

**UNECE CLRTAP / TFRN – Gutachten zur Anwendung von Minderungstechniken zur Reduktion von Ammoniakemissionen in der Landwirtschaft durch „Ansäuern von Gülle“ und deren Wirkungen auf Boden und Umwelt**

**Vorläufige Zusammenfassung wichtigster Ergebnisse**

Die ökologischen Auswirkungen des anthropogenen Eingriffs in den globalen Stickstoff(N)haushalt werden heute für gravierender gehalten als jene, die von den durch anthropogene Spurengasemissionen hervorgerufen Klimaveränderungen ausgehen (Steffen et al. 2015, Rockström et al. 2009). Die Reduktion von N-Einträgen in die Umwelt gehört daher zu den wichtigsten Zielen der Umweltpolitik.

Mit Abstand bedeutendster N-Emittent ist der landwirtschaftliche Sektor. Insbesondere die Güllebasierte Tierhaltung trägt einen entscheidenden Anteil zu den Ammoniak(NH<sub>3</sub>)emissionen in die Umwelt bei.

Ursache für die Ausgasung von NH<sub>3</sub> aus Gülle ist der hohe pH-Wert in der Gülle, bei dem das chemische Gleichgewicht zwischen NH<sub>4</sub><sup>+</sup> und NH<sub>3</sub> auf der Seite des Ammoniaks liegt. Mittels Säurezugabe kann das Gleichgewicht zugunsten von NH<sub>4</sub><sup>+</sup> verschoben werden. Dadurch lässt sich die NH<sub>3</sub>-Ausgasung aus Gülle theoretisch komplett unterdrücken.

Der pH-Wert in der Gülle beeinflusst neben dem Gleichgewicht der ammoniakalischen N-Spezies jedoch auch weitere chemische Gleichgewichte, biochemische und biologische Reaktionen sowie physikalische Eigenschaften der Gülle. Angesäuerte Gülle führt nach Ausbringung auch im Boden zu Reaktionen, die einerseits von der Säure, andererseits von der konjugierten Base ausgehen. Hinzu kommt, dass sehr unterschiedliche Substanzen zur Ansäuerung von Gülle eingesetzt werden können. Neben der Schwefelsäure kommen andere starke Mineralsäuren in Frage, auch organische Säuren können eingesetzt werden und darüber hinaus liegen Arbeiten zur Wirkung saurer Salze vor. Insgesamt ergibt sich damit ein komplexes Wirkungsgefüge, welches umfassend untersucht werden muss, um die Umweltverträglichkeit der Gülleansäuerung beurteilen zu können. Vor diesem Hintergrund hat das UBA den Auftrag erteilt, das bisher dazu vorliegende Wissen zusammenzustellen und die Frage, ob die Ansäuerung von Gülle eine umweltverträgliche, praktikable Maßnahme zur Reduktion der NH<sub>3</sub>-Emissionen der Landwirtschaft sein kann, zu bearbeiten.

Im Hinblick auf den Einsatz von Schwefelsäure zur Gülleansäuerung liegen mittlerweile zahlreiche Untersuchungen vor, die neben der emissionsmindernden Wirkung sowohl die Wirkungen auf die Gülleeigenschaften selbst als auch auf den Boden und das Pflanzenwachstum zu Ziel hatten.

Die hier auf Bitte des UBA zu einem frühen Zeitpunkt der Projektbearbeitung vorgelegte Zusammenfassung liefert ein erstes vorläufiges Urteil zur NH<sub>3</sub>-Emissionsminderung und zu den Umweltwirkungen durch den Einsatz von Schwefelsäure zur Ansäuerung von Gülle. Im ausführlichen Abschlussbericht werden auch alternative sauer wirkende Substanzen vergleichend beurteilt. Auch Aussagen zur rechtlichen Einordnung und Hinweise zur technischen Umsetzung erfolgen erst im Abschlussbericht.

## 1 Wie stark wird die NH<sub>3</sub>-Emission aus Gülle durch Ansäuerung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verringert?

Die Ansäuerung kann im Stall, im Lager oder erst bei der Ausbringung erfolgen. Die Ansäuerung im Stall verringert sowohl die NH<sub>3</sub>-Ausgasungen in Stall und Lager als auch bei der Ausbringung, während die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Zugabe direkt bei der Ausbringung nur die NH<sub>3</sub>-Ausgasungen auf dem Feld reduzieren kann. Fangueiro et al. (2015) geben in ihrem Literaturreview Reduktionsraten zwischen 15 und 98 % über alle Verfahren hinweg an. Die Wirksamkeit der Ansäuerung ist stark vom eingestellten pH-Wert in der Gülle abhängig. Beispielsweise verringerten pH-Werte von 6,0, 5,8 und 5,5 die NH<sub>3</sub>-Ausgasungen aus angesäuerter Gülle verglichen mit jener aus unbehandelter Gülle in einem Laborexperiment um 50, 62 und 77 % (Dai & Blanes-Vidal 2013). Unter Praxisbedingungen in Schweineställen in Dänemark führte die Gülleansäuerung im Stall mittels des "JH Forsuring NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Systems" (tägliche Ansäuerung im Reaktionsstank (pH 5,5) mit 5,8 bis 7,1 kg 96 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> je Mastschwein und Rückführung eines Teils der angesäuerten Gülle in den Stall, Überführung des Restes der angesäuerten Gülle in das Güllelager) zur Reduktion der Stallemissionen gegenüber jenen aus Kontrollställen um 63 - 66% (Riis, 2016).

**Fazit:** Die starke NH<sub>3</sub>-emissionsmindernde Wirkung der Ansäuerung von Gülle mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist zweifelsfrei nachgewiesen. Bei der Ausbringung werden damit Reduktionen der NH<sub>3</sub>-Ausgasung erreicht, die mit jenen der Gülleinjektion vergleichbar sind. Emissionsfaktoren sollen im Rahmen der laufenden Arbeiten abgeleitet werden.

## 2 Welche anderen Eigenschaften von Gülle werden durch Ansäuerung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verändert?

**Chemische Eigenschaften:** Es kommt zu Protonierung weitere schwacher Säuren (z.B. HS<sup>-</sup> + H<sup>+</sup> = H<sub>2</sub>S, RCOO<sup>-</sup> + H<sup>+</sup> = R-COOH). Dies kann während der Behandlung von Gülle mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> es zu erhöhten Ausgasungen von H<sub>2</sub>S und volatilen organischen Geruchsstoffen führen (Riis 2016). Insgesamt werden die Ausgasungen dieser Substanzen jedoch wenig beeinflusst (Dai & Blanes-Vidal 2013, Kai et al. 2008) oder sie liegen tendenziell sogar niedriger als jene aus unbehandelter Gülle (Riis 2016). Phosphorhaltige Präzipitate können gelöst werden (Hjorth et al. 2015, z.B. MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub> + 2H<sup>+</sup> = Mg<sup>2+</sup> + H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). Folge ist eine Verbesserung der Pflanzenverfügbarkeit der in der Gülle enthaltenen Hauptnährelemente.

**Biologische Eigenschaften:** Insgesamt werden die mikrobiellen Stoffumsätze in der Gülle durch Ansäuerung verlangsamt. Dies führt zu geringeren Produktionsraten von Methan und Sulfiden (Ottosen et al. 2009), was den oben dargestellten Befund der tendenziell verringerten Emissionen von H<sub>2</sub>S aus angesäuerter Gülle kausal erklären kann. In Übereinstimmung mit Fangueiro et al. (2016) führte die Ansäuerung von Schweinegülle (pH 5) nach Applikation zu einer Verzögerung der Nitrifikation im Boden, die mit der Wirkung eines synthetischen Nitrifikationshemmers vergleichbar war (Park et al. 2018). Damit einher ging eine Verringerung der Nitratauswaschung (- 18 %) und der Lachgasemissionen (-79 %). Fangueiro et al. (2016) zeigten darüber hinaus, dass die N-Mineralisierung durch Ansäuerung von Gülle gesteigert werden kann.

**Fazit:** Die durch Ansäuerung induzierten Veränderungen der Gülleeigenschaften führen insgesamt zu einer Verbesserung der Verfügbarkeit der in der Gülle enthaltenen

Hauptnährelemente N, P, Mg und Ca sowie zu einer verringerten Umweltbelastung durch Nitrat auswaschung und Lachgasausgasung aus den Böden.

### 3 Welche Auswirkungen auf den Boden sind zu erwarten?

Die durch die Gülleansäuerung in die Böden eingetragene Säure wird im Boden gepuffert, was zu einem Rückgang der Säureneutralisationskapazität (SNK) des Bodens führen kann, nicht zwingend muss. Denn die SNK wird durch die gesamte Düngestrategie beeinflusst. Wenn z.B. der Einsatz von mit  $H_2SO_4$  angesäuerter Gülle dazu führt, dass aufgrund des dadurch bedingten geringeren S-Bedarf aus anderen Düngern statt Ammoniumsulfat ein S-freier mineralischer N-Dünger eingesetzt wird, kann die SNK-Bilanz sogar positiv werden. Letztlich hängt das Ausmaß des Einflusses der Gülleansäuerung auf die SNK der Böden entscheidend von der Schwefelbilanz des Bodens ab. Wenn der mit der angesäuerten Gülle zusätzlich in den Boden gelangende S vollständig von den Kulturpflanzen aufgenommen und mit der Ernte wieder abgeführt wird, kommt es zu keiner auf die Güllebehandlung zurückzuführenden Abnahme der SNK. Je 10 kg S, die im Boden verbleiben (oder mit dem Sickerwasser ausgewaschen werden) sinkt die SNK dagegen um 0,625 kmol. Dieser SNK-Verlust kann durch 31,25 kg  $CaCO_3$  ausgeglichen werden.

Ob die Applikation angesäuerter Gülle direkt zur Abnahme der Bodenreaktion führt hängt neben der gedüngten Güllemenge und der darin enthaltenen Säuremenge entscheidend von der pH-Pufferfähigkeit des Bodens ab. Fangueiro et al. (2018) fanden nach drei Jahren in einem Feldversuch signifikante Rückgänge der pH-Werte des Bodens. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die untersuchten Böden extrem pufferschwach (Sande, Humusgehalte unter 1 %) und die gegebenen Gülle- und S-Mengen sehr hoch lagen. Für durchschnittlich gut gepufferte Ackerböden ist jedoch nicht damit zu rechnen, dass das auf guter landwirtschaftlicher Praxis basierende Kalkungsregime geändert werden muss. In Abhängigkeit von der S-Bilanz der Böden ist jedoch im Durchschnitt ein Anstieg des Kalkbedarfs zu erwarten.

**Fazit:** Eine Quantifizierung der Auswirkungen der Ansäuerung von Gülle auf SNK und Bodenreaktion soll anhand von Szenarien im Rahmen der laufenden Arbeit erfolgen. Schon jetzt lässt sich aber aussagen, dass die Wirkungen der Gülleansäuerung auf den pH-Puffer der Böden mit den verfügbaren landwirtschaftlichen Techniken beherrschbar sind.

### 4 Wie sind die Auswirkungen auf die Pflanzenernährung und den Ertrag?

Negative Auswirkungen auf Pflanzenernährung und Ertrag sind, soweit die Literatur bisher gesichtet werden konnte, nicht beschrieben. Eher zeigen sich positive Effekte, die durch bessere Verfügbarkeit der Hauptnährelemente in der Gülle und die vielfach beschriebene gesteigerte Mineraldüngeräquivalenz des Güllestickstoffs nach Ansäuerung bedingt sein können (Kai et al. 2008).

Schwefelsäure liefert das Nährelement S, sodass die S-Versorgung der Pflanzen direkt durch die Ansäuerung der Gülle mit  $H_2SO_4$  beeinflusst wird. Der Einsatz von durch  $H_2SO_4$  angesäuerter Gülle könnte künftig dazu führen, dass bisher eingesetzte S-haltige Dünger, z.B. Ammoniumsulfat weniger gebraucht werden.

**Fazit:** Nährstoffversorgung, Wachstum und Ertrag der Kulturpflanzen werden durch die Ansäuerung von Gülle mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eher positiv beeinflusst.

## 5 Sind negative Auswirkungen auf andere Umweltmedien zu erwarten?

Aufgrund der geringeren N-Ausgasungsverluste bei Gülleansäuerung lässt sich der in der Gülle enthaltene N zuverlässiger in die N-Düngungsplanung einbeziehen. Dies führt zur Verringerung der „Risikozuschläge“ bei der N-Düngung und letztlich zu geringerer N-Belastungen von Luft und Grundwasser. Es muss mit erhöhter Auswaschung von Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) in das Grundwasser gerechnet werden. Verglichen mit den  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentrationen, die natürlicherweise im Grundwasser enthalten sind, ist der Eintrag jedoch unbedeutend.

**Fazit:** Nach derzeitigem Stand der Literaturlauswertung sind gravierende negative Auswirkungen der Ansäuerung von Gülle mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf andere Umweltmedien nicht zu erwarten.

## 6 Ist die Ansäuerung von Gülle mit $\text{H}_2\text{SO}_4$ technisch machbar?

In Dänemark wird die Gülleansäuerung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  seit Jahren praktiziert. Etablierte Techniken für die Gülleansäuerung in den Ställen und Güllelagern sowie bei der Gülleausbringung sind verfügbar. Damit ist die technische Machbarkeit der Gülleansäuerung grundsätzlich nachgewiesen (Foged 2017). Nach Toft (2018, mündliche Mitteilg.) sind seit 2010 mit dem SyreN System, wovon 138 Einheiten im Einsatz sind, etwa 50 Mio.  $\text{m}^3$  Gülle bei der Ausbringung ohne Probleme angesäuert worden.

**Fazit:** Die Ansäuerung von Gülle in Ställen, Güllelagern und bei der Ausbringung ist gefahrlos möglich. Technische Lösungen sind am Markt verfügbar.

## Literatur

Dai, X, R, & V. Blanes-Viddal, 2013: Emissions of ammonia, carbon dioxide, and hydrogen sulfide from swine waste during and after treatment: Effect of pH, mixing and aeration. *Journal of Environmental Management*, 115:147-54.

Fangueiro, D., S. Surgy, I Fraga, F. G. Monteiro, F. Cabral & J. Coutinho, 2016: Acidification of animal slurry affects the nitrogen dynamics after soil application. *Geoderma*, 281:30-8.

Fangueiro, D., M. Hjorth & F. Gioelli, 2015: Acidification of animal slurry - a review. *Journal of Environmental Management*, 149:46-56.

Foged, H. L. 2017: Feasibility studies for pilot installations. Interreg Baltic Sea Region project "Baltic Slurry Acidification". Organe Institute Aps, Denmark, 94 S.

- Hjorth, M., G. Cocolo, K. Jonassen, L. Abildgaard & S. G. Sommer, 2015: Continuous in-house acidification affecting animal slurry composition. *Biosystems Engineering*, 132:56-69.
- Kai, P., P. Pedersen, J. E. Jensen, M. N. Hansen & S. G. Sommer, 2008: A whole-farm assessment of the efficacy of slurry acidification in reducing ammonia emissions. *European Journal of Agronomy*, 28:148-54.
- Park, S. H., B. R. Lee, K. H. Jung & T. H. Kim, 2018: Acidification of pig slurry effects on ammonia and nitrous oxide emissions, nitrate leaching, and perennial ryegrass regrowth as estimated by 15 N-urea flux. *Asian-Australas J Anim Sci*, 31:457-66.
- Ottosen, L. D. M., H.V. Poulsen, D. A. Nielsen, K. Finster, L. P. Nielsen & N. P. Revsbech, 2009: Observations on microbial activity in acidified pig slurry. *Biosystems Engineering* 102:291-7.
- Riis, A. L. 2016: VERA TEST REPORT, Danish Agriculture & Food Council, Pig Research center. 41 S.
- Rockström, J. & 28 weitere Autoren, 2009 Planetary Boundaries: Exploring the safe operation space for humanity. *Ecology and Society*, 14(2):32.
- Steffen, W. & 18 weitere Autoren, 2015: Planetary boundaries: Guiding human development on a changing planet. *Science*, 347:1259855-1-10.