

# Verwendung von milchsäuren Nebenprodukten der Lebensmittelverarbeitung zur Reduktion der Ammoniakemissionen während der Güllelagerung

Johannes Hämmerle<sup>1,2\*</sup>, Walter Starz<sup>1</sup>, Hannes Rohrer<sup>1</sup>, Rupert Pfister<sup>1</sup> und Bernhard Freyer<sup>2</sup>

## Zusammenfassung

Die während der Güllelagerung entstehenden Ammoniakemissionen führen zu ökologischen, sowie zu ökonomischen Schäden und können durch die Senkung des pH-Werts der Gülle reduziert werden. Deshalb wurden in der folgenden Arbeit die Lenkungsmöglichkeiten des Gülle pH-Werts und die daraus resultierenden Emissionen durch die Zugabe von milchsäurehaltigen Flüssigkeiten untersucht. Der Versuch wurde am Institut für Biologische Landwirtschaft und Biodiversität der Nutztiere der HBLFA Raumberg-Gumpenstein durchgeführt. Dort wurde die hofeigene Rindergülle in drei Versuchsbehältern mit Sauerkrautsaft, Molke und Wasser in einem Mischungsverhältnis von 1:1 gemischt. Diese Gülleversuchsbehälter waren mit jeweils drei Sonden ausgestattet, welche kontinuierlich Daten über den pH-Wert, das Redox-Potential und die elektrische Leitfähigkeit ermittelten. Um die Nährstoffzusammensetzung der jeweiligen Varianten zu beurteilen wurden während des Versuches Proben gezogen und diese auf deren Inhaltsstoffe untersucht. Weiters wurden die Kohlenstoff- und Stickstoffemissionen während des Untersuchungszeitraumes ermittelt. Im Versuch wurde festgestellt, dass der pH-Wert durch die Molkezugabe auf pH 5,5 und durch die Zugabe von Sauerkrautsaft auf pH 5,9 reduziert werden konnte. In der mit Wasser verdünnten Variante hingegen konnte der pH-Wert lediglich auf pH 7,5 eingestellt werden. Ebenfalls wurde durch die Beimischung der milchsäurehaltigen Gülleverdünnungsmittel eine signifikante Reduktion der N-Emissionen von 3,5 g/m<sup>3</sup> FM (Wasser) auf 0,5 g/m<sup>3</sup> FM (Molke) bzw. 0,1 g/m<sup>3</sup> FM (Sauerkrautsaft) festgestellt. Durch die Zugabe von Sauerkrautsaft und Molke konnte zwar keine signifikante, aber eine tendenzielle Steigerung der C-Emissionen beobachtet werden. In Bezug auf die Nährstoffzusammensetzung konnte in der mit Wasser verdünnte Variante ein N-Gehalt von 2,2 g/kg FM festgestellt werden. Durch die Zugabe der Molke konnte eine Steigerung um 0,6 g/kg FM und durch die Sauerkrautsaftzugabe eine Steigerung um 0,9 g/kg FM erzielt werden. Ebenfalls konnte eine Steigerung des NH<sub>4</sub>-Gehalts von 0,9 g/kg FM (Wasser) auf 1,2 g/kg FM (Molke) bzw. 1,4 g/kg FM (Sauerkrautsaft) erreicht werden.

**Schlagwörter:** Ammoniakreduktion, Güllelagerung, pH-Wert, Sauerkrautsaft, Molke

## Summary

Ammonia is developed during slurry storage and leads to ecological and economical damages which could be lowered by reducing the pH-value of the slurry. Therefore, the steering possibilities of the slurry and the resulting emissions by addition of lactic acid containing liquids were examined. The experiment was performed at the Institute of Organic Farming and Farm Animal Biodiversity of the HBLFA Raumberg-Gumpenstein. The cattle slurry was filled in three containers and following the slurry was mixed with water, whey or sauerkraut juice in a mixing ratio of 1:1. All of the containers were equipped with three probes which collected constantly data about pH-value, redox potential and electrical conductivity. For the evaluation of the nutrient composition of each variant, samples were taken and examined during the experiment. Additionally the carbon- and nitrogen emissions were determined during the investigation period. It was discovered that the pH-value could be reduced to pH 5.5 by the addition of whey and to pH 5.9 by the addition of sauerkraut juice. The pH-value of the control variant, which was diluted with water, could only be reduced to pH 7.5. By mixing the slurry with the lactic acid containing liquids a significant reduction of the N-emissions from 3.5 g m<sup>-3</sup> FM (water) to 0.5 g m<sup>-3</sup> FM (whey) and 0.1 g m<sup>-3</sup> FM (sauerkraut juice) was determined. There wasn't a significant increase of the C-emissions discovered by adding sauerkraut juice or whey to the slurry but a trend was distinguishable. Regarding to the nutrient composition, the water diluted variant contained 2.2 g kg<sup>-1</sup> FM nitrogen. By adding whey to the slurry, the nitrogen content increased to 2.8 g kg<sup>-1</sup> FM. By adding sauerkraut juice the nitrogen content increased to 3.1 g kg<sup>-1</sup> FM. There was also an improvement of the NH<sub>4</sub>-content from 0.9 g kg<sup>-1</sup> FM (water) to 1.2 g kg<sup>-1</sup> FM (whey) and 1.4 g kg<sup>-1</sup> FM (sauerkraut juice) determined.

**Keywords:** ammonia reduction, manure storage, pH-value, sauerkraut juice, whey

<sup>1</sup> HBLFA Raumberg-Gumpenstein, Institut für Biologische Landwirtschaft und Biodiversität der Nutztiere, Raumberg 38, A-8952 Irnding-Donnersbachtal

<sup>2</sup> Universität für Bodenkultur, Institut für Ökologischen Landbau, Gregor-Mendel-Straße 33, A-1180 Wien

\* Ansprechpartner: Johannes Hämmerle, haemmerle\_j@gmx.at

## Einleitung

Die Verflüchtigung, Verfrachtung und Ablagerung von Ammoniak trägt zu einer Eutrophierung und Versauerung von Böden und somit zu einem Rückgang der Biodiversität und zum Waldsterben bei (B. AMON et al., 2001). Es wird angenommen, dass in Europa 80-90 % der Ammoniak-Emissionen aufgrund der landwirtschaftlichen Nutzung entstehen, wobei 75 % der tierischen Produktion zugeschrieben werden (J. WEBB et al, 2004). Neben den ökologischen Schäden durch die Ammoniak-Emissionen entstehen zusätzlich ökonomische Nachteile für die landwirtschaftlichen Betriebe aufgrund des erhöhten Stickstoffverlusts. Dieser muss wiederum durch Düngerzukauf oder durch pflanzenbauliche Maßnahmen kompensiert werden. Diese Verluste könnten durch die Lenkung verschiedener physikalischer Parameter während der Lagerzeit der Gülle reduziert werden. Als effektivste Maßnahme diese Emissionen zu reduzieren gilt die Steuerung des pH-Werts (R. FRICK et al., 1996). Dies kann unter anderem durch Verdünnung der Gülle mit Regenwasser, oder durch die Zugabe von organischen bzw. anorganischen Säuren gewährleistet werden (R. SCHRÖPEL et al., s.a.). Da die Zugabe von anorganischen Säuren in der ökologischen Landwirtschaft nicht gestattet ist, wird nicht weiter auf diese Maßnahme eingegangen. Das Ziel dieser Arbeit liegt darin, festzustellen ob der pH-Wert der Rindergülle mittels Zugabe von milchsauren Nebenprodukten der Lebensmittelverarbeitung während der Lagerung unter pH 7 gehalten werden kann. Weiters soll geprüft werden, inwiefern die pH-Wert Absenkung zur Reduktion gasförmiger Stickstoffverlusten beiträgt und wie sich dies auf die Nährstoffbilanz auswirkt.

## Methode

Der Versuch wurde am Lehr- und Forschungsbetrieb des Instituts für Biologische Landwirtschaft und Biodiversität der Nutztiere der HBLFA Raumberg-Gumpenstein durchgeführt. Die untersuchte Rindergülle stammte von den 30 hofeigenen Milchkühen die nach den Richtlinien der ökologischen Landwirtschaft gehalten werden. Aufgrund des Vollweidesystems fällt die Gülle fast ausschließlich in den Wintermonaten an, wo den Tieren eine Ration aus 16,6 % Heu, 75,8 % Grassilage und 7,6 % Kraftfutter vorgesetzt wird. Der Versuch wurde im Zeitraum vom 07.04.2016 bis 28.07.2016 in der HBLFA Raumberg-Gumpenstein durchgeführt. Der Versuch setzte sich aus zwei aufeinanderfolgenden Durchgängen zusammen. Vier Wiederholungen stellten einen Durchgang dar, wobei jede Wiederholung zwei Wochen lang dauerte. Insgesamt ergaben sich somit acht Wiederholungen mit einer gesamten Versuchsdauer von 16 Wochen. Die untersuchten Varianten (A) Rindergülle mit Wasser, (B) Rindergülle mit Molke und (C) Rindergülle mit Sauerkrautsaft wurden jeweils in einem Mischungsverhältnis von 1:1 erstellt. Die drei Varianten wurden zu Beginn jeder Wiederholung den Gülleversuchsbehältern zufällig zugewiesen. Nach einem Untersuchungszeitraum von zwei Wochen wurde die Gülle einer jeden Variante in einen von drei Kunststoffbehältern überführt und zwischengelagert. Dieser Ablauf wurde bei allen vier Wiederholung des ersten Durchgangs durchgeführt. Die zwischengelagerte Versuchsgülle wurde im zweiten Durchgang wiederum als Testsubstanz für die selbe Variante verwendet. Durch die Zwischenlagerung konnten die Auswirkungen der Lagerung

auf die Gülle festgestellt werden. Die drei Gülleversuchsbehälter wiesen ein Fassungsvermögen von je 200 kg auf und wurden aufgrund der hohen Materialbeanspruchung aus rostfreiem Stahl hergestellt. Diese wurden mit drei Messsonden ausgestattet. Der pH-Wert und das Redox-Potential konnten mit zwei SensoLyt® Messsonden (WTW, 2014a) bestimmt werden. Die elektrische Leitfähigkeit wurde mit einer TetraCon® Messzelle (WTW, 2014b) ermittelt.

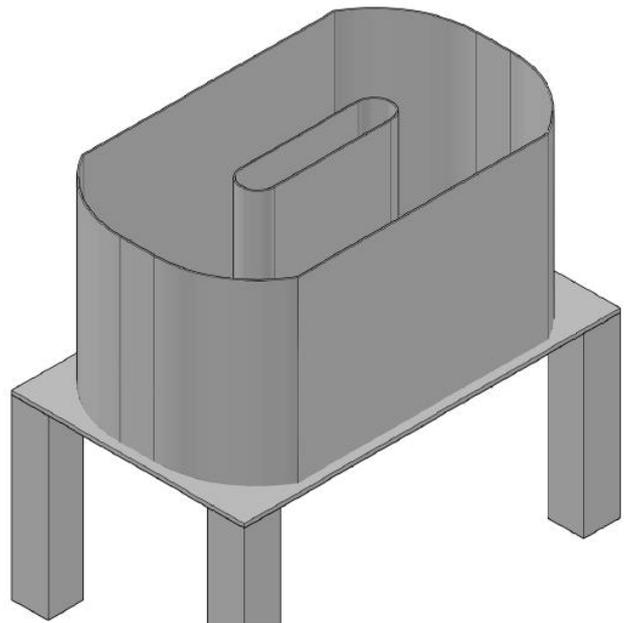


Abbildung 1: Schematische Darstellung eines Gülleversuchsbehälters



Abbildung 2: Gülleversuchsbehälter während des Versuchsablaufs

Tabelle 1: Zusammenfassung der untersuchten Gülleeigenschaften

Physikalische Parameter	Chemische Eigenschaften	Emissionen
Elektrische Leitfähigkeit	Trockenmassegehalt	in FM
pH-Wert	Rohaschegehalt	in TM
Redox-Potential	Kaliumgehalt	in TM
	Calciumgehalt	in TM
	Magnesiumgehalt	in TM
	Phosphorgehalt	in TM
	Stickstoffgehalt	in TM & FM
	Ammoniumgehalt	In TM & FM

Für die Bestimmung der jeweiligen chemischen Eigenschaften (Tabelle 1) wurde am ersten, am siebten und am letzten Tag jeder Wiederholung eine Frischprobe aus jedem Gülleversuchsbehälter gezogen und im Labor der HBFLA Raumberg-Gumpenstein untersucht. Zur Emissionsbestimmung wurden am Beginn und am Ende jeder Wiederholung eine Frischprobe gezogen, getrocknet und mithilfe der Verbrennungsmethode nach Dumas wurde der Kohlenstoffgehalt bestimmt. Zusätzlich wurden die Versuchsbehälter zu Beginn und am Ende jeder Wiederholung gewogen und durch die Gewichtsreduktion konnte so indirekt auf mögliche Emissionen geschlossen werden.

Die Versuchsdaten wurden mit dem Softwareprogramm SAS 9.4 ausgewertet. Dazu wurde die MIXED-Prozedur verwendet. Die Residuen wurden auf Normalverteilung und auf Varianzhomogenität geprüft und konnten bestätigt werden. Als fixe Effekte dienten die Variante, der Durchgang und der Tag, sowie die Wechselwirkungen aus Variante\*Durchgang und Variante\*Tag. Es wurden die Versuchswochen und die Versuchsgüllebehälter als zufällig (random) angenommen. Um die Auswirkung von Temperaturschwankungen abzumildern, wurde die mitgemessenen Gülletemperaturen als Kovariable in das Modell mit aufgenommen. Das Signifikanzniveau wurde mit  $p < 0,05$  festgelegt. In den Ergebnissen werden die LSMEANS (Least Square Means) und der SEM (Standardfehler) präsentiert. Mittels Tukey-Test erfolgte der paarweise Mittelwertsvergleich. Die Feststellung von signifikanten Unterschieden wurde mit verschiedenen Kleinbuchstaben

kenntlich gemacht.

## Ergebnisse

Bei der mit Wasser verdünnten Variante wurde der höchste pH-Wert festgestellt (Tabelle 2). Durch die Verdünnung mit Sauerkrautsaft konnte der pH-Wert gegenüber der Wasserverdünnung um 1,6 pH Punkte abgesenkt werden. Der niedrigste pH-Wert konnte mit pH 5,5 durch die Molkeverdünnung erzielt werden. In der Literatur konnten durch den Einsatz von fünfzigprozentiger Milchsäure eine pH-Reduktion auf pH 4,5 erreicht werden (BERG et al., 1998).

Die mit Wasser verdünnte Variante wies mit 14,1 mS/cm die geringste elektrische Leitfähigkeit auf (Tabelle 2). Durch die Molkeverdünnung stieg die elektrische Leitfähigkeit um 13 % und bei der Verdünnung mit Sauerkrautsaft um 68 % gegenüber der Wasserverdünnung an. Durch die Verdünnung einer Rindergülle mittels Molkezugabe (Verhältnis 1:1) konnten Buchgraber und Resch (1997) eine elektrische Leitfähigkeit von 16 – 17 % erzielen.

Das niedrigste Redox-Potential wurde bei der Wasserverdünnung mit -542,7 mV festgestellt (Tabelle 2). Durch die Sauerkrautsaftverdünnung erhöhte sich das Redox-Potential um 102,5 mV gegenüber der Variante mit Wasserverdünnung. Bei der molkeverdünnten Variante wurde das höchste Redox-Potential mit -392,6 mV ermittelt.

In der mit wasserverdünnten Variante konnten die höchsten Gehalte an Kalium, Calcium, Magnesium und Stickstoff- und Ammonium in der Trockenmasse festgestellt werden (Tabelle 3). Durch die Molkeverdünnung konnten lediglich die höchsten Phosphorgehalte festgestellt werden, jedoch konnte eine Steigerung im Stickstoff- und Ammoniumgehalt in der Frischmasse gegenüber der Wasserverdünnung festgestellt werden. In einer von Buchgraber und Resch (1997) behandelten Gülle konnte durch die Molkezugabe ebenfalls eine N-Steigerung festgestellt werden. Die mit Sauerkrautsaft verdünnte Variante wies den höchsten

Tabelle 2: Die physikalischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Variante

Parameter	Einheit	Wasser		Variante Molke		Variante Sauerkrautsaft		p-Wert
		LSMEAN	SEM	LSMEAN	SEM	LSMEAN	SEM	
pH-Wert		7,5 <sup>a</sup>	0,1	5,5 <sup>c</sup>	0,1	5,9 <sup>b</sup>	0,1	<0,0001
Elektrische Leitfähigkeit	mS/cm	14,1 <sup>c</sup>	0,3	15,9 <sup>b</sup>	0,3	23,7 <sup>a</sup>	0,3	<0,0001
Redox-Potential	mV	-542,7 <sup>c</sup>	12,5	-392,6 <sup>a</sup>	12,50	-440,2 <sup>b</sup>	12,6	<0,0001

Tabelle 3: Die chemischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Varianten

Parameter	Einheit	Wasser		Variante Molke		Variante Sauerkrautsaft		p-Wert
		LSMEAN	SEM	LSMEAN	SEM	LSMEAN	SEM	
TM-Gehalt	g/kg FM	40,3 <sup>c</sup>	1,0	60,1 <sup>b</sup>	1,0	62,6 <sup>a</sup>	1,0	<0,0001
XA-Gehalt	g/kg TM	273,8 <sup>b</sup>	6,5	219,6 <sup>c</sup>	6,5	291,9 <sup>a</sup>	7,2	<0,0001
K-Gehalt	g/kg TM	68,2 <sup>a</sup>	1,4	56,8 <sup>c</sup>	1,4	60,7 <sup>b</sup>	1,4	<0,0001
Ca-Gehalt	g/kg TM	23,4 <sup>a</sup>	0,3	19,1 <sup>b</sup>	0,3	18,4 <sup>b</sup>	0,3	<0,0001
Mg-Gehalt	g/kg TM	7,7 <sup>a</sup>	0,1	5,7 <sup>b</sup>	0,1	5,5 <sup>c</sup>	0,1	<0,0001
P-Gehalt	g/kg TM	9 <sup>a</sup>	0,2	9,2 <sup>a</sup>	0,2	7,2 <sup>b</sup>	0,2	<0,0001
N-Gehalt	g/kg TM	54,6 <sup>a</sup>	1,3	46,8 <sup>c</sup>	1,3	49,9 <sup>b</sup>	1,3	<0,0001
N-Gehalt	g/kg FM	2,2 <sup>c</sup>	0,0	2,8 <sup>b</sup>	0,0	3,1 <sup>a</sup>	0,0	<0,0001
NH4-Gehalt	g/kg TM	23,3 <sup>a</sup>	0,9	20,5 <sup>b</sup>	0,9	22,7 <sup>ab</sup>	0,9	<0,0358
NH4-Gehalt	g/kg FM	0,9 <sup>c</sup>	0,0	1,2 <sup>b</sup>	0,0	1,4 <sup>a</sup>	0,0	<0,0001

Tabelle 4: Die C-Emissionen in Abhängigkeit der Varianten

Parameter	Einheit	Variante						p-Wert
		Wasser		Milke		Sauerkrautsaft		
		LSMEAN	SEM	LSMEAN	SEM	LSMEAN	SEM	
C-Emissionen	g/m <sup>3</sup> FM	8,5	22,7	35,4	22,7	54	22,7	0,3828

Tabelle 5: Die N-Emissionen in Abhängigkeit der Varianten

Parameter	Einheit	Variante						p-Wert
		Wasser		Milke		Sauerkrautsaft		
		LSMEAN	SEM	LSMEAN	SEM	LSMEAN	SEM	
N-Emissionen	g/m <sup>3</sup> FM	3,2 <sup>a</sup>	1	0,5 <sup>b</sup>	1	0,1 <sup>b</sup>	1	0,0155

Trockenmassegehalt, Rohaschegehalt und Stickstoff- und Ammoniumgehalt in der Frischmasse auf.

Bei den C-Emissionen konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Varianten, den Durchgängen und den Variantendurchgängen festgestellt werden (Tabelle 4). Jedoch konnten bei allen genannten Faktoren numerische Unterschiede beobachtet werden. Die geringsten C-Emissionen wurden mit 8,5 g/m<sup>3</sup> FM in der mit Wasser behandelten Variante festgestellt. Die mit Molke verdünnte Variante wies einen um 26,9 g/m<sup>3</sup> FM erhöhten Kohlenstoffverlust gegenüber der Wasserverdünnung auf. Durch die Verdünnung mit Sauerkrautsaft erhöhte sich der Kohlenstoffverlust um 45,4 g/m<sup>3</sup> FM gegenüber der Wasserverdünnung.

In der mit wasserverdünnten Variante wurden mit 3,2 g/m<sup>3</sup> FM die höchsten N-Emissionen nachgewiesen (Tabelle 5). Durch die Molkeverdünnung konnten die N-Emissionen signifikant um 81,5 % und durch die Sauerkrautsaftbehandlung signifikant um 96,9 % gegenüber der Wasserverdünnung reduziert werden. Hierbei konnten die Ergebnisse von Berg et al. (1998) bestätigt werden, welche durch eine pH-Reduktion auf pH 5 mittels Milchsäure eine Ammoniakreduktion um 80–90 % erzielten. Zwischen der Molke- und Sauerkrautsaftbehandlung konnte kein signifikanter Unterschied in Bezug auf die N-Emissionen nachgewiesen werden.

#### Schlussfolgerung

Durch den Einsatz von milchsauren Güllebehandlungsmitteln konnte der pH-Wert reduziert und unter pH 6 gehalten werden. Durch diese pH-Wert Absenkung konnten die N-Emissionen, wie erwartet, stark reduziert werden. Zusätzlich stiegen durch die Güllebehandlung die C-Emissionen numerisch stark an. Die konkrete Zusammensetzung dieser

Emissionen sollten in zukünftigen Forschungsarbeiten untersucht und bei der Beurteilung der Klimarelevanz mitberücksichtigt werden. Aufgrund der Stickstoffverwertung der Molke und des Sauerkrautsafts und durch die reduzierten N-Emissionen während der Güllelagerung konnte ein N- und NH<sub>4</sub>-Anstieg in der Frischmasse beobachtet werden. Durch diese Stickstoffanreicherung kann die Düngereffizienz des Wirtschaftsdüngers erhöht und in weiterer Folge die Nährstoffversorgung der Pflanzenbestände verbessert werden.

#### Literatur

- Amon, B., Amon, T., Boxberger, J., & Alt, C. (2001): Emissions of NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> from dairy cows housed in a farmyard manure tying stall (housing, manure storage, manure spreading). *Nutrient cycling in Agroecosystems*, 60(1-3), 103-113.
- Berg, W., Hörnig, G., & Türk, M. (1998): Güllebehandlung mit Milchsäure. *LANDTECHNIK–Agricultural Engineering*, 53(6), 378-379.
- Buchgraber K. & Resch R. (1997): Molke als Gülleverdünnungsmittel und Düngemittel für das Dauergrünland. Bundesanstalt für alpenländische Landwirtschaft Gumpenstein, Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Wien.
- Frick, R., Menzi, H., & Katz, P. (1996): Ammoniakverluste nach der Hofdüngeranwendung. *FAT Berichte*, (486).
- Schröpel, R., Henkelmann, G. (s.a.): Untersuchungen zur Wirkung verschiedener Präparate auf Rindergülle. Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft.
- Webb, J., Menzi, H., Pain, B. F., Misselbrook, T. H., Dämmgen, U., Hendriks, H., & Döhler, H. (2005): Managing ammonia emissions from livestock production in Europe. *Environmental pollution*, 135(3), 399-406.