.54. Online: http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/pdf/4_Volume4/V4_11_Ch11_N2O&CO2.pdf (18.07.2014).

- DONG, H.; MANGINO, J.; McALLISTER, T. A.; HATFIELD, J. L.; JOHNSON, D. E.; LASSEY, K. R.; APRECIADA DE LIMA, M. and ROMANOVSKAYA, A. (2006): Emissions from livestock and manure management. IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories 4 - Agriculture, Forestry and Other Land Use: 10.1-10.87. Online: http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/pdf/4_Volume4/V4_10_Ch10_Livestock.pdf (18.07.2014).
- FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations (2006): livestock's long shadow – environmental issues and options. Online: <ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/010/a0701e/a0701e.pdf> (17.07.2014).
- FARQUHAR, G. D.; FIRTH, P. M., WETSELAAR, R and WEIR, B. (1980): On the Gaseous Exchange of Ammonia between Leaves and the Environment: Determination of the Ammonia Compensation Point. *Plant Physiologie* 66: 710-714.
- FRICK, R. und MENZI, H. (1996): Ammoniakverluste nach der Hofdüngeranwendung – Stark unterschiedliche Verluste je nach Bedingungen. FAT-Berichte 486. Online: http://www.gl.ch/documents/44_Ammoniakverluste_Hofduengeranwendung_FATBericht_486.pdf (29.07.2014).
- FRICK R. und MENZI H. (1997): Hofdüngeranwendung: Wie Ammoniakverluste vermindern? Auch einfache Maßnahmen wirken. FAT-Berichte 496.
- GEORGACAKIS, D.; SIEVERS, D. M.; IANNOTTI, E. L. (1982): Buffer stability in manure digesters. *Agricultural Wastes* 4: 427-441.
- GEYWITZ-HETZ, S.; BUßMANN, M.; SCHÖN, G. (1993): Einfluß einiger Umweltfaktoren auf die N₂O-Bildung durch Belebtschlamm unter anoxischen Bedingungen Influence of Some Environmental Conditions on N₂O-Release by Activated Sludge under Anoxic Conditions. *Acta hydrochimica et hydrobiologica* 21: 258-266.
- HANAKI, K.; HONG, Z. and MATSUO, T. (1992): Production of nitrous oxide gas during denitrification of wastewater. *Water Science and Technology* 26: 1027-1036.
- HERSENER, J.-L.; MEIER, U. und DINKEL, F. (2002): Ammoniakemissionen aus Gülle und deren Minderungsmaßnahmen – unter besonderer Berücksichtigung der Vergärung. Online: http://www.meritec.ch/pdf/Schlussbericht_Ammoniakemissionen_2002.pdf (12.08.2014).
- HUSTED, S.; JENSEN, L. S.; JØRGENSEN, S. S. (1991): Reducing ammonia loss from cattle slurry by the use of acidifying additives: The role of the buffer system. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 57: 335-349.

- KELL, D.B.; PECK, M.W.; RODGER, G. and MORRIS, J.G. (1981): On the permeability to weak acids and bases of the cytoplasmic membrane of clostridium pateurianum. Biochemical and biophysical research communications 99: 81-88.
- LANA, R. P.; RUSSELL, J.B. and VAN AMBURGH, M. E. (1998): The role of pH in regulating ruminal methane and ammonia production. Journal of animal science 76: 2190-2196. Online: <http://jas.fass.org/content/76/8/2190> (24.07.2014).
- PATNI, N. K.; JUI, P. Y. (1985): Volatile fatty acids in stored dairy-cattle slurry. Agricultural Wastes 13: 159-178.
- PAUL, J. W.; BEAUCHAMP, E. G. (1989): Relationship between volatile fatty acids, total ammonia, and pH in manure slurries. Biological Wastes 29: 313-318.
- PORTEJOIE, S.; MARTINEZ, J.; GUIZIOU, F. and COSTE, C.M. (2003): Effect of covering pig slurry stores on the ammonia emission processes. Bioresource Technology 87: 199-207.
- RINKE, G. (2000): Verminderung von Ammoniakemissionen aus Gülle durch die Zumischung von milchsäurehaltigem Restwasser aus der mechanischen Entwässerung feuchtkonservierter Biomasse als regenerativer Energieträger. Als Ms. gedr. Aachen: Shaker Verlag.
- REITZ, P. (2000): Untersuchungen zur Reduzierung der Ammoniakemissionen nach der Ausbringung von Rinderflüssigmist auf Grünland. Diss., Univ. Hohenheim.
- SCHIEDER, D.; GRONAUER, A.; LEBUHN, M.; BAYER, K., BECK, J.; HIEPP, G. und BINDER, S. (2010): Prozessmodell Biogas. Bayern Biogas Forum 2010 – 3. Online: http://www.biogas-forum-bayern.de/publikationen/Prozessmodell_Biogas.pdf (24.07.2014).
- SCHILS, R. L. M.; VAN DER MEER, H. G.; WOUTERS, A.P.; GEURINK, J.H. and SIKKEMA, K. (1999): Nitrogen utilization from diluted and undiluted nitric acid treated cattle slurry following surface application to grassland. Nutrient Cycling in Agroecosystems 53: 269-280.
- SØRENSEN, P.; ERIKSEN, J. (2009): Effects of slurry acidification with sulphuric acid combined with aeration on the turnover and plant availability of nitrogen. Agriculture, Ecosystems and Environment 131: 240-246.
- STARZ, W.; ROHRER, H. und PFISTER, R. (s.a.): Einfluss von Zeolith und einem Milchsäurebakterien-Präparat in der Milchviehfütterung auf die Qualität der Gülle. In: LFZ-Raumgerg-Gumpenstein (Hrsg.): Abschlussbericht KlinoSyn – Einsatz von Zeolith und einem Synbiotikum in der Milchviehfütterung.

- UBA - Umweltbundesamt (Hrsg.) (2013): Austria's National Inventory Report 2013 - Submission under the United Nations Framework, Convention on Climate Change and under the Kyoto Protocol. Report 0416. Online: <http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/REP0416.pdf> (18.07.2014).
- VAN DER HOEK, K. W. (1998): Estimating ammonia emission factors in Europe: Summary of the work of the UNECE ammonia expert panel. Atmospheric Environment 32: 315-316.
- VAN DER STELT, B.; TEMMINGHOFF, E. J. M.; VAN RIEMSDIJK, W. H. (2005): Measurement of ion speciation in animal slurries using the Donnan Membrane Technique. Analytica Chimica Acta 552: 135-140.
- VELTHOF, G. L.; OENEMA, O. (1993): Nitrous oxide flux from nitric-acid-treated cattle slurry applied to grassland under semi-controlled conditions. Netherlands Journal of Agricultural Science 41: 81-93.
- WENZL, W. und STARZ, W. (s.a.): Behandlung von Gülle mit bioaktiven Additiven im Pilot-Ferment (GÜKON-Bioreaktor). Interner Bericht LFZ-Gumpenstein.
- WTW (2014a): SensoLyt® pH-Messtechnik. Online: <http://www.wtw.de/de/produkte/online/phredox/sensolytr-phredox-messsonden.html> (15.07.2014).
- WTW (2014b): Leitfähigkeits-Messzellen. Online: <http://www.wtw.de/de/produkte/online/leitfaehigkeit/leitfaehigkeits-messzellen.html> (15.07.2014).

9. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung des Versuchsgüllebehälter	19
Abbildung 2: Verlauf des pH-Werts der drei Varianten	23
Abbildung 3: Verlauf des Redox-Potenzials der drei Varianten	24
Abbildung 4: Redox-Potenzial in Abhängigkeit des pH-Werts	24
Abbildung 5: Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit der drei Varianten	25
Abbildung 6: pH-Wert in Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit.....	25

10. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Versuchsdesign: Vier Wiederholungen bilden einen Durchgang und jedem der drei Behälter wird zufällig eine der drei Rührvarianten (A) nicht gerührt, (B) einmal pro Tag 60min gerührt und (C) 6-mal pro Tag 10min gerührt zugeteilt.	18
Tabelle 2: Legende für Tabellen und Abbildungen.....	21
Tabelle 3: Physikalische Parameter der Gülle in Abhängigkeit der drei Varianten (siehe Legende Tabelle 2)	21
Tabelle 4: Physikalische Parameter der Gülle in Abhängigkeit der Durchgänge (siehe Legende Tabelle 2).....	21
Tabelle 5: Physikalische Parameter der Gülle der Variante A in Abhängigkeit der Durchgänge (siehe Legende Tabelle 2).....	22
Tabelle 6: Physikalische Parameter der Gülle der Variante B in Abhängigkeit der Durchgänge (siehe Legende Tabelle 2).....	22
Tabelle 7: Physikalische Parameter der Gülle der Variante C in Abhängigkeit der Durchgänge (siehe Legende Tabelle 2).....	22
Tabelle 8: TM- und Mineralstoffgehalte der Gülle in Abhängigkeit der Durchgänge (siehe Legende Tabelle 2)	26
Tabelle 9: TM- und Mineralstoffgehalte der Gülle der Variante A in Abhängigkeit der Durchgänge (siehe Legende Tabelle 2)	27
Tabelle 10: TM- und Mineralstoffgehalte der Gülle der Variante B in Abhängigkeit der Durchgänge (siehe Legende Tabelle 2)	27
Tabelle 11: TM- und Mineralstoffgehalte der Gülle der Variante C in Abhängigkeit der Durchgänge (siehe Legende Tabelle 2)	27
Tabelle 12: TM- und Mineralstoffgehalte der Gülle in Abhängigkeit der Variante (siehe Legende Tabelle 2)	28
Tabelle 13: TM- und Mineralstoffgehalte der Gülle in Abhängigkeit der Tage (siehe Legende Tabelle 2)	28
Tabelle 14: Emissionen der Gülle pro Monat in Abhängigkeit der Varianten (siehe Legende Tabelle 2)	29

Tabelle 15: Emissionen der Gülle pro Monat in Abhängigkeit der Durchgänge (siehe Legende Tabelle 2)..... 29

Tabelle 16: Emissionen der Gülle der Variante A pro Monat in Abhängigkeit der Durchgänge (siehe Legende Tabelle 2)..... 29

Tabelle 17: Emissionen der Gülle der Variante B pro Monat in Abhängigkeit der Durchgänge (siehe Legende Tabelle 2)..... 29

Tabelle 18: Emissionen der Gülle der Variante C pro Monat in Abhängigkeit der Durchgänge (siehe Tabelle 2) 29

11. Anhang

