

TEXTE

148/2019

Gutachten zur Anwendung von Minderungstechniken für Ammoniak durch „Ansäuerung von Gülle“ und deren Wirkungen auf Boden und Umwelt

Abschlussbericht

With English Summary

TEXTE 148/2019

Projektnummer 110793

FB000251

Gutachten zur Anwendung von Minderungstechniken für Ammoniak durch „Ansäuerung von Gülle“ und deren Wirkungen auf Boden und Umwelt

Abschlussbericht

von

Prof. Dr. Martin Kaupenjohann
Technische Universität Berlin
Institut für Ökologie
Fachgebiet Bodenkunde
Sekretariat BH 10-1
Ernst-Reuter-Platz 1
10587 Berlin

Prof. mult. Dr. mult. Ewald Schnug
Julius Kühn-Institut
Bundesforschungsintitut für Kulturpflanzen
Institut für Pflanzenbau und Bodenkunde
Bundesallee 59
28116 Braunschweig

Dir. & Prof. Dr. Silvia Haneklaus
Julius Kühn-Institut
Bundesforschungsintitut für Kulturpflanzen
Institut für Pflanzenbau und Bodenkunde
Bundesallee 59
28116 Braunschweig

Dipl.-Ing. agr. Helmut Georg Döhler
DöhlerAgrar Unternehmensberatung
Schlossweg 7
96190 Untermerzbach

Kapitel 4 von

Rüdiger Nebelsieck, LL.M.
Mohr Rechtsanwälte Partnerschaftsgesellschaft mbB
Max-Brauer-Allee 81
22765 Hamburg-Altona

Karen Fock
Mohr Rechtsanwälte Partnerschaftsgesellschaft mbB

Max-Brauer-Allee 81
22765 Hamburg-Altona

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
buergerservice@uba.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

 [/umweltbundesamt.de](https://www.facebook.com/umweltbundesamt.de)

 [/umweltbundesamt](https://twitter.com/umweltbundesamt)

Durchführung der Studie:

Technische Universität Berlin, Institut für Ökologie, Fachgebiet Bodenkunde
Ernst-Reuter-Platz 1
10587 Berlin

Abschlussdatum:

Dezember 2018

Redaktion:

Fachgebiet II 4.3, Luftreinhaltung und terrestrische Ökosysteme
Fachbegleitung: Dr. Gabriele Wechsung

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, Mai 2019

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Kurzbeschreibung: Gutachten zur Anwendung von Minderungstechniken für Ammoniak durch "Ansäuerung von Gülle" und deren Wirkungen auf Boden und Umwelt.

Im UNECE Ammoniakleitfaden sind alle Techniken zur Minderung der Ammoniakemissionen aus der Tierhaltung zusammengestellt und hinsichtlich ihrer Minderungspotenziale und Kosten bewertet. Dies gilt auch für die Maßnahme "Ansäuerung von Gülle". Jedoch fehlt eine umfassende Betrachtung der Umweltwirkungen dieser Maßnahme.

Ziel des Gutachtens ist es daher, die Maßnahme "Ansäuerung von Gülle" wissenschaftlich-fachlich tiefgründiger als bisher zu analysieren. Der Schwerpunkt der Bewertung liegt auf der Wirksamkeit und Umweltverträglichkeit der Maßnahme. Jedoch werden auch anwendungstechnische und juristische Aspekte berücksichtigt.

Die Ergebnisse sollen unmittelbar in den Prozess der Maßnahmenbewertung im Rahmen der UNECE CLRTAP einfließen. Vorab bereitgestellte Informationen wurden der UNECE TFRN bereits im Oktober 2018 vorgestellt. Darüber hinaus sollen die Ergebnisse des Vorhabens zur Umsetzung der europäischen NEC-Richtlinie in Deutschland, insbesondere in die Erarbeitung des Nationalen Programms zur Luftreinhaltung einfließen. Neue Erkenntnisse aus dem Gutachten sollen zudem den Prozess der TA-Luft-Anpassung unterstützen.

Abstract: Expertise on the application of ammonia abatement techniques through "acidification of slurry" and its effects on soil and environment.

In the UNECE Ammonia Guidance Document, all techniques for reducing ammonia emissions from animal husbandry are compiled and evaluated with regard to their reduction potential and costs. This also applies to the "Acidification of slurry". However, there is no comprehensive consideration of the environmental impacts of this method.

The aim of the report is therefore to analyse the "Acidification of slurry" scientifically and technically more profoundly than before. The focus of the evaluation is on the effectiveness and environmental compatibility of this procedure. However, application technology and legal aspects will also be considered.

The results should flow directly into the process of the evaluation in the context of the UNECE CLRTAP. Information provided in advance was already presented to the UNECE TFRN in October 2018. In addition, the results of the project on the implementation of the European NEC Directive in Germany are to be incorporated into the development of the National Programme for Air Pollution Control. New findings from the report should also support the TA-Luft adaptation process.

Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis	10
Zusammenfassung.....	11
Summary	12
1 Ausgangslage	14
2 Methoden.....	16
3 Ergebnisse und Diskussion	18
3.1 Grundlagen.....	18
3.1.1 Relevante physikochemische Eigenschaften von Gülle	18
3.1.2 Verfahrenstechnik der Gülleansäuerung.....	20
3.1.3 Stoffe, die zur Ansäuerung von Gülle eingesetzt werden.....	21
3.1.4 Eingesetzte Säuremengen	24
3.2 Einfluss der Ansäuerung auf die Eigenschaften von Gülle.....	26
3.2.1 Chemie	26
3.2.2 Physik.....	27
3.2.3 Biologie	27
3.3 Einfluss der Ansäuerung auf die Emission von Gasen aus der Gülle	27
3.3.1 Ammoniak.....	27
3.3.2 Methan.....	28
3.3.3 Lachgas.....	29
3.4 Wirkung der Gülleansäuerung auf den Boden.....	29
3.4.1 Bodenacidität.....	29
3.4.2 Nährstoffverfügbarkeit	30
3.4.3 Bodenbiologie	31
3.4.4 Schadstoffbelastung	31
3.5 Wirkung der Gülleansäuerung auf das Pflanzenwachstum	32
3.6 Auswirkungen der Ansäuerung auf die mechanische Separierbarkeit von Gülle.....	35
3.7 Biogas aus angesäuerter Gülle.....	36
3.8 Einfluss der Ansäuerung auf den Beton.....	37
4 Rechtliche Aspekte	40
4.1 Internationale Vereinbarungen und Regelungen mit Bezug zur Emissionsminderung.....	40
4.1.1 Genfer Luftreinhalteabkommen und EU-Richtlinie „nationale Emissionshöchstgrenzen“ (NEC-RL).....	40

4.1.2	EU-Richtlinie „Industrieemissionen“ (IE-Richtlinie)	41
4.1.3	Umsetzungshilfen	42
4.2	Relevante nationale gesetzliche Regelungen für die Genehmigungspraxis	42
4.2.1	Formelle Genehmigungserfordernisse für bauliche Maßnahmen	42
4.2.1.1	BImSchG-Genehmigung	42
4.2.1.2	Baugenehmigung	43
4.2.2	Materielle Anforderungen nach dem WHG	43
4.2.2.1	Anforderungen des § 62 Abs. 1 WHG	43
4.2.2.2	JGS-Anlagen nach § 2 Abs. 13 AwSV	44
4.2.2.3	Möglicher Einfluss einer erweiternden Interpretation des AwSV durch die BLAK- Arbeitsgruppe	44
4.2.2.4	Angesäuerte Gülle als „vergleichbarer in der Landwirtschaft anfallender Stoff“	45
4.2.2.5	Zwischenergebnis zu 4.2.2	45
4.2.3	Anforderungen an das Ausbringen angesäuerter Gülle nach Düngerecht	46
4.2.3.1	Angesäuerte Gülle als Düngemittel nach DüngG	46
4.2.3.2	Angesäuerte Gülle als Düngemittel nach DüMV	47
4.2.3.3	Anforderungen der Düngeverordnung	47
4.2.4	Anforderungen nach dem Kreislaufwirtschaftsgesetz	48
4.2.5	Anforderungen an den Transport von Säure und angesäuerter Gülle auf der Straße	48
4.2.6	Anforderungen an den Umgang mit Säure und angesäuerter Gülle auf Hofstellen	49
5	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	50
5.1	Wie stark wird die NH ₃ -Emission aus Gülle durch Ansäuerung mit H ₂ SO ₄ verringert?	50
5.2	Welche anderen Eigenschaften von Gülle werden durch Ansäuerung mit H ₂ SO ₄ verändert?	51
5.3	Welche Auswirkungen auf den Boden sind zu erwarten?	51
5.4	Wie sind die Auswirkungen auf die Pflanzenernährung und den Ertrag?	52
5.5	Sind negative Auswirkungen auf andere Umweltmedien zu erwarten?	52
5.6	Ist die Ansäuerung von Gülle mit H ₂ SO ₄ technisch machbar?	52
5.7	Wie ist die Rechtslage?	53
6	Gesamturteil	54
7	Zehn Thesen zum Schluss	57
8	Quellenverzeichnis	59

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Spannweite von Eigenschaften der Rinder- (RG) und Schweinegülle (SG) (aus Sommer & Husted 1995).....	18
Tabelle 2:	Stoffe, die zur Ansäuerung von Gülle verwendet werden können.....	22
Tabelle 3:	Eingesetzte Schwefelsäuremengen.....	25
Tabelle 4:	Durch Säurezugabe ausgelöste chemische Reaktionen in der Gülle.....	27
Tabelle 5:	Mit Rinder- und Schweinegülle ausgebrachte S-Frachten (kg/ha) in Abhängigkeit vom Trockensubstanzgehalt und Obergrenzen für die N- und P-Ausbringung.	33
Tabelle 6:	Vergleich von Zufuhr an S über angesäuerte Gülle in Abhängigkeit von der Aufwandmenge an H ₂ SO ₄ (96%ig) und Anzahl an Güllegaben und S Entzug durch Klee gras (Birkmose 2016).....	34
Tabelle 7:	Kritische Gesamtschwefelkonzentrationen (mg/g S, T.M.) in jungen Blättern von Raps und Zuckerrüben sowie der gesamten oberirdischen Blattmasse von Getreide zu Schoßbeginn beziehungsweise Reihenschluss (Haneklaus et al. 2006b).....	35
Tabelle 8:	Mögliche zusätzliche Methanerträge durch Ansäuerung der Gülle mit Essigsäure.....	37

Zusammenfassung

Die anthropogene Emission von reaktivem Stickstoff (N) liegt heute bereits weit über der Belastbarkeitsgrenze der Erde. Deshalb müssen alle Möglichkeiten zur Reduktion der N-Emissionen geprüft werden. Erfahrungen aus Dänemark zeigen, dass die Ansäuerung von Gülle zu einer starken Verringerung der Ammoniakausgasung bei der Tierhaltung führt. Im Rahmen der hier vorliegenden Literaturstudie wird geprüft, ob diese Maßnahme auch für Deutschland geeignet ist. Insbesondere sollen Wirksamkeit und Umweltverträglichkeit der Gülleansäuerung beurteilt werden. Zusätzlich wird eine erste Übersicht zur rechtlichen Einordnung des Verfahrens gegeben. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die starke NH_3 -emissionsmindernde Wirkung der Ansäuerung von Gülle mit H_2SO_4 ist zweifelsfrei nachgewiesen. Die Ansäuerung gehört zu den wirksamsten Minderungsmaßnahmen im Stall, bei der Güllelagerung und bei der Ausbringung. Bei der Ausbringung werden damit Reduktionen der NH_3 -Ausgasung erreicht, die mit jenen der Gülleinjektion vergleichbar sind.
2. 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- und Lachgasausgasung aus den Böden.
3. Eine Quantifizierung der Auswirkungen der Ansäuerung von Gülle auf die Säureneutralisationskapazität (SNK) der Böden zeigt, dass die Wirkungen der Gülleansäuerung auf den pH-Puffer der Böden mit den verfügbaren landwirtschaftlichen Techniken beherrschbar sind.
4. Nährstoffversorgung, Wachstum und Ertrag der Kulturpflanzen werden durch die Ansäuerung von Gülle mit H_2SO_4 eher positiv beeinflusst. Negative Wirkungen, wie z.B. Überversorgung mit Schwefel, können durch betriebspezifische Anpassungen vermieden werden.
5. Nach derzeitigem Stand der Literatur sind gravierende negative Auswirkungen der Ansäuerung von Gülle mit H_2SO_4 auf andere Umweltmedien nicht zu erwarten.
6. Neben der Reduktion der Ammoniakemissionen verringert die Ansäuerung von Gülle auch die Produktion der Klimagase Methan und Lachgas.
7. Die Ansäuerung von Gülle in Ställen, Güllelagern und bei der Ausbringung ist gefahrlos möglich. Technische Lösungen sind am Markt verfügbar.
8. Die Ansäuerung von Gülle ist international und national als BVT zur Reduktion von Ammoniakemissionen anerkannt.
9. In Deutschland bestehende rechtliche Hindernisse sollten vor dem Hintergrund des hohen umweltentlastenden Potenzials der Gülleansäuerung vorrangig beseitigt werden.

Summary

Anthropogenic emissions of reactive nitrogen (N) today are already well above the Earth's capacity limit. All possibilities for reducing N emissions must therefore be examined. Experience from Denmark shows that the acidification of liquid manure leads to a strong reduction of ammonia outgassing in animal husbandry. The present literature study examines whether this measure is also suitable for Germany. In particular, the effectiveness and environmental compatibility of slurry acidification are to be assessed. In addition, a first overview of the legal classification of the procedure is given. The results can be summarised as follows:

1. The strong NH_3 emission-reducing effect of the acidification of liquid manure with H_2SO_4 has been proven beyond doubt. Acidification is one of the most effective reduction measures in the stable, during slurry storage and during spreading. During spreading, reductions of NH_3 outgassing are achieved which are comparable to those of liquid manure injection.
2. The changes in the manure properties induced by acidification lead to an overall improvement in the availability of the main nutrient elements N, P, Mg and Ca contained in the manure as well as to a reduced environmental impact due to nitrate leaching and nitrous oxide gas emission from the soil.
3. A quantification of the effects of manure acidification on the acid neutralisation capacity of soils shows that the effects of manure acidification on the pH buffer of soils are manageable with the available agricultural techniques.
4. Nutrient supply, growth and yield of crops are rather positively influenced by the acidification of slurry with H_2SO_4 . Negative effects, such as oversupply of sulphur, can be avoided by farm specific adjustments.
5. According to the current state of literature, serious negative effects of acidification of liquid manure with H_2SO_4 on other environmental media are not to be expected.
6. In addition to the reduction of ammonia emissions, the acidification of liquid manure also reduces the production of the greenhouse gases methane and nitrous oxide.
7. The acidification of slurry in stables, slurry stores and during spreading is possible without danger. Technical solutions are available on the market.
8. Acidification of slurry is internationally and nationally recognised as BAT for reducing ammonia emissions.
9. In Germany, existing legal obstacles should be removed as a matter of priority against the background of the high environmentally benefit of slurry acidification.

1 Ausgangslage

Der massive anthropogene Eingriff in den globalen N-Haushalt hat die Belastbarkeitsgrenzen der Erde mit reaktiven Stickstoffverbindungen weit überschritten. Das für alle Lebewesen essentielle Hauptnährelement Stickstoff (N) ist aufgrund seiner generell knappen Verfügbarkeit in natürlichen Ökosystemen vielfach kontrollierender Schlüsselfaktor für die Artenzusammensetzung und biologische Diversität sowie für zahlreiche Prozesse und Funktionen in terrestrischen, limnischen und marinen Ökosystemen.

Die technische Herstellung reaktiver Stickstoffverbindungen, die auf der 1911 patentierten Ammoniaksynthese mittels des Haber-Bosch-Verfahrens (*Patent* 1908) basiert, ermöglicht es heute, pflanzenverfügbare N-Verbindungen in beliebiger Menge zur Verfügung zu stellen. Dadurch konnte die landwirtschaftliche Nahrungsmittelerzeugung enorm gesteigert werden. Andererseits hatte dies bereits Ende des letzten Jahrhunderts zu einer Verdopplung des Umsatzes reaktiver N-Bindungsformen im globalen Ökosystem geführt (*Vitousek et al.* 1997). Da die N-Düngerausnutzung im weltweiten Durchschnitt unter 50% liegt, verbleibt mehr als die Hälfte des applizierten Stickstoffs in der Umwelt. Die davon ausgehenden ökologischen Auswirkungen werden heute für gravierender gehalten als der anthropogen verursachte Klimawandel (*Rockström et al.* 2009). Nach *Steffen et al.* (2015) ist die Belastbarkeitsgrenze der Erde ($62\text{-}82 \text{ Tg N a}^{-1}$) durch die aktuellen N-Emissionen (etwa 150 Tg N a^{-1}) um etwa den Faktor zwei überschritten. **Die Reduktion von N-Einträgen in die Umwelt muss daher zu den wichtigsten Zielen der Umweltpolitik gehören.**

Mit Abstand bedeutendster N-Emittent ist der landwirtschaftliche Sektor. Insbesondere die mit der Tierhaltung verbundene Güllewirtschaft trägt einen entscheidenden Anteil zu den N-Emissionen in Form von Ammoniak (NH_3) in die Umwelt bei.

Ursache für die Ausgasung von NH_3 aus Gülle ist der hohe pH-Wert in der Gülle, bei dem das chemische Gleichgewicht zwischen Ammonium (NH_4^+) und NH_3 auf der Seite des Ammoniaks liegt. Mittels Säurezugabe kann das Gleichgewicht zugunsten von NH_4^+ verschoben werden. Dadurch lässt sich die NH_3 -Ausgasung aus Gülle theoretisch komplett unterdrücken.

In Dänemark gilt die Gülleansäuerung seit mehr als 10 Jahren als erfolgreiche Strategie zur Minderung der NH_3 -Emission. Sie wird dort mittlerweile auf mehr als 20 % aller landwirtschaftlichen Betriebe praktisch umgesetzt (*Peters* 2016, zit. in *Kupper* 2017, S. 9). In anderen europäischen Staaten hat sich diese Technik jedoch bisher nicht durchgesetzt. *Jacobsen* (2017) analysierte die Ursachen. Dazu gehören sowohl Umwelt- als auch Sicherheitsbedenken. Hinzu kommen Unsicherheiten bei den gesetzlichen Regelungen, die hinderlich wirken.

Vor dem Hintergrund der EU-weit vereinbarten Minderungsziele, die bis 2030 erreicht werden müssen, prüfen jedoch neuerdings auch andere europäische Länder wie z.B. die Schweiz (*Kupper* 2017) oder Polen (*Borusiewicz & Barwicki* 2017) Wirksamkeit und Machbarkeit dieser Technik zur Verringerung der NH_3 -Emissionen aus der Tierhaltung unter den jeweiligen nationalen Gegebenheiten.

Auch in Deutschland wird die Maßnahme „Ansäuerung von Gülle“ als eine der im UNECE Ammoniakleitfaden sowie in den BVT-Schlussfolgerungen berücksichtigte Technik zur Minderung von NH_3 -Ausgasung diskutiert (*Bittman et al.* 2014). Dafür ist eine umfassende Prüfung der Umweltwirkungen dieser Maßnahme notwendig. Diese liegt bisher jedoch nicht vor. Die Komplexität der Umweltwirkungen der Gülleansäuerung resultiert daraus, dass der durch Ansäuerung der

Gülle abgesenkte pH-Wert neben dem Gleichgewicht der ammoniakalischen N-Spezies auch zahlreiche weitere chemische Gleichgewichte, biochemische und biologische Reaktionen sowie physikalische Eigenschaften der Gülle verändert und die angesäuerte Gülle nach Ausbringung auch im Boden zu Reaktionen führt, die einerseits von der Säure selbst, andererseits von der jeweiligen 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. Darüber hinaus liegen Arbeiten zur Wirkung saurer Salze vor. Insgesamt ergibt sich damit ein komplexes Wirkungsgefüge, welches umfassend untersucht werden muss, um einerseits die Potenziale der Gülleansäuerung und andererseits deren Umweltverträglichkeit 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 und praktikable Maßnahme zur Reduktion der NH_3 -Emissionen der Landwirtschaft sein kann, zu bearbeiten.

Ziele sind, auf der Grundlage der vorliegenden Erkenntnisse (1) zu einer umfassenden Einschätzung der Umweltwirkungen der Gülleansäuerung zu kommen, (2) Hinweise zu den agronomischen Auswirkungen zu liefern und (3) das Verfahren rechtlich einzuordnen, bzw. hier Defizite zu identifizieren.

2 Methoden

Die Arbeit basiert auf der Auswertung des verfügbaren Schrifttums, mit dem Schwerpunkt auf durch Peer-Review qualitätsgeprüften Publikationen. Eigene Experimente wurden nicht durchgeführt. Die Literatursuche erfolgt mit „ISI Web of Knowledge“ in der Datenbank „Web of Science Core Collection“ unter Berücksichtigung der Stichworte „Slurry“, „Acidification“ und „Ammonia“, nach der Suchvorschrift, dass alle drei Suchworte obligatorisch in Titel, Zusammenfassung oder Stichwortverzeichnis enthalten sein mussten. Für den Zeitraum von 1945 bis einschließlich 01.11.2018 wurden unter Berücksichtigung aller drei Stichworte insgesamt 141 Zitate gemeldet. Auf der Grundlage der Zusammenfassungen wurden davon 52 Zitate als für das Thema nicht einschlägig ausgeschlossen, z.B. wenn das Stichwort "Acidification" nicht auf die Gülle selbst sondern auf den Boden bezogen war. In einem zweiten Durchlauf wurde das Ergebnis anhand der zwei Stichworte "Slurry" und "Acidification" überprüft. Dabei ergaben sich für denselben Zeitraum 283 Treffer. Sämtliche mit den drei Stichworten gefundenen Zitate wurden auch hier gelistet. Neun weitere wurden auf der Grundlage der Zusammenfassungen als einschlägig berücksichtigt. Die älteste auf diese Weise nachgewiesene Publikation wurde im Dezember 1989 veröffentlicht.

Es wurden ausschließlich englischsprachige Veröffentlichungen gelistet. Um zu prüfen, ob deutschsprachige Veröffentlichungen übersehen wurden, erfolgte eine weitere Suche mit den Stichworten "Gülle" und "Wirtschaftsdünger". Für "Gülle" wurden 13 Zitate ausgegeben, für Wirtschaftsdünger keines. In Kombination mit den Stichworten "Ammonium" oder "Ansäuerung" lieferte auch das Stichwort "Gülle" kein Ergebnis mehr. Die unter Verwendung des Stichwortes "Gülle" gemeldeten Zitate weisen auf ältere Literatur hin, als die Bezeichnung "Gülle" für "liquid manure" im angelsächsischen Sprachraum üblich war ("Gülle as a Grassland Fertilizer" von *Herriott et al.* 1966 im *Journal of the British Grassland Society* 21:85-92), bzw. als die "Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde" (heute *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*) noch deutschsprachige Zusammenfassungen druckte ("Veränderungen der Phosphatkonzentration durch Lagerung und Schütteln von Gülle" von *Fordham & Schwertmann* 1978). Die Arbeit von *Fordham & Schwertmann* (1978) wird hier berücksichtigt, weil darin bereits grundlegende Effekte von Säurezugabe auf den Chemismus von Gülle beschrieben werden. Hinzu kommen drei weitere Arbeiten dieser Autoren (*Fordham & Schwertmann* 1977a,b,c), die als Serie unter der Überschrift "Composition and Reactions of Liquid Manure (Gülle), with particular Reference to Phosphate: I..., II..., III) veröffentlicht wurden. Damit basiert diese Literaturlauswertung auf insgesamt 102 Originalarbeiten.

Von besonderer Bedeutung sind dabei die Metaanalyse von *Hou et al.* (2015) in der 126 bis Anfang 2014 veröffentlichte Studien zur Minderung von NH_3 - und Klimagasemissionen entlang der gesamten Gülle-Managementkette integrierend bewertet werden und das Review von *Fangueiro et al.* (2015) in dem der Kenntnisstand zum Einfluss der Ansäuerung von Gülle auf die Gülleeigenschaften selbst, den Boden, das Pflanzenwachstum und weitere Umweltwirkungen bis 2014 ausgewertet sind. Deshalb wurden für die hier vorliegende Arbeit vor allem die Publikationen berücksichtigt, die seit *Hou et al.* (2015) und *Fangueiro et al.* (2015) erschienen sind.

Neben den begutachteten Originalarbeiten sind Berichte aus dem gerade abgeschlossenen Interreg Project "Baltic Slurry Acidification" berücksichtigt worden (*Foged* 2017, *Riis* 2016). Hinzu kommt die Arbeit von *Kupper* (2017) "Beurteilung der Ansäuerung von Gülle als Maßnahme zur Reduktion von Ammoniakemissionen in der Schweiz – Aktueller Stand", die im Auftrag des

Schweizer Bundesamtes für Umwelt durchgeführt wurde. Weitere, nicht im Web of Science verfügbare ("graue") Literatur konnte nicht berücksichtigt werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Grundlagen

3.1.1 Relevante physikochemische Eigenschaften von Gülle

Gülle ist ein Gemisch aus Urin und Kot der Nutztiere, dass in den Kanälen unter dem Spaltenboden der Tierställe gesammelt und von dort in Vorratslager geleitet wird oder in einem Güllekel-ler unter dem Stall gesammelt und gelagert wird. Aufgrund des Urinanteils sowie weiterer Ver-dünnung durch Spül-/ Reinigungswasser, Wasser für Kühlzwecke und Wasserverlusten aus den Tiertränken liegen die **Trockensubstanzgehalte (TS)** in Gülle i. d. R. deutlich unter 10% (Ta-belle 1). Die in Abhängigkeit von den einzelbetrieblichen Bedingungen gelegentliche Einleitung des Abwassers aus der Reinigung der Melkstände und -anlagen erklärt die weite Spanne der Trockensubstanzgehalte von Rindergülle. *Sommer & Husted* (1995) geben dafür Werte zwischen 2,1 und 11,4 % an. Schweinegülle enthält im Durchschnitt noch weniger Trockensubstanz, und die Spannweite der Werte ist kleiner 1,5 bis 2,0% (*Sommer & Husted* 1995).

Tabelle 1: Spannweite von Eigenschaften der Rinder- (RG) und Schweinegülle (SG) (aus Sommer & Husted 1995).

	TS [g kg ⁻¹]	pH	EL [mS cm ⁻¹] ¹⁾	SNK [mmol L ⁻¹] ²⁾	BNK [mmol L ⁻¹] ³⁾
RG	20,8 - 114,2	7,7 - 8,1	12,6 - 18,6	18,5 - 41,1	22,7 - 31,8
SG	14,5 - 20,4	7,4 - 8,3	9,5 - 21,9	10,0 - 39,1	9,3 - 49,0

¹⁾Elektrische Leitfähigkeit (EL) in mS cm⁻¹

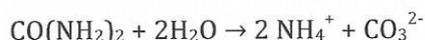
²⁾Säureneutralisationskapazität (SNK). Bestimmung durch Titration mit 1M HCL nach pH2

³⁾Basenneutralisationskapazität (BNK). Bestimmung durch Titration mit 1M NaOH nach pH 12

Nach „Faustzahlen für die Landwirtschaft“ (KTBL 2018) kann für praktische Zwecke mit durch-schnittlichen TS-Gehalten von 7-10 % für Rinder- und von 3-6 % für Schweinegülle gerechnet werden.

Die TS beeinflusst die Viskosität der Gülle und damit deren Pump- und Rührfähigkeit (*Langeneg-ger* 1970), sowie das Infiltrationsvermögen in den Boden. Diese Eigenschaften sind im Hinblick auf die Techniken zur Einmischung von Säuren in Gülle, sowie auf die Ausgasung von Stoffen aus der Gülle von Bedeutung. Sie werden durch Säurezugabe verändert (s. Kapitel 3.2).

Die Gesamt-N-Gehalte von Gülle liegen zwischen 2 und 10 kg N je m³. Der Stickstoff liegt in orga-nischer und ammoniakalischer (NH₃ + NH₄⁺) Bindungsform vor. Der überwiegende Anteil (> 55-60 % bei Schweinegülle, > 70 % bei Rindergülle, zit. in *Sommer & Husted* 1995) kommt über den Urin in Form von Harnstoff in die Gülle. Harnstoff wird jedoch innerhalb kurzer Zeit in der Gülle mittels des Exoenzyms Urease hydrolysiert (Urease ist in sterilem Urin nicht enthalten. Würden Urin und Kot der Tiere getrennt gesammelt, dann ließe sich die Hydrolyse des Harnstoffs unterbinden bzw. verzögern):



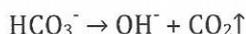
Der Stickstoff in gelagerter Gülle liegt damit zu mehr als 50 % in ammoniakalischer Form vor, wobei nur weniger als 10 % aus der Umsetzung des in organischer Form ausgeschiedenen Stick-stoffs im Kot stammen (*Sommer* 1990). Denn unter den anaeroben Bedingungen in der Gülle ist

die Freisetzung des Stickstoffs aus anderen organischen Verbindungen als Harnstoff ein sehr langsamer Prozess.

Das bei der Hydrolyse des Harnstoffs entstehende Karbonat (CO_3^{2-}) steht in chemischem Gleichgewicht mit dem Hydrogenkarbonat (HCO_3^-):

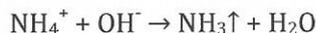


Bei pH-Werten unter 10,4 liegt das Gleichgewicht auf der Seite des Reaktionsproduktes, sodass Protonen vom Karbonat gebunden werden. Dies führt zu ansteigenden Gülle-pH-Werten in Folge der Harnstoffhydrolyse. Hinzu kommt, dass mit dem Ausgasen von CO_2 aus der Gülle der pH-Wert nach folgender Beziehung weiter ansteigt:



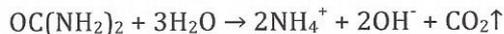
Das chemische Gleichgewicht zwischen den ammoniakalischen N-Spezies ist ebenfalls abhängig vom pH-Wert.

Ammoniak gast mit steigenden pH-Werten zunehmend aus Gülle aus, weil diese zur Verschiebung des $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Gleichgewichtes in der Lösung hin zum NH_3 führen und die Lösung nur eine begrenzte Aufnahmekapazität für NH_3 aufweist, sodass das Gas in die Atmosphäre über der Gülle entweicht:



Dieser Prozess ist temperaturabhängig. Mit steigender Temperatur erhöht sich die NH_3 -Ausgasung. So zeigten *Van der Stelt et al.* (2007), dass bei 20 °C bis zu 5,8 mal mehr NH_3 aus Gülle ausgaste als bei 4 °C. Dafür sind jedoch nicht allein die physikochemische Bedingungen ursächlich, sondern es muss auch berücksichtigt werden, dass die steigende Temperatur mikrobiologische Prozesse fördert, die zur Freisetzung von NH_3 aus organischer Bindung führen (*Van der Stelt et al.* 2007). Auch bei der Lagerung von Gülle wirkt sich steigende Temperatur auf die NH_3 -Ausgasung aus (*Misselbrook et al.* 2016). Die Autoren empfehlen, dies bei der Entwicklung von NH_3 -Emissionsminderungsstrategien bei der Güllelagerung zu berücksichtigen. Kühlung von Güllekanälen ist daher in den BVT-Schlussfolgerungen als eine wirksame Maßnahme zur Reduktion von NH_3 -Ausgasung gelistet.

Die quantitativ wichtigste Ursache für den pH-Anstieg in der Gülle während der Lagerung ist die Hydrolyse des von den Tieren ausgeschiedenen Harnstoffs und die Ausgasung der schwachen Säure CO_2 , die der NH_3 -Ausgasung aufgrund der um mehr als zwei Größenordnungen geringeren Löslichkeit von CO_2 verglichen mit jener von NH_3 vorausläuft:



Die Neutralisation der entstehenden Basen durch Säuren verschiebt das Gleichgewicht zugunsten von NH_4^+ , sodass die NH_3 -Konzentration in der Gülle und in Folge die NH_3 -Ausgasung sinkt. Dies ist bereits seit langem bekannt. So zeigten z.B. *Jensen* (1928) und *Egner* (1932) schon in den ersten Jahrzehnten des letzten Jahrhunderts, dass die NH_3 -Ausgasung aus flüssigen Wirtschaftsdüngern durch deren Ansäuerung reduziert werden kann. **Der für eine wirksame Verringerung der NH_3 -Emissionen aus Gülle anzustrebende pH-Wert sollte unter 6 liegen. *Fanguero et al.* (2015) empfehlen pH 5,5, was auch dem in der dänischen Praxis angestrebten Wert entspricht (*Riis* 2016).**

Die für die Einstellung dieses pH-Wertes benötigte Säuremenge hängt von der Säurepufferkapazität der Gülle, ihrer kurzfristig realisierbaren Alkalinität (ALK) ab. Diese entspricht im Wesentlichen den in der Gülle gelösten und partikulären Carbonaten (Husted et al. 1991):

$$\text{ALK (mmol}_c \text{ L}^{-1}) = 2(\text{CO}_3^{2-}) + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^- - \text{H}^+ - \text{NH}_4^+$$

Für eine charakteristische Rindergülle bestimmten Husted et al. (1991) mittels acidimetrischer Titration eine ALK von $350 \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$, wovon lediglich $40 \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$ nicht den Carbonaten zugeordnet werden konnten. Diese sind organischen Anionen und anorganischen Phosphaten zuzurechnen. Für die vollständige Neutralisation der ALK wären 175 mmol Schwefelsäure nötig. Dies entspricht einer Schwefelkonzentration von $5,6 \text{ kg m}^{-3}$ Gülle. Sommer und Husted (1995) titrierten 17 verschiedene Gülle- und Gärrestproben nach pH 2. Die dabei gefundenen Alkalinitäten lagen zwischen 100 und $410 \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$. Die für die Neutralisation dieser Alkalinität nötige Schwefelsäure würde die S-Gehalte in der Gülle um $1,6$ bis etwa $6,6 \text{ kg m}^{-3}$ erhöhen. Zu vergleichbaren Resultaten kommen auch Regueiro et al. (2016d). Die Autoren verbrauchten $203 \text{ mmol}_c \text{ H}_2\text{SO}_4$ für die Titration von 1 kg Schweinegülle nach pH 3,5 und 270 mmol_c für 1 kg Rindergülle. Dies entspricht S-Mengen von $3,3$ bzw. $4,3 \text{ kg t}^{-1}$ Gülle. Nach Stevens et al. (1989) korreliert die für die Gülleansäuerung benötigte Menge an Schwefelsäure eng mit dem Gehalt an ammoniakalischem N (aN) in der Gülle. Die Autoren benötigten $10 \text{ mL } 5 \text{ M } \text{H}_2\text{SO}_4$ je Gramm aN für die Ansäuerung von Gülle auf pH 4.

Nur wenn die gesamte ALK neutralisiert wird, bleibt der pH-Wert in der Gülle auch über längere Zeit im Lager konstant niedrig. Andernfalls steigt der pH-Wert durch vorauseilende CO_2 Ausgasung so lange an, bis auch die NH_3 Ausgasung äquivalent ist.

Während der Lagerung von angesäuerter Gülle kommt es in Folge des Abbaus organischer Säuren zu einem Anstieg des pH-Wertes. Wenn allerdings der pH-Wert in der Gülle sehr niedrig ist, so dass die mikrobielle Reduktion der organischen Säuren unterdrückt wird, dann können die pH-Werte infolge der Bildung von organischen Säuren sogar weiter sinken (Misselbrook et al. 2016).

3.1.2 Verfahrenstechnik der Gülleansäuerung

Gülle kann im Stall, im Lager oder erst bei der Ausbringung direkt auf dem Feld angesäuert werden (Fangueiro et al. 2015). Bei der Ansäuerung im Stall, die als Langzeitansäuerung bezeichnet wird, erfolgt die Säurezugabe zur Gülle in einem Mischbehälter, der außerhalb des Stalls steht. Gülle wird dort aus den Güllekanälen des Stalls hineingepumpt, mit konzentrierter Schwefelsäure auf pH 5,5 eingestellt und anschließend zum Teil in das Güllelager, zum Teil zurück in den Stall gepumpt. Vorteil dieser Behandlung gegenüber der Ansäuerung im Lager und auf dem Feld ist, dass aus der angesäuerten Gülle in den Güllekanälen kein NH_3 entweicht und auch die H_2S Ausgasung verringert ist. Letzteres ist Folge der durch Schwefelsäure bedingten reduzierten mikrobiologischen H_2S -Bildung (s. Kapitel 3.7). Dies führt nicht nur zu einem verbesserten Stallklima und dient damit dem Tierwohl, sondern senkt auch die Gasemissionen aus dem Stall.

Die Ansäuerung der Gülle im Lager wird als Kurz- oder auch Langzeitansäuerung bezeichnet, je nach Zeitpunkt der Ansäuerung. Die Ansäuerung kann kurz vor der Ausbringung erfolgen oder auch Monate zuvor, was aufgrund der durch den Abbau organischer Salze bedingten pH-Pufferung eine Wiederholung der Behandlung erfordern kann.

Die Ansäuerung direkt bei der Ausbringung der Gülle auf dem Feld gilt als Kurzzeitansäuerung. Die Säure wird in einem gesonderten Tank am Güllefahrzeug mitgeführt und bei der Ausbringung direkt in den Güllestrom eingemischt. Vorteil dieses Verfahrens gegenüber den beiden anderen ist, dass dabei am wenigsten Säure benötigt wird.

3.1.3 Stoffe, die zur Ansäuerung von Gülle eingesetzt werden

Gülle ist ein komplexes, hoch-reaktives biogeochemisches System, in dem (i) Elektronen - zum Energiegewinn - biologisch und Protonen - zum Ladungsausgleich - übertragen, (ii) Elemente - zum Körperaufbau - biologisch - aus organischen Reststoffen assimiliert oder aus diesen in die Lösung freigesetzt und (iii) Minerale chemisch gefällt und gelöst werden. Von außen in Gülle eingetragene Stoffe werden in diese, durch Wechselwirkungen stark vernetzten, Prozesse eingebunden. Vor diesem Hintergrund erscheint es sinnvoll, Stoffe, die für die pH-Absenkung in der Güllelösung eingesetzt werden können, im Hinblick auf ihre Umsetzbarkeit in der Gülle zu gliedern (Tabelle 2).

(I) Starke Mineralsäuren mit konservativen konjugierten Basen sind Säuren, deren konjugierte Basen in der Gülle auch nach längerer Verweilzeit noch als solche vorhanden sind, also nicht weiter umgesetzt werden. Weiter werden (II) starke Mineralsäuren mit reaktiven konjugierten Basen, (III) mittelstarke Mineralsäuren, (IV) organische Säuren und (V) sonstige versauernd wirkende Stoffe, die für die Ansäuerung von Gülle in Frage kommen, unterschieden.

Aufgrund der vollständigen Dissoziation werden die Protonenäquivalente der sehr starken Säuren vollständig zur Neutralisation der ALK der Gülle wirksam. Dies gilt nicht für die Phosphorsäure und die organischen Säuren, die bei sinkenden pH-Werten zunehmend weniger dissoziieren.

In den 1990er Jahren wurden zahlreiche Experimente mit der Zugabe von HNO_3 zur Gülle durchgeführt. Dabei zeigte sich bereits die starke, pH-abhängige NH_3 -emissionsmindernde Wirkung. So führten pH-Werte von 4, 5,5 und 6 zu Reduktionen der NH_3 -Ausgasung um 85, 72 und 55 % im Vergleich mit einer nicht angesäuerten Gülle (Bussink et al. 1994). Schils et al. (1999) weisen jedoch darauf hin, dass die Ansäuerung mit HNO_3 zu weiteren, ev. nicht akzeptablen N-Einträgen in die Umwelt führt. Hinzu kommt, dass HNO_3 bei der Güllelagerung nicht stabil ist. Dies wurde von Stevens et al. (1995) in einem Laborinkubationsversuch mit Rindergülle, der steigende Mengen an HNO_3 zugesetzt wurden, nachgewiesen. Dabei zeigte sich, dass das Nitrat rasch reduziert wurde, wenn der Gülle-pH-Wert über 5,5 anstieg. Dies kann zu hohen N_2O Emissionen führen (Berg et al. 2006). Deshalb kann HNO_3 nicht zur Gülleansäuerung im Stall und Güllelager verwendet werden.

Auch Phosphorsäure wird i.d.R. nicht eingesetzt, weil dadurch die P-Überhänge der Güllewirtschaft weiter verstärkt würden. Nach den BVT Schlussfolgerungen wird konzentrierte Schwefelsäure eingesetzt, was in Dänemark Praxis ist.

Tabelle 2: Stoffe, die zur Ansäuerung von Gülle verwendet werden können.

Stoffklasse	Summenformel	pKs
Sehr starke Mineralsäuren		
Schwefelsäure	H ₂ SO ₄	-3/1,92
Salzsäure	HCl	-6
Salpetersäure	HNO ₃	-1,32
Starke Mineralsäuren		
Phosphorsäure	H ₃ PO ₄	2,16/7,21/12,32
Organische Säuren		
Ameisensäure	CHOOH	3,77
Essigsäure	CH ₃ COOH	4,76
Zitronensäure	C ₆ H ₈ O ₇	3.13/4.8/6.4
Milchsäure	C ₃ H ₆ O ₃	3,86
Saure Salze		
Aluminiumsulfat	Al ₂ (SO ₄) ₃	
Neutralsalze		
Kalziumsulfat	CaSO ₄	
Kalziumchlorid	CaCl ₂	

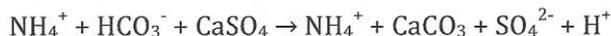
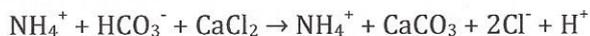
In Laborexperimenten wurde jedoch auch die Wirksamkeit von organischen Säuren untersucht. Dadurch könnte die S-Belastung verringert werden (Daumer et al. 2010). Die Autoren benutzten Ameisen- und Essigsäure um P aus biologisch vorbehandelter Gülle zu lösen mit dem Ziel, den P anschließend als Struvit zu fällen. Es war etwa nur ein Drittel Ameisensäure (massebezogen) im Vergleich zu Essigsäure nötig, um den pH auf 4,5 bis 5 zu senken und 80 % des P zu lösen. Dies liegt an der größeren Molmasse der Essigsäure (60 g/mol) im Vergleich zur Ameisensäure (46 g/mol), sowie an der höheren Säurestärke der Ameisensäure (Tabelle 2).

Auch die Wirksamkeit saurer Salze wurde in Laborversuchen geprüft. Die Umsetzung von Al₂(SO₄)₃ in der Güllölösung führt gemäß folgender Gleichung zur Schwefelsäure:



Aluminiumsulfat verringert neben der NH₃-Ausgasung auch pathogene Keime, bindet P und reduziert die Nitrifikationsrate (Gandhapudi et al. 2006). Natriumhydrogensulfat (NaHSO₄), das aus hygienischen Gründen in der Geflügelhaltung eingesetzt wird, reduzierte ebenfalls die NH₃-Emissionen und zudem die Emissionen von Methanol und Ethanol aus Rindergülle (Sun et al. 2008).

Vandré & Clemens (1997) prüften die Wirksamkeit von Kaliumchlorid sowie Kalzium-Nitrat, Chlorid und -Sulfat im Vergleich mit Salzsäure an Rindergülle. Dabei zeigte sich, dass Ca, unabhängig vom begleitenden Anion die pH-Werte in Gülle reduziert, bzw. dessen Wiederanstieg verzögern kann. Dies liegt an der Fällung von Kalziumkarbonat, wodurch die schwache Kohlensäure in die jeweilige starke Mineralsäure überführt wird:

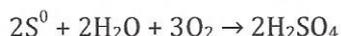


Kalium ist dagegen nicht in der Lage, Karbonat zu fällen, weshalb die K-Salze keine Wirkung zeigten. Im Feldexperiment fanden die Autoren zwar eine deutliche Reduktion der NH_3 -Ausgasung der mit CaCl_2 bzw. CaSO_4 behandelten Güllen verglichen mit jenen aus unbehandelter Gülle, jedoch gaben insgesamt innerhalb von 14 Stunden immer noch mehr als 20 % des applizierten NH_4 -N aus. Salzsäure reduzierte die Ausgasung auf etwa 20 %.

Über die in Tabelle 2 zusammengestellten Stoffe hinaus wurden Experimente mit weiteren Substanzen durchgeführt. Dazu gehören z. B. Flüssigkeiten, die bei der Karbonisierung von organischer Substanz entstehen (z.B. HTC-Flüssigkeit). Keskinen et al. (2018) haben grundsätzlich gezeigt, dass damit Gülle angesäuert werden kann. Die Autoren halten nach den ersten Untersuchungen weitere Forschung dazu für sinnvoll. Auch Gronwald et al. (2018) finden, dass HTC die NH_3 Ausgasung aus Rindergülle und Geflügelmist reduziert. Pyrogene Kohle hat dagegen keine Wirkung. Auch die Wirksamkeit von HTC, basierend auf niedrigem pH, ist gering (19 % Reduktion der NH_3 -Emissionen verglichen mit unbehandelter Kontrolle) und die Autoren schließen, dass Biokohle keine wirksame Maßnahme zur Reduktion der NH_3 -Ausgasung sei.

Die Ansäuerung kann auch durch Zugabe von Saccharose, die in der anaeroben Phase rasch zu organischen Säuren umgesetzt wird, erreicht werden. Piveteau et al. (2017) zeigen, dass damit in Abhängigkeit von der Konzentration (bis 60 g/l) pH-Werte von etwa 4 innerhalb einer Inkubationszeit von etwa drei Tagen bei Schweinegülle erreicht werden können. Allerdings gilt auch hier, dass die Wirksamkeit aufgrund der Mineralisierung der organischen Säuren während der Lagerung der Gülle nur von begrenzter zeitlicher Dauer ist.

Zur Ansäuerung des festen Pressrückstands von Gülle ist im Labormaßstab auch elementarer Schwefel (S^0) eingesetzt worden (Gioelli et al. 2016). Elementarschwefel (S^0) ist ein zugelassenes Düngemittel, welches zunächst oxidiert werden muss bevor das Sulfat von den Pflanzen aufnehmbar ist. Die Oxidation von S^0 erfolgt mittels Thiobacillen, wobei Schwefelsäure entsteht. Entscheidend für den Prozess ist jedoch die Verfügbarkeit von Sauerstoff:



Die Umsetzung hängt von der Korngröße des Schwefels, Temperatur, Bodenfeuchte und Größe der Thiobacillen-Population ab (Yang et al. 2010). Bei Applikation zum Boden ist diese innerhalb von 4 Wochen abgeschlossen.

Gioelli et al. (2016) wiesen in ihrem Versuch nach 30- beziehungsweise 60-tägiger Lagerung eine Minderung von Treibhausgasen um 78% und von NH_3 um 65% nach. Zur Ansäuerung der Feststoffe nach Separierung der Gülle verwendeten die Autoren 10 kg S^0 pro t Gülle. Wurden 0,5% S^0 der Güllefest beigemischt, erfolgte die pH-Absenkung zu langsam. Bei Verwendung von S^0 können als Nebeneffekt positive phytosanitäre Effekte erwartet werden (Haneklaus et al. 2007). Zur

Effizienz und Dauer der Ansäuerung von Gülle im Güllelager mit S^0 liegen bislang keine Untersuchungen vor. Aufgrund des Mangels an Sauerstoff sind die am Güllepressrückstand gezeigten Wirkungen allerdings kaum zu erwarten.

3.1.4 Eingesetzte Säuremengen

In den zur Gülleansäuerung ausgewerteten Studien sind die jeweiligen Ziel-pH-Werte stets angegeben. Jedoch geben nicht alle Autoren die dafür benötigte Säuremenge an. Dennoch lässt die Vielzahl der mittlerweile vorliegenden Ergebnisse eine gute Abschätzung der Spanne der benötigten Säuremengen zu (Tabelle 3).

Tabelle 3: Eingesetzte Schwefelsäuremengen

pH			Säure/Konzentration	Menge	S kg/m ³ kg/t	Autor
Rindergülle						
Start	Ziel	Ende				
7,4	5,5	5,6	H ₂ SO ₄ /konzentriert	6 ml/l	3,5	Fangueiro et al. 2018
7,6	5,5	5,6	H ₂ SO ₄ /konzentriert	6 ml/l	3,5	Fangueiro et al. 2018
7,4	5,5	5,5	H ₂ SO ₄ /konzentriert	7,4 ml/kg	4,3	Fangueiro et al. 2017
7,3	5,5	5,5	H ₂ SO ₄ /konzentriert	5,8 ml/kg	3,3	Fangueiro et al. 2017 ¹⁾
7,2	5,5	5,5	H ₂ SO ₄	180 meg/kg	2,9	Regueiro et al. 2016
7,2	3,5	3,5	H ₂ SO ₄	270 meg/kg	4,3	Regueiro et al. 2016
7,2	5,5	4,1	H ₂ SO ₄ /konzentriert	5 l/880 l	3,3	Misselbrook et al. 2016
7,3	5,5	5,7	H ₂ SO ₄ /konzentriert	3,5 l/880 l	2,3	Misselbrook et al. 2016
7,1	5,5	5,2	H ₂ SO ₄	7,7 g S/l	7,7	Moset et al. 2016
Schweinegülle						
Start	Ziel	Ende				
7,9	5,5	5,6	H ₂ SO ₄ /18 M	18 g/l	5,9	Sigurnjak et al. 2017
8,1	5,5	5,5	H ₂ SO ₄ /18 M	18 g/l	5,9	Sigurnjak et al. 2017 ²⁾
7,2	5,5	5,5	H ₂ SO ₄	135 meg/kg	2,2	Regueiro et al. 2016a
7,2	3,5	3,5	H ₂ SO ₄	203 meg/kg	3,2	Regueiro et al. 2016a
7,0	5,5	5,3	H ₂ SO ₄ /konzentriert		3,9	Cocolo et al. 2016 ³⁾
6,8	5,5	5,4	H ₂ SO ₄ /konzentriert		3,3	Petersen et al. 2016 ⁴⁾
7,1	5,5	5,3	H ₂ SO ₄ /konzentriert		3,9	Hjorth et al. 2015 ⁵⁾
7,1	5,5	5,3	H ₂ SO ₄ /konzentriert		4,8	Hjorth et al. 2015 ⁶⁾
6,9	5,5	5,8	H ₂ SO ₄ /konzentriert		3,7	Moset et al. 2012 ⁷⁾
6,5	5,5	5,9	H ₂ SO ₄ /konzentriert		3,5	Moset et al. 2012 ⁸⁾
7,3	5,5	5,5	Al ₂ (SO ₄) ₃	20 g/kg	5,7	Regueiro et al. 2016b

Sonstige Substrate						
Start	Ziel	Ende				
8,1	5,5	5,4	H ₂ SO ₄ /18 M	27 g/l	8,9	Sigurnjak et al. 2017 ⁹⁾
8,4	5,5	5,5	H ₂ SO ₄ /18 M	27 g/l	8,9	Sigurnjak et al. 2017 ¹⁰⁾
9,1	5,5	5,5	H ₂ SO ₄ /konzentriert	17,5 ml/kg	10,1	Anthanasios et al. 2017 ¹¹⁾

¹Durch Zentrifugation gewonnene „flüssige“ Phase der Rindergülle

²Durch Zentrifugation gewonnene „flüssige“ Phase der Schweinegülle

³Berechnet aus Konzentrationsangaben (Cocolo et al. 2016: Tab. 1, S in Acidified slurry – S in Control slurry)

⁴Berechnet aus Konzentrationsangaben (Petersen et al. 2016: Tab. 2, S Acidified – S Reference)

⁵Berechnet aus Konzentrationsangaben (Hjorth et al. 2015: Tab. 1, S Acidified slurry – S Control slurry)

⁶Berechnet aus dem von Hjorth et al. 2015 S. 57 angegebenen Säureverbrauch, Treatment (A)

⁷Berechnet aus SO₄-Konzentrationsangaben (Moset et al. 2012: Tab. 1, Pilot-scale Acidified slurry – Raw slurry)

⁸Berechnet aus SO₄-Konzentrationsangaben (Moset et al. 2012: Tab. 1, Full-scale Acidified slurry – Raw slurry)

⁹Gärrest (aus Co-Fermentation von 20% Gülle, 30% andere landwirtschaftliche Reststoffe, 50% Speisereste, Co-GR)

¹⁰Gärrest flüssige Phase (durch Zentrifugation aus Co-GR gewonnen)

¹¹Entwässerter Gärrest (Dekanter-Zentrifuge)

3.2 Einfluss der Ansäuerung auf die Eigenschaften von Gülle

3.2.1 Chemie

Neben der Protonierung von NH₃ kommt es zur Protonierung weiterer schwacher Säuren (Tabelle 4). Dies führt während der Behandlung von Gülle mit H₂SO₄ zu erhöhten Ausgasungen von H₂S und volatilen organischen Geruchsstoffen (Riis 2016). Insgesamt werden die Ausgasungen dieser Substanzen jedoch wenig beeinflusst (Dai & Blanes-Vidal 2013, Kai et al. 2008), oder sie liegen tendenziell niedriger als jene aus unbehandelter Gülle (Riis 2016). Dies liegt an der durch Schwefelsäurezugabe bedingten reduzierten mikrobiellen Aktivität in der Gülle. Da die Bildung von H₂S nach Ansäuerung der Gülle verringert ist, ist sogar denkbar, dass die beim Rühren von nicht behandelter Gülle freiwerdende H₂S-Menge, die gesundheitsgefährdend sein kann (Andriamanohiarisoamanana et al. 2015) nicht auftritt.

Phosphorhaltige Präzipitate wie z.B. Struvit (MgNH₄PO₄) können gelöst werden (Hjorth et al. 2013, 2015) bzw. die Ausfällung von Struvit wird dadurch verhindert, worauf Fordham & Schwertmann bereits 1977a und 1978 hinweisen. Dadurch wird sämtliches in der Gülle enthaltene Mg und der überwiegende Anteil von Ca und P in die Lösung überführt. Folge ist eine Verbesserung der Pflanzenverfügbarkeit des in der Gülle enthaltenen Phosphors.

Tabelle 4: Durch Säurezugabe ausgelöste chemische Reaktionen in der Gülle

Stoff vor Ansäuerung	Reaktion	Folge
Ammoniak	$\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$	NH ₃ -Ausgasung sinkt
Schwefelwasserstoff	$\text{HS}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	H ₂ S-Ausgasung steigt
organische Säuren	$\text{RCOOM}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{R-COOH} + \text{M}^+$	Ausgasung von organischen Säuren
Struvit	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{NH}_4^+$	P-Löslichkeit steigt

3.2.2 Physik

Rein optisch verändert die Ansäuerung die Gülle. So berichten *Fangueiro et al. (2015)*, dass angesäuerte Gülle im Vergleich mit der unbehandelten Kontrolle weniger braun und eher gräulich gefärbt ist, was die Autoren mit der Hydrolyse von organischen Güllebestandteilen erklären. Ansäuerung der Gülle führt zur Aggregation von Kolloiden. Dies kann durch abnehmende negative Oberflächenladung der Partikel in Folge von Protonierung erklärt werden (*Zhu et al. 2012*). So stiegen die Zeta-Potenziale durch Ansäuerung von Schweinegülle auf pH 5.5. von -13,6 auf -9,6 an (*Hjorth et al. 2013*). Dies führt zu geringerer Viskosität der Gülle, was Folgen für die Infiltration von Gülle in den Boden und für deren Separierbarkeit hat (*Cocolo et al. 2016, Gomez-Munoz et al. 2016*).

3.2.3 Biologie

Insgesamt werden die mikrobiellen Stoffumsätze in der Gülle durch Ansäuerung verlangsamt. Dies führt zu geringeren Produktionsraten von Methan und Sulfiden (*Ottosen et al. 2009*). Ansäuerung von Rindergülle mit Schwefelsäure auf pH 5,5 führte zu nahezu vollständiger Unterdrückung der Sulfatreduktion, während Sulfatzugabe zu starker H₂S-Produktion führte (*Eriksen et al. 2012*). Die Ansäuerung der Gülle kann also zu verringerten Emissionen von H₂S aus der Gülle führen. Möglicherweise werden auch pathogene Mikroorganismen durch Ansäuerung der Gülle unterdrückt. *Zhang et al. (2011)* schließen auf der Grundlage von Untersuchungen zur Populationsdynamik von Mikroorganismen in der acidophilen (auf die Bildung von Fettsäuren zurückgehenden) anaeroben Phase, dass der Versauerungsprozess die Zahl der pathogenen Bakterienarten in der Schweinegülle verringert.

Die Ansäuerung (pH 5,5) verringerte die CO₂-Entwicklung um 50 % und verzögerte die N-Mineralisierung von Gärrückstandsfeststoffen in einem Laborinkubationsexperiment im Vergleich mit nicht angesäuertem Material (*Pantelopoulos et al. 2016a*). Im Dünnsesarat aus Gülle ist dagegen die potenzielle N-Mineralisierung durch Ansäuerung erhöht (*Regueiro et al. 2016b*).

3.3 Einfluss der Ansäuerung auf die Emission von Gasen aus der Gülle

3.3.1 Ammoniak

Die NH₃-Emissionen aus den Tierställen machen einen hohen Anteil an der gesamten NH₃-Ausgasung der Landwirtschaft aus. Nach *Monteny & Erisman (1998)* sind dies in Holland im Mittel etwa 28 % der gesamten NH₃-Emissionen der Landwirtschaft. Je nach Stallsystem werden dort täglich zwischen 5 und 45 g NH₃ je Kuh emittiert. Substantielle Reduktionen (bis zu 50 %) sind

u.a. durch Gülleansäuerung möglich (Monteny & Erisman 1998). Kai et al. (2008) zeigen, dass die Gülleansäuerung die NH_3 -Emissionen aus Schweineställen um 70 % reduzieren kann. Im Lager (Pilotexperiment in 100 l Tanks) verringerte die Ansäuerung von Rindergülle auf pH 5,5 die NH_3 Emissionen um 62% (Sommer et al. 2017). Die pH-Werte stiegen im Laufe der Lagerung an, DOC wurde zu CO_2 und CH_4 abgebaut. Misselbrook et al. (2016) erreichten eine NH_3 -Emissionsminderung durch Ansäuerung im Lager um 75 %, was so effektiv war, wie die Abdeckung der Gülle durch eine Blähtonschicht (77% Reduktion).

Während der Lagerung von Gülle steigen die Ammoniumhydrogencarbonat-Konzentrationen in Folge der Harnstoffhydrolyse an. Außerdem werden lösliche Ca-organische Komplexe langsam abgebaut (Fordham & Schwertmann 1977b, c), in dessen Folge der pH-Wert der Gülle steigt, so dass die zugegebene Schwefelsäure langsam weiter neutralisiert wird, wenn die Ca-organo Komplexe aus Verbindungen organischer Säuren mit pKs Werten unterhalb des durch Ansäuerung eingestellten Gülle-pH-Wertes liegen. Die schwächeren Säuren werden dagegen bereits direkt während der Gülleansäuerung protoniert.

Die Wirksamkeit der Ansäuerung auf die NH_3 -Emissionen ist mit jener der Gülleinjektion vergleichbar, kann diese in Abhängigkeit vom pH in der Gülle sogar übertreffen. Seidel et al. (2017) säuerten Rindergülle auf pH 6,5 und 6,0 an. Bei pH 6,0 waren die NH_3 -Emissionen von bandförmig auf Grünland aufgebracht Gülle um 79% gegenüber jener aus unbehandelter Gülle reduziert, bei pH 6,5 dagegen nur um 42%. Die Injektion der Gülle verringerte die NH_3 -Ausgasung um 31 bzw. 61 % (zwei unterschiedliche Injektionstechniken). Auch Fangueiro et al. (2015b) kommen zu dem Schluss, dass die Bandapplikation von angesäuerter Gülle eine gute Alternative zur Gülleinjektion darstellt.

Kupper (2017) fasst in seinem Bericht zusammen, dass Ansäuerung die NH_3 -Emissionen aus dem Stall im Mittel um 40-77%, aus dem Güllelager um 50->90% und bei der Ausbringung auf dem Feld um 40-70% mindert.

3.3.2 Methan

Während der Lagerung von Gülle entsteht Methan (CH_4), begünstigt durch neutrale pH-Werte, aufgrund der dort herrschenden stark reduzierenden Bedingungen (Hansen et al. 2006). Im Vergleich mit Gärresten wird aus unvergorener Gülle wesentlich mehr CH_4 freigesetzt, weil während der Vergärung die leicht abbaubaren organischen Verbindungen bereits weitgehend zu CH_4 reduziert wurden (Requeiro et al. 2016b). Mit unter pH 6 sinkenden Werten wird die Methanogenese zunehmend gehemmt (Weiland 2010). Damit einhergehend reduzierte die Ansäuerung von Schweinegülle und Dünnseseparat der Gülle mittels Zugabe von 2 bis 3,5 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ die CH_4 Emissionen in einem Laborinkubationsexperiment über 70 Tage um 81 bis 92 % (Requeiro et al. 2016d). Mit 81 % erreichten Wang et al. (2014) vergleichbare Reduktionen durch Ansäuerung der Gülle mittels Schwefelsäure auf pH 5,5. Petersen et al. (2014) wiesen gar 94 % CH_4 -Emissionsreduktion durch Gülleansäuerung nach. Starke Reduktion der Methanausgasung bei Rindergülle um 67 bis 87 % erreichten auch Petersen et al. (2012). Ursache könnte nach den Autoren eine gehemmte Methanogenese durch SO_4^{2-} sein. Auch Sommer et al. (2017) wiesen deutliche Reduktion der CH_4 -Bildung in angesäuerter Rindergülle nach (68 % Reduktion gegenüber nicht angesäuerter Gülle). Misselbrook et al. (2016) fanden ebenfalls deutliche Reduktionen der CH_4 -Emissionen angesäuerter Gülle, die jedoch von der Lagertemperatur beeinflusst waren (82 % Reduktion bei 9,2 °C und 60 % Reduktion bei 17,1 °C, mittlere Lufttemperatur während der 61 bis 72 tägigen Lagerung der Gülle).

3.3.3 Lachgas

Fangueiro et al. (2018) verglichen die Wirkung von Gülle-Injektion und Bandapplikation angesäuerter Gülle mit Bandapplikation unbehandelter Gülle. Gülleansäuerung reduzierte die NH_3 -Ausgasung wie Injektion und oberflächliche Bandapplikation angesäuerter Gülle zeigte 65 % weniger N_2O und 40 % weniger CH_4 -Emission verglichen mit Injektion. Bereits 2017 hatte die Autorengruppe gezeigt, dass auch die CH_4 -Emissionen durch Ansäuerung der Gülle signifikant verringert werden (*Fangueiro et al. 2017*). *Park et al. (2018)* erreichten etwa 80 % Verringerung der N_2O -Emissionen durch Ansäuerung der Gülle auf pH 5 verglichen mit pH 7. Auch *Seidel et al. (2017)* fanden in einem Jahr mit insgesamt erhöhter Denitrifikation höhere N_2O -Emissionen nach Gülleinjektion auf Grünland im Vergleich mit jener nach Bandapplikation von angesäuerter Rindergülle. In einem Versuchsjahr mit insgesamt geringer N_2O -Emission waren die Emissionsfaktoren jedoch nicht verschieden.

Gomez-Munoz et al. (2016) berichten über erhöhte N_2O -Emission aus in Laborinkubation in Böden eingemischter angesäuertem Dünnsesat von Schweinegülle. Dies ist jedoch nur der Fall in der Versuchsvariante mit hohen Wassergehalten (pF 1, nahe Sättigung).

Die hier zusammengestellten Resultate stimmen überein mit der Analyse von *Hou et al. (2015)*, die insgesamt 126 Studien zu den Umweltwirkungen der Güllewirtschaft im Hinblick auf Minderungspotenzial auswerteten. **Zentrale Ergebnisse dieser Metaanalyse sind: Gülleansäuerung reduzierte NH_3 - und CH_4 -Emissionen, während die Gülleinjektion die N_2O -Emissionen fördert.**

3.4 Wirkung der Gülleansäuerung auf den Boden

Die Ansäuerung der Gülle mit Schwefelsäure verändert die Gülleeigenschaften im Vergleich mit jenen von unbehandelter Gülle. Die Säureneutralisationskapazität (SNK) sinkt, der S-Gehalt steigt, die P-Löslichkeit steigt, die Fließfähigkeit ist verändert, die mikrobielle Zusammensetzung/Aktivität ist verändert. Nachfolgend wird dargestellt, wie sich diese Veränderungen auf für die Bodenfruchtbarkeit entscheidende Bodeneigenschaften auswirken.

3.4.1 Bodenacidität

Bei Applikation von angesäuerter Gülle wird dem Boden im Vergleich mit nicht angesäuerter Gülle Säure zugeführt. Sofern starke Mineralsäuren zur Ansäuerung der Gülle verwendet werden, trägt die gesamte Säuremenge zur Verringerung der SNK der Böden bei. Dies ist nicht der Fall, wenn organische Säuren eingesetzt werden, da diese im Boden vollständig zu CO_2 und H_2O abgebaut werden.

Bei Zugabe von vier kg Schwefel je m^{-3} in Form von H_2SO_4 werden der Gülle 250 mol H^+ zugeführt. Dies führt bei einer jährlichen Güllegabe von 30 m^3 je ha zu einer zusätzlichen Säurebelastungsrate von $7,5 \text{ kmol ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$, zusätzlich zu der durch die landwirtschaftliche Bodennutzung ohnehin verursachten Bodenversauerung (Auswaschung, sauerwirkende Düngung, Pflanzenentzug, etc.). Diese Belastungsrate übersteigt die Silikatpufferrate von Böden bei weitem, sodass die Böden die Säure nicht ohne Kalkungsmaßnahmen kompensieren können.

Rechnerisch kann diese zusätzliche Säuremenge durch 375 kg CaCO_3 neutralisiert werden. Das entspricht etwa einem Drittel des mittleren jährlichen Kalkbedarfs der Ackerböden in Deutschland (500 bis $1.600 \text{ kg CaCO}_3 \text{ ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$). Wird die Ausgleichskalkung nicht durchgeführt, dann kommt es in Folge von sinkender SNK der Böden zur Abnahme von pH und Basensättigung der

Böden. So sanken die pH-Werte unterschiedlicher Böden, denen im Laufe von drei Jahren insgesamt etwa 720 kg S ha^{-1} mit angesäuerter Rindergülle zugeführt wurden, um 0,9 bis 1,4 Einheiten (Fangueiro et al. 2018).

Der zugesetzte Schwefel bleibt weitgehend in oxidischer Form vorhanden, auch bei langer Lagerung der angesäuerten Gülle, er kann daher vom Boden in die Pflanzen aufgenommen werden und ist in seiner Verfügbarkeit jener von mineralischen S-Düngern vergleichbar (Eriksen et al. 2008).

3.4.2 Nährstoffverfügbarkeit

Aus Untersuchungen mit angesäuerter Rindergülle in Laborexperimenten schließen Fangueiro et al. (2015c), dass die N-Verfügbarkeit durch Ansäuerung verbessert wird. Auch Seidel et al. (2017) fanden deutlich erhöhte N-Nutzungseffizienz von auf pH 6,0 angesäuerter Rindergülle (88 % bezogen auf N-Mineraldünger Ausnutzung), während der mineralische N der Gülle nach Ansäuerung auf pH 6,5 und Injektion nur zu 39 bis 44% genutzt wurde. Die Autoren führen dies auch auf einen möglichen pH Effekt auf den Boden (pH 7,3) zurück, in dessen Folge die Mobilität von N und anderen Nährelementen gestiegen sein könnte.

Sigurnjak et al. (2017) finden in einem Kurzzeit-Topfexperiment mit Salat geringfügig reduzierte N-Wirkung angesäuerter Gülle, was an der verzögerten Nitrifikation liegen könnte. Die Autoren erwarten jedoch, dass dies ein kurzfristiger Effekt sei, der bei Pflanzen mit längerer Vegetationszeit keine Rolle spielen dürfte. In Übereinstimmung mit dieser Interpretation zeigten Pantelopoulos et al. (2017), dass angesäuerte Gärreste in einem Topfversuch mit Weidelgras ähnliche N-Düngerwirkung zeigte wie mineralischer N-Dünger.

Ansäuerung der flüssigen Phase von Rindergülle (Schwefelsäure, pH 5,5) reduzierte die N_2O -Emission verglichen mit jenen nach Applikation nicht angesäuerter Vergleichsgülle in einem Laborinkubationsexperiment um den Faktor 2 und hatte vergleichbare Wirkung wie ein synthetischer Nitrifikationshemmer (3,4-Dimethylpyrazol-Phosphat, DMPP) (Owusu-Twum et al. 2017). Die feste Phase einer zuvor angesäuerten Schweinegülle wies im Vergleich mit unbehandelter Festphase höhere N-Verfügbarkeit auf (Regueiro et al. 2016a). Auch die Verbesserung der N-Nutzungseffizienz, die jener von KAS gleich kommt, wurde nachgewiesen (Schils et al. 1999). Frost et al. (1990) zeigten, dass die Nutzungseffizienz des ammoniakalischen Stickstoff in der Gülle bezogen auf mineralischen N-Dünger durch Weidelgras durch Ansäuerung von 39% auf 96 % gesteigert werden konnte.

Ansäuerung mit Schwefelsäure auf pH 5,5 erhöhte die P-Verfügbarkeit (Ionenaustauscher-Harz extrahierbare Fraktion) in einem Laborinkubationsexperiment mit einem sandigen (88 % S), humusarmen Boden (4,6 g C/kg) Boden (pH_{H₂O} 5,4) signifikant (Roboredo et al. 2012). Im Gegensatz dazu fanden Christel et al. (2016) keinen signifikanten Effekt der Ansäuerung von Schweinegülle (pH 5,5, Schwefelsäure) auf die P-Verfügbarkeit, ebenfalls in einem Laborinkubationsexperiment. Die Autoren verwendeten jedoch die mittels Abpressung bzw. Zentrifugation gewonnene Festphase der zuvor unter Praxisbedingungen angesäuerten Gülle für ihre Experimente. Es ist daher davon auszugehen, dass bei den angesäuerten Varianten der Anteil organisch gebundenen und damit erst nach Mineralisierung verfügbaren Phosphors höher ist als in den nicht angesäuerten Varianten.

Mit der in Inkubationsexperimenten nachgewiesenen durch Ansäuerung verbesserten P-Verfügbarkeit geht auch eine erhöhte P-Aufnahme von Pflanzen einher. So wiesen Pedersen et al.

(2017) in einem Topfexperiment signifikant erhöhte P-Aufnahme von Maispflanzen aus angesäuerter Gülle nach. Dabei stieg die P-Aufnahme und auch der Trockenmasseertrag mit fallenden pH-Werten der mit Schwefelsäure auf pH 6,5, 5,5 und 3,5 eingestellten Gülle an. Die Autoren schließen aus ihren Ergebnissen, dass bei Injektion angesäuerter Gülle möglicherweise auf die Unterfußdüngung bei Mais mit mineralischen P verzichtet werden kann.

Angesäuerte Gülle erhöhte die Zn-Aufnahme von Salat (*Lactuca sativa* L.) in einem Topfversuch (Sigurnjak et al. 2017).

3.4.3 Bodenbiologie

Nach Fanguero et al. (2016), führt die Ansäuerung von Schweinegülle (pH 5) nach Applikation zu einer Verzögerung der Nitrifikation (s. a. Ottensen et al. 2009), die mit der Wirkung eines synthetischen Nitrifikationshemmers vergleichbar sein kann (Park et al. 2018). Damit einher ging eine Verringerung der NitratAuswaschung (- 18 %) und der Lachgasemissionen (-79 %). Fanguero et al. (2016) zeigten darüber hinaus, dass die N-Mineralisierung durch Ansäuerung von Gülle gesteigert werden kann. Negative Wirkungen auf Enzymaktivitäten im Boden durch angesäuerte Gülle zeigten sich nicht (Fanguero et al. 2105b). Park et al. (2018) zeigen, dass die Nitrifikation des Ammonium aus Gülle durch Ansäuerung auf pH 5 verzögert wird. Dies führte zu geringeren NO₃-Auswaschungsverlusten verglichen mit jenen nach Applikation von Gülle, deren pH auf 7 eingestellt war.

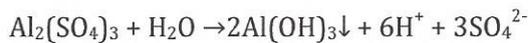
Mahran et al. (2009) finden in einem Mesokosmen-Experiment starke Effekte der Application von Schweinegülle auf die Populationsdynamik unterschiedlicher Nematoden, jedoch zeigen sich keine deutlichen Unterschiede zwischen angesäuerter (Schwefelsäure, auf pH 5,5) und unbehandelter Gülle. Die Autoren weisen jedoch darauf hin, dass pflanzenpathogene Nematoden (*Pratylenchus* spp.) selektiv und nachhaltig geschädigt werden, was Gegenstand weiterer Untersuchungen sein sollte.

Es kann vor dem Hintergrund des derzeitigen Wissens davon ausgegangen werden, dass bei Beachtung der Regeln der guten fachlichen Praxis der Bodenbewirtschaftung keine negativen Auswirkungen auf die Bodenbiologie zu befürchten sind.

3.4.4 Schadstoffbelastung

Kupper (2017, S. 29) berechnete auf der Grundlage von Literaturangaben potenzielle Schwermetalleinträge in die Böden, die auf Schwermetallkontamination der Schwefelsäure zurückgehen könnte. Die Analyse des Autors führt zu dem Schluss, dass die Schwermetallbefrachtung der Böden bei Gülleansäuerung um wenige Promille bis höchstens 1,33 % (Cd) ansteigen würde.

Der Einsatz von Al₂(SO₄)₃ zur Ansäuerung von Gülle trägt neben S auch Al in die Böden ein. Geht man von der von Regueiro et al. (2016d) eingesetzten Menge von 20 g Al₂(SO₄)₃ je kg Gülle aus, dann werden den Böden damit bei einer jährlichen Güllegabe von 30 m³ je ha etwa 95 kg Al zugeführt. Bezogen auf die natürlichen Al-Gehalte in Böden ist das eine verschwindend geringe Menge. Denn Aluminium ist mit einem Masseanteil von durchschnittlich etwa 7 % nach Sauerstoff und Silizium das dritthäufigste Element in den bodenbildenden Gesteinen. In Böden ist es vor allem in den Silikaten und den pedogenen Al-Hydroxo-Verbindungen enthalten. Mit letzteren vergleichbar sind die bei der Reaktion von Al₂(SO₄)₃ in Gülle nach folgender Reaktion gebildeten Al-Hydroxide (Al(OH)₃), die als Festphase in der Gülle ausfallen und bei der Ausbringung der Gülle auf die Böden gelangen:



Aufgrund ihrer großen und zugleich reaktiven Oberfläche sind die Al-Hydroxide in Böden von großer Bedeutung für die Nähr- und Schadstoffpufferung. Zudem sorbieren sie organische Moleküle und schützen diese vor mikrobiellem Abbau (Zieger et al. 2018).

3.5 Wirkung der Gülleansäuerung auf das Pflanzenwachstum

Aus Sicht der Pflanzenernährung sind die nachfolgend im Detail beschriebenen Sachverhalte bei der Ansäuerung von Gülle zu beachten, um mögliche gesundheitliche Gefährdungen für Menschen und Tiere sowie Ertrags- und Qualitätsminderungen zu vermeiden.

Bei mit Schwefelsäure angesäuerter Gülle kann es zur Ausbringung von Schwefel (S) in Mengen kommen, die oberhalb des Bedarfes von Kulturpflanzen liegen, wie die nachfolgenden Berechnungen zeigen. Eine Ansäuerung auf pH 5,5 ist notwendig, um Gasemissionen (CH_4 und NH_3) aus Gülle und Gärresten erfolgreich zu reduzieren (Wang et al. 2014). Die Ansäuerung erfolgt in Dänemark mit konzentrierter Schwefelsäure (H_2SO_4).

Die benötigten Mengen hängen unter anderem von Tierart und Trockensubstanzgehalt der Gülle ab. Im Fall von Rinder- und Schweinegülle werden ungefähr $5,5 \text{ kg H}_2\text{SO}_4 \text{ je m}^3$ benötigt, wobei im Fall von Schweinegülle von einem Mengenverbrauch von bis zu $15 \text{ kg H}_2\text{SO}_4 \text{ je m}^3$ berichtet wird, um den pH-Wert auf 5,5 abzusenken (Kupper 2017). Andersen (2013) führte diesen überproportional hohen Schwefelsäureverbrauch auf höhere Temperaturen und daher auch höhere Mineralisierungsraten sowie den höheren Anteil an Ammoniak und Ammonium am Gesamt-N-Anteil zurück, sodass dieser Wert als Ausnahmewert betrachtet werden muss, der für die Praxis wenig Relevanz besitzt.

Entscheidend für eine Abschätzung der S-Frachten sind die gesetzlich vorgegebenen Höchstmengen für N und P. Beispielhaft sind in Tabelle 5 die mit Rinder- und Schweinegülle in Abhängigkeit vom Trockensubstanzgehalt ausgebrachten S-Frachten berechnet, die sich bei Ausbringung von 170 kg N/ha a (91/676/EEC, Nitrate Directive) und 22 kg P/ha a (Jacobsen 2012) mit Rinder- und Schweinegülle ergeben. Außerdem sind die Güllemengen angegeben, die dem Boden 50 und 100 kg S/ha zuführen. Im Fall von Schweinegülle wurde zum einen eine Menge von $5,5 \text{ kg H}_2\text{SO}_4$, zum anderen von $15 \text{ kg H}_2\text{SO}_4$ angenommen, was etwa dem von Hjorth et al. (2015) angegebenen Höchstwert für Schweinegülle mit hohem Trockensubstanzgehalt entspricht (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 5: Mit Rinder- und Schweinegülle ausgebrachte S-Frachten (kg/ha) in Abhängigkeit vom Trockensubstanzgehalt und Obergrenzen für die N- und P-Ausbringung.

	Rind			Schwein		
	5%	8%	10%	3%	5%	7%
H ₂ SO ₄ (kg/m ³)		5,5			5,5	15
S _{H2SO4} (kg/m ³)	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	4,9
TM ^{1),2)}	5%	8%	10%	3%	5%	7%
N (kg/m ^{3,1),2)}	2,9	3,9	4,5	4,3	5,5	6,5
P (kg/m ^{3,1),2)}	0,52	0,74	0,92	0,74	1,22	1,7
Kg S/170 kg N m ³ Gülle	106	79	68	71	56	128
	59	44	38	40	31	26
Kg S/22 kg P m ³ Gülle	76	54	43	54	32	63
	42	30	24	30	18	13
m ³ Gülle/50 kg S	28	28	28	28	28	10
m ³ Gülle/80 kg S	44	44	44	44	44	16

^{1,2} (LWK-SH2018, LWK-NRW 2014); Gülle selbst liefert zusätzlich 0,07 kg S pro kg N (Haneklaus et al. 2006a); rote Zahlen= S-Frachten >80 kg/ha S, gelbe Zahlen= S-Frachten 50-79 kg/ha S

Basierend auf diesen Zahlen würden zum Beispiel im Fall von angesäuerter (15 kg H₂SO₄) Schweinegülle (7% TM) bei einer derzeit maximal zulässigen Ausbringung von 170 kg N/ha a, im Mittel 128 kg S/ha ausgebracht. Wenn die auszubringende Güllehöchstmenge am P-Bedarf orientiert wäre, dann würden dem Boden 63 kg S/ha zugeführt (Tabelle 5). Im Vergleich hierzu würden mit angesäuerter (5,5 kg H₂SO₄) Rindergülle (8% TM) mit 170 kg/ha*a N, im Mittel 79 kg/ha S ausgebracht und 54 kg/ha S, wenn die Ausbringungsmenge dem P-Bedarf von durchschnittlich 22 kg/ha*a P entspricht.

Dies bedeutet, dass im Fall von Schweinegülle bei Ansäuerungsmengen von 15,0 kg H₂SO₄ die S-Frachten den S-Bedarf der Kulturpflanzen deutlich übersteigen können. **In Übereinstimmung mit Kupper (2017) ist daher zu fordern, dass die Mengenausbringung von angesäuerter Gülle dem S-Bedarf der Kulturpflanzen anzupassen ist.**

Dadurch würden sich die Ausbringungsmengen von Gülle z. T deutlich verringern (Tabelle 5). Bei einer bedarfsgerechten S-Ausbringungsmenge von höchstens 50 kg/ha S zu Getreide und 80 kg/ha zu Raps über angesäuerte Schweinegülle (15 kg H₂SO₄) entspräche dies einer Reduzierung der maximal auszubringenden Güllemenge 26 auf 10 m³. Für Rindergülle mit hohen N-Gehalten kann dagegen beim Anbau von Raps die gesetzlich erlaubte N-Düngermenge mit angesäuerter Gülle versorgt werden, ohne dass es zu einer Überversorgung mit S kommt.

Eine Überversorgung mit S ist besonders auf Grünland kritisch. Die Versuche von *Birkmose* (2016) zit. in *Kupper 2017* haben gezeigt, dass über angesäuerte Gülle bis zu 130 kg S/ha ausgebracht werden, die den Bedarf des Klee/Gras-Gemisches von 30 kg/ha*a weit übertreffen. Lediglich bei einer Anzahl von 3 Güllegaben und einem Verbrauch von 1 L H₂SO₄/t Gülle oder 1 Gabe und 3 L H₂SO₄ /t Gülle wären S-Zufuhr und -Entzug ausgeglichen (Tabelle 6).

Tabelle 6: Vergleich von Zufuhr an S über angesäuerte Gülle in Abhängigkeit von der Aufwandmenge an H₂SO₄ (96%ig) und Anzahl an Güllegaben und S Entzug durch Klee-gras (Birkmose 2016).

S Bedarf (kg/ha)	Anzahl Gaben	Ausbringung von 20 t Gülle/Gabe		
		1 L H ₂ SO ₄ /t	2 L H ₂ SO ₄ /t	3 L H ₂ SO ₄ /t
30 kg/ha S	1	11	22	32
30 kg/ha S	2	22	43	65
30 kg/ha S	3	32	65	97
30 kg/ha S	4	43	86	130

Die S-Düngungsempfehlungen für Raps liegen zwischen 40-80 kg/ha S, die für Getreide bei 25-50 kg/ha S zu Vegetationsbeginn (Haneklaus et al. 2006a). Bei einer maximalen Aufwandmenge von ≤80 kg/ha S werden keine negativen Auswirkungen auf das Pflanzenwachstum und nachfolgende Kulturen erwartet (Haneklaus et al. 2006a). Im Herbst sind Aufwandmengen von 10-15 kg/ha zu Getreide und 15-30 kg/ha zu Raps ausreichend, um den Bedarf zu decken und die natürliche Widerstandskraft gegen Pathogene zu fördern (Haneklaus et al. 2006a). Generell muss bei Aufwandmengen von >100 kg/ha S mit Ertragseinbußen von ~10% gerechnet werden; Brassicaceen sind aufgrund ihres sekundären Schwefelstoffwechsels unempfindlicher gegenüber hohen S Gaben (Haneklaus et al. 2006a und b).

Laut Kupper (2017) führte die Ansäuerung verschiedener Güllearten im Mittel zu einem Ertragsanstieg von 0,17 t/ha bei einem mittleren Ertragsniveau von 7 t/ha von Winterweizen. Somit ist die positive Ertragswirkung als geringfügig und statistisch nicht gesichert einzustufen. Es lassen sich 15-30 kg/ha N in mineralischer Form durch die Ansäuerung sparen (Kupper 2017), was entsprechend bei der Höchstmenge von 170 kg/ha N in organischer Form zu berücksichtigen ist!

Allgemein gilt S als in hohem Maße pflanzenverträglich (Haneklaus et al. 2006b). Eine zu hohe S-Versorgung äußert sich in einem frühzeitigen Blattfall (Motavalli et al. 2006). Physiologisch scheinen hohe S-Konzentrationen Ca-Mangel zu induzieren, dergestalt, dass sich keine S Homöostase in den Pflanzen einstellt (Haneklaus et al. 2006b). Nährstoffsteigerungsversuche konzentrieren sich in der Regel auf die Wirkungsbeziehungen zwischen S-Versorgung und Ertrag, Qualität und Pflanzengesundheit im Bereich des akuten und latenten Mangels, während ein Überschuss an S nur wenig Beachtung findet. Haneklaus et al. (2006) haben verfügbare Versuchsergebnisse zur Wirkung erhöhter S-Gaben auf das Pflanzenwachstum zusammengestellt und auf Basis einer Metadaten Analyse obere kritische S-Gehalte abgeleitet, die mit einem Ertragsrückgang von 10% verbunden sind (Tabelle 7).

Tabelle 7: Kritische Gesamtschwefelkonzentrationen (mg/g S, T.M.) in jungen Blättern von Raps und Zuckerrüben sowie der gesamten oberirdischen Blattmasse von Getreide zu Schoßbeginn beziehungsweise Reihenschluss (Haneklaus et al. 2006b).

Crop	Mangel	Optimale Versorgung		Überschuss
	Symptomgrenzwert	Unterer kritischer S-Gehalt (- 5 % Ertrag)	Ertragsgrenzwert ¹	Oberer kritischer S-Gehalt (- 10 % Ertrag)
Getreide	< 1,2	3,2	4,0	> 7,5
Raps	< 2,8 ² und <3,5 ³	5,5	6,5	> 14,0
Zuckerrübe	< 1,7	3,0	3,5	> 4,5

¹Erträge von Rapssaat, Getreidekorn und Zuckerertrag von Zuckerrüben

²Einfach- und ³Doppelnull-rapssortenchrift

Eine zu hohe S-Versorgung ist insbesondere auf Grünland kritisch zu bewerten, da hier die Tiergesundheit gefährdet werden kann. Bei Wiederkäuern verursachen S-Gehalte von >0,38% S (T.M.) im Aufwuchs Polioenzephalomalazie, eine neurologische Schädigung sowie hämolytische Anämie (Stoewsand 1995, Gould et al. 2002). Kamphues et al. (2016) sehen den S-Bedarf im Futter bei 0,15-0,2% (T.M.) als gedeckt an. Bei Gehalten von >0,25% kann Cu- und Se-Mangel induziert werden und bei Konzentrationen von >0,3% besteht die Gefahr der Induktion von PEM.

3.6 Auswirkungen der Ansäuerung auf die mechanische Separierbarkeit von Gülle

Da die Ansäuerung die chemischen, physikalischen und biologischen Eigenschaften der Gülle verändert, ist auch mit Auswirkungen auf die Gülleseparierung zu rechnen. Cocolo et al. (2016) zeigten, dass die Ansäuerung mit H₂SO₄ zu größeren Partikeln, geringerer Viskosität und geringerer Oberflächenladung der Partikel in der Gülle führt. Ursache für die Bildung größerer Partikel ist die Aggregation zuvor disperser Partikel aufgrund der Abnahme der Oberflächenladungen.

Die physikochemischen Veränderungen der Gülleeigenschaften bewirken steigende Durchflussraten in der Schraubenpresse, der Zentrifuge und beim Verfahren Flockung mit anschließender Drainage (screw press, decanter centrifuge, flocculation + drainage). Dies beschleunigt die Separation der Gülle mit allen drei von Cocolo et al. (2016) getesteten Trennungstechniken. In Übereinstimmung damit fanden auch Gomez-Munoz et al. (2016) geringere Separationseffizienz von angesäuerter Gülle im Vergleich mit jener von unbehandelter Gülle. Allerdings geht dies zu Lasten der Qualität der abgetrennten Festphase, deren Trockenmasse, P:N-Verhältnis, Düngewert und Energiegehalt zugunsten der flüssigen Fraktion sanken (Cocolo et al. 2016). Die Ansäuerung führt zur Auflösung von Phosphaten wie Struvit und Carbonaten, sodass die P-, Ca- und Mg-Abscheidung in der Festphase reduziert ist (Fangueiro et al. 2009). Auch Regueiro et al. (2016c) fanden ansäuerungsbedingt höhere Anteil des Phosphors in der flüssigen Phase mechanisch separierter Gülle. Dies erklärt auch die geringeren P:N-Verhältnisse in der Festphase von vor der Separation angesäuerter Gülle.

Im Gegensatz zur Wirkung von H₂SO₄ verbesserte das von Regueiro et al. (2016c) zur Gülleansäuerung eingesetzte Al₂(SO₄)₃ die Effektivität der Gülleseparierung. Aluminiumsulfat führte zu größeren Partikeln und nahezu vollständiger Abscheidung des Phosphors in der festen Phase.

Ansäuerung vor der mechanischen Separierung verringerte auch die NH_3 -Ausgasung während des Abpressens mit der Schraubenpresse (Regueiro et al. 2016a). Die Autoren schließen daraus, dass die Gülleseparation bei Verwendung der Ansäuerung mit dem im Vergleich zur Zentrifugation preiswerteren Pressverfahren umweltverträglich möglich ist.

3.7 Biogas aus angesäuerter Gülle

Der Einsatz von Gülle als Co-Substrat bei der Biogaserzeugung ersetzt fossile Energieträger und liefert damit einen positiven Beitrag der Landwirtschaft zum Klimaschutz. Gärprozess und Biogasausbeute sind entscheidend von der Qualität der Gärsubstrate und den physio-chemischen Bedingungen im Gärreaktor abhängig. Von den chemischen Faktoren spielen dabei insbesondere der pH-Wert und der Schwefelgehalt eine entscheidende Rolle. Da beide Größen durch die Gülleansäuerung mit Schwefelsäure stark verändert werden, ist mit Auswirkungen der Gülleansäuerung auf die Biogaserzeugung beim Einsatz von Gülle als Co-Substrat zu rechnen. Gestützt wird diese Vermutung durch zahlreiche Untersuchungen, die den sicheren Nachweis erbracht haben, dass die CH_4 -Emission aus Tierställen und Güllelagern durch Ansäuerung der Gülle deutlich reduziert wird (z.B. Petersen et al. 2012, Regueiro et al. 2016b, Wang et al. 2014).

Insgesamt werden die mikrobiellen Stoffumsätze in der Gülle durch Ansäuerung verlangsamt, und bei unter pH 6 sinkenden Werten wird auch die Methanogenese zunehmend gehemmt (Weiland 2010). Dies führt zu geringeren Produktionsraten von CH_4 und Sulfiden (Ottosen et al. 2009), was den oben dargestellten Befund der tendenziell verringerten Emission von H_2S aus angesäuerter Gülle kausal erklären kann. Die Literatur ist hier jedoch nicht eindeutig. So fanden Dai & Blanes-Vidal (2013) z.B. keinen signifikanten Einfluß der Ansäuerung von Schweinegülle mit H_2SO_4 auf die H_2S -Emissionen. Eine spezifische, auf das SO_4^{2-} zurückgehende Hemmung der Methanproduktion wiesen Moset et al. (2012) nach. Die Autoren fanden einen mehr als 40 %igen Rückgang der CH_4 -Produktion bei Zugabe von $2,5 \text{ kg SO}_4^{2-} \text{ je m}^3$ ($0,83 \text{ kg S m}^3$) zu Schweinegülle bzw. von $2,0 \text{ kg SO}_4^{2-}$ ($0,67 \text{ kg S m}^3$) zu Rindergülle.

Moset et al. (2016) untersuchten den Einfluss steigender Mengen von angesäuerter Rindergülle als Co-Substrat auf die Biogasbildung. Bei Zugabe geringer Mengen kam es zu einer Steigerung der CH_4 -Ausbeute um 10%, bei einem Anteil von 20% angesäuerter Rindergülle im Gärreaktor sank die CH_4 -Ausbeute jedoch bereits deutlich um 30 %.

Aus diesen Ergebnissen folgt, dass die Schwefelsäure zur Gülleansäuerung im Stall für Betriebe mit Co-Fermentation der Gülle nicht in Frage kommt. Die Gärrückstände können dann nur bei der Ausbringung mit H_2SO_4 angesäuert werden, was die Ammoniakemissionen auf dem Feld deutlich verringert, jedoch aufgrund der relativ hohen Säureneutralisationskapazität von Gärresten zu hohen S-Einträgen in die Böden führt.

Denkbar ist jedoch die Kombination der Verfahren "Gülle-Ansäuerung mit H_2SO_4 im Stall" und "Gülle-Separierung" mit anschließender ausschließlicher Verwendung des Dickseparats als Co-Substrat bei der Biogasproduktion. Diese Kombination würde die Vorteile der einzelnen Verfahren nutzen und gleichzeitig Nachteile vermeiden: (1) Ansäuerung im Stall führt zu maximaler Reduktion der NH_3 -Ausgasung entlang der gesamten Güllekette vom Stall über das Lager bis hin zur Ausbringung. (2) Gleichzeitig wird die CH_4 -Emission stark reduziert. (3) Ansäuerung im Stall verbessert das Stallklima und wirkt daher positiv auf das Tierwohl. (4) Ansäuerung überführt den Phosphor in die Flüssigphase und senkt damit die P-Fracht im Gärrest. (5) Phosphor kann in Form von Struvit aus der flüssigen Phase zurückgewonnen und gezielt als Mineraldünger einge-

setzt werden. (6) Auch das SO_4^{2-} verbleibt überwiegend in der flüssigen Phase und belastet daher den Gärprozess nicht. (7) Mit der Festphase kommt ausschließlich der energiereiche Anteil der Gülle in den Gärreaktor, es kommt nicht zu unnötiger Verdünnung der Energieträger im Gärreaktor. Wenn aus der Sicht des einzelbetrieblichen Nährstoffmanagements die Überführung des Phosphors in die flüssige Phase nicht sinnvoll erscheint, dann kann die Ansäuerung im Stall mit $\text{Al}_3(\text{SO}_4)_3$ erfolgen. Dies führt dazu, dass P an die bei der Umsetzung von $\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2$ entstehenden Al-Hydroxide gebunden und bei der Gülleseparierung mit der Festphase abgeschieden wird.

Für die Ansäuerung der Gülle im Stall könnten eventuell auch organische Säuren interessant werden, da sie einerseits die NH_3 -Emission aus dem Stall reduzieren und auch das Stallklima verbessern würden und andererseits im Gärreaktor zu Methan reduziert und so die Biogasausbeute erhöhen würden. Setzt man Essigsäure ein, die auch im Biogasreaktor im Zuge der Acetogenese aus den Produkten der Acidogenese als Substrat der Methanogenese gebildet wird, so würden je kg Essigsäure (80%) etwa 0,4 kg Biogas (CH_4) gebildet. Das entspricht unter Normalbedingungen einem Biogasvolumen von etwa 740 l. Der zusätzliche Biogasertrag kann einen Teil der Kosten der Ansäuerung decken. Für ein kg Essigsäure ist nach Daumer et al. (2010) mit etwa 1 € zu rechnen. Daumer et al. (2010) versetzten 1 kg Schweinegülle mit 20 g Essigsäure (80%) und erreichten pH-Werte zwischen 4,5 und 5. Geht man von dieser Dosierung aus, dann würde der zusätzliche Biogasertrag etwa 15 m³ je t Gülle betragen, was einer Steigerung der Biogasproduktion von Gülle um mehr als 50% entspricht (Biogasertrag von Schweinegülle = 22 m³ je t Frischmasse, Biogasertrag von Rindergülle = 26 m³ je t Frischmasse, Linke et al. 2006). Regueiro et al. (2016d) titrierten Schweinegülle mit 122 und Rindergülle mit 175 mmol Essigsäure je kg auf pH 5,5. Um die pH-Werte in den beiden Gülleproben auf 3,5 zu senken waren 507 für die Schweine- und 533 mmol Essigsäure je kg für die Rindergülle nötig.

Tabelle 8: Mögliche zusätzliche Methanerträge durch Ansäuerung der Gülle mit Essigsäure.

Autor	Tierart	pH	Essigsäure-Menge		Methan Nm ³
			mmol kg ^{-1,1)}	kg t ^{-1 FM 2)}	
Daumer et al. (2010)	Schwein	4,5 – 5		20	12,0
Regueiro et al. (2016d)	Schwein	5,5	122	2,7	
	Schwein	3,5	423		9,5
	Rind	5,5	175		3,9
	Rind	3,5	533		11,9

Es ist im Vergleich mit dem Einsatz von H_2SO_4 jedoch damit zu rechnen, dass eine ähnliche Verringerung der CH_4 -Bildung im Stall nicht erreicht wird, denkbar ist sogar eine Förderung der CH_4 -Emission aus dem Stall.

3.8 Einfluss der Ansäuerung auf den Beton

Bei der Gülleansäuerung im Stall und im Lager ist zu prüfen, ob die Maßnahme zu Schäden an den Bauwerken führen kann. Da die Einmischung der Säure in die Gülle in speziell dafür konstruierten Reaktoren erfolgt, kommen die Bauwerke nicht in direkten Kontakt mit der konzentrierten und den Beton stark angreifenden Schwefelsäure. Die pH-Werte nach der Reaktion

der Schwefelsäure mit der Gülle liegen zwischen 5,5 und 6,5. Güllebehälter werden im Hinblick auf den chemischen Angriff in die Expositionsklasse XA1 eingestuft. Der pH-Wert darf dabei zwischen 5,5 bis 6,5 liegen. Danach sollte also die Absenkung des ursprünglichen pH-Wertes der Gülle durch Ansäuerung noch keine Änderung der Expositionsklasse notwendig machen.

Unsicher ist jedoch, ob der zusätzliche Eintrag von Sulfat durch die Schwefelsäure zu einer Einstufung des Betons in die Expositionsklasse XA2 führt. Dies ist dann der Fall, wenn die Sulfatkonzentration über 600 g m^{-3} liegt, was bei Ansäuerung mit Schwefelsäure regelmäßig der Fall sein wird. Eine Einstufung von XA1 auf XA2 würde bedeuten, dass für den Behälterbau eine höhere Betonqualität gefordert ist, was für den Neubau problemlos möglich ist, bei Bestandsbauten aber ein Problem wäre. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass Güllebehälter im Außenbereich wegen des Frostangriffs in XF3 eingestuft sind, was XA2 abdeckt. Nur Güllekanäle und Güllekeller wäre dann noch betroffen, weil sie nicht für XF3 ausgelegt sein müssen. Hier ist jedoch einerseits weiterer Forschungsbedarf gegeben, und es besteht andererseits auch Rechtsunsicherheit.

4 Rechtliche Aspekte

Im Rahmen dieses Kapitels sollen die im Hinblick auf die Genehmigungspraxis relevanten gesetzlichen Regelungen im Überblick aufgezeigt, die Konsequenzen einer Ansäuerung nach geltender Rechtslage identifiziert und sich daraus ergebender Änderungsbedarf in den Grundzügen dargelegt werden. Eine erschöpfende juristische Bearbeitung des Themas ist im Rahmen dieses Gutachtens allerdings nicht vorgesehen.

4.1 Internationale Vereinbarungen und Regelungen mit Bezug zur Emissionsminderung

4.1.1 Genfer Luftreinhalteabkommen und EU-Richtlinie „nationale Emissionshöchstgrenzen“ (NEC-RL)

Zur Abwehr und Vermeidung negativer Effekte auf die menschliche Gesundheit und auf Ökosysteme müssen die Emissionen von Luftschadstoffen gesenkt werden. Maßnahmen auf nationaler Ebene reichen hierfür oftmals nicht aus, da die Luftschadstoffe über weite Entfernungen transportiert werden können.

Daher haben die EU und die weiteren Parteien des Genfer Luftreinhalteabkommens nationale Emissionsminderungsverpflichtungen für die Luftschadstoffe Schwefeldioxid (SO₂), Stickstoffoxide (NO_x), Ammoniak (NH₃) und flüchtige organische Verbindungen ohne Methan (NMVOC) im Göteborg-Protokoll (= Multikomponentenprotokoll) für 2005 festgelegt. Im Mai 2012 haben die Vertragsparteien die Novellierung des Göteborg-Protokolls beschlossen. Darin sind prozentuale Emissionsreduktionsverpflichtungen für das Jahr 2020 und alle Folgejahre für die genannten Schadstoffe festgeschrieben. Die Reduktionsziele sind auf die Emissionen des Jahres 2005 bezogen. Deutschland hat die Änderungen am Protokoll 2017 mittels Gesetz zur Änderung des Multikomponentenprotokolls ratifiziert. Die EU-Kommission hat Ende 2013 zur Umsetzung des novellierten Göteborg-Protokolls eine Nachfolgerichtlinie zur NEC-Richtlinie vorgeschlagen. Ende Juni 2016 haben sich die EU-Kommission, der Europäische Rat und das Europäische Parlament auf Reduktionsverpflichtungen geeinigt, die ebenfalls als relative Änderungen gegenüber den Emissionen des Jahres 2005 angegeben sind. Diese neue NEC-Richtlinie (EU) 2016/2284 trat am 14.12.2016 in Kraft. Die Reduktionsverpflichtungen für den Zeitraum 2020 - 2029 sind mit denen des novellierten Göteborg-Protokolls identisch, für Emissionen ab dem Jahr 2030 sind deutlich größere Reduktionen vorgesehen. Demnach sind die deutschen Ammoniakemissionen im Vergleich zu 2005 um 29 % bis 2030 zu reduzieren.

Die neue NEC-Richtlinie beinhaltet umfangreiche Berichtspflichten. Neben der jährlichen Emissionsberichterstattung sind alle zwei Jahre Emissionsprognosen für die genannten Luftschadstoffe vorzulegen. Zudem ist ein nationales Luftreinhalteprogramm zu erstellen, das mindestens alle vier Jahre zu aktualisieren ist. Dieses Programm muss neben Emissionsprognosen auch Strategien und Maßnahmen zur Emissionsreduktion inklusive einer Bewertung der Minderungspotenziale enthalten. Das erste nationale Luftreinhalteprogramm ist im Mai 2019 an die EU-Kommission übermittelt worden.

Als wichtige Maßnahme zur Emissionsminderung von Ammoniak enthält das Luftreinhalteprogramm die Ansäuerung von Gülle und Gärresten (dort unter anderem als „Gülleneutralisation im Stall und Lager“ bezeichnet). Es ist nach derzeitigem Kenntnisstand davon auszugehen, dass die Minderungsverpflichtungen in Deutschland ohne Ansäuerung von Gülle und Gärresten nicht eingehalten werden können.

4.1.2 EU-Richtlinie „Industrieemissionen“ (IE-Richtlinie)

Neben der Einhaltung der nationalen Emissionshöchstmengen, die sich auf die Emissionen in ganz Deutschland beziehen (gebietsbezogener Immissionsschutz), werden in sektorspezifischen Regelungen auch Emissionsgrenzwerte für Schadstoffe nach dem Stand der Technik für Anlagen (anlagenbezogener Immissionsschutz) sowie weitere emissionsbegrenzende Regelungen festgelegt.

Die Richtlinie 2010/75/EU über Industrieemissionen (IE-Richtlinie) löst die Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU-Richtlinie) ab. Die Richtlinie ist am 6. Januar 2011 in Kraft getreten und ist die wichtigste europäische Regelungsgrundlage für die Zulassung und den Betrieb von Industrieanlagen. Sie verfolgt insbesondere das Ziel, Umweltstandards in Europa anzugleichen und dadurch auch gerechtere Wettbewerbsbedingungen zu schaffen. Eine der wesentlichen Weiterentwicklungen gegenüber der IVU-Richtlinie ist die Stärkung der „BVT-Merkblätter“, welche Regelungen über die „Beste Verfügbare Technik“ in den Bereichen der besonders umweltrelevanten Industrieanlagen enthalten. Die Emissionen der Nutztierhaltung werden über das BVT-Merkblatt „Intensivtierhaltung von Schweinen und Geflügel“ erfasst. Im Merkblatt werden die besten verfügbaren Techniken zur Emissionsminderung beschrieben, womit der Stand der Technik auf EU-Ebene formuliert ist.

Im Kern zielt die Richtlinie darauf, neue, dem Umweltschutz dienende Techniken und Verfahren bei industriellen Tätigkeiten als die besten verfügbaren Techniken (BVT) zu identifizieren und diesen dann möglichst rasch und EU-weit einheitlich zum Durchbruch zu verhelfen.

Die BVT-Schlussfolgerungen als zentrales Ergebnis der Erarbeitung der einzelnen BVT-Merkblätter werden unter der IE-Richtlinie auf europäischer Ebene beschlossen und im Amtsblatt der EU veröffentlicht. In Deutschland werden neue Anforderungen aus den Schlussfolgerungen der BVT-Merkblätter in einer Allgemeinen Verwaltungsvorschrift umgesetzt bzw. in der Erarbeitung der Aktualisierung der TA-Luft und durch Überarbeitung der jeweils relevanten Bundesimmissionsschutzverordnungen bzw. ggf. weiterer Verordnungen berücksichtigt.

Für die Ansäuerung von Gülle ist der Durchführungsbeschluss (EU) 2017/302 der EU-Kommission vom 15. Februar 2017 über Schlussfolgerungen zu den besten verfügbaren Techniken (BVT) gemäß der Richtlinie 2010/75/EU des Europäischen Parlaments und des Rates in Bezug auf die Intensivhaltung oder -aufzucht von Geflügel oder Schweinen relevant. Dort ist die Ansäuerung von Gülle zur Verminderung von Ammoniakemissionen bei der Lagerung von Gülle (BVT 16) und der Ausbringung von Gülle (BVT 21) sowie bei der Haltung von Schweinen im Stall (BVT 30) gelistet.

Damit ist die Ansäuerung von Gülle im Stall, im Lager und bei der Ausbringung als eine Maßnahme zur Minderung von NH₃-Emissionen der Tierhaltung nicht nur auf EU-Ebene legitimiert, sondern im Anwendungsbereich der Richtlinie als eine mögliche Maßnahme zwingend in das nationale Recht der Staaten der EU zu überführen.

Die Vorschriften der IE-Richtlinie beschränken sich explizit auf die sogenannte „Intensivtierhaltung“. Diese umfasst lediglich die großen Tierhaltungen mit mehr als 40.000 Tierplätzen für Geflügel, mehr als 2.000 Tierplätzen für Mastschweine und mehr als 750 Tierplätzen für Sauen. Der größte emissionsrelevante Tierhaltungssektor, die Rinderhaltung, wird mit der IE-Richtlinie nicht erfasst, genauso wenig wie die Schweine- und Geflügelhaltung unterhalb der Schwellenwerte der IE-RL.

4.1.3 Umsetzungshilfen

Entsprechend den Vereinbarungen im Göteborg-Protokoll 1999 wurden von den UN/ECE -Fachgruppen verschiedene Dokumente erstellt, die den Mitgliedstaaten die Umsetzung von Emissionsminderungsmaßnahmen in der Landwirtschaft erleichtern sollen. Zunächst wurde der „Leitfaden zur Vermeidung und Verminderung von Ammoniakemissionen aus landwirtschaftlichen Quellen“ überarbeitet und 2014 publiziert. In dem Leitfaden werden die vielfältigen Maßnahmen beschrieben, deren Minderungspotenziale benannt und Hinweise gegeben, welche Maßnahmen für die jeweiligen Standortbedingungen die geeignetsten sind. Mit den „Leitlinien zur guten fachlichen Praxis der Emissionsminderung“ wurde im Jahr 2015 auf Basis der Erkenntnisse des Leitfadens zur Emissionsminderung ein Grundgerüst erstellt, welches die Mitgliedstaaten zur Umsetzung der „Regeln der guten fachlichen Praxis der Ammoniak-Emissionsminderung“ nutzen können. Diese nationalen Regeln müssen von den ratifizierenden Mitgliedstaaten veröffentlicht werden. In Deutschland werden diese derzeit in einer interministeriellen Arbeitsgruppe von BMU und BMEL erarbeitet.

Beide UN/ECE Dokumente nennen die Ansäuerung von Gülle im Stall, bei der Lagerung und bei der Ausbringung als wirksame Maßnahme zur Reduktion der NH₃-Ausgasung. So weisen Bittman et al. (2014) darauf hin, dass die Ansäuerung von Gülle in Schweineställen zu NH₃-Emissionsminderungen von 70 % führe. Im Hinblick auf die Ansäuerung von Gülle im Lager und bei der Ausbringung (60% Reduktion der NH₃ Emissionen) weisen die Autoren im Absatz 175 bereits darauf hin, dass nicht nur Schwefelsäure, sondern grundsätzlich auch andere Mineralsäuren und auch organische Säuren als wirksame Güllezusätze berücksichtigt werden sollten. Auch Salze werden als mögliche Zusätze erwähnt.

4.2 Relevante nationale gesetzliche Regelungen für die Genehmigungspraxis

Die Gülleansäuerung kann wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben im Stall, im Lager oder bei der Ausbringung von Gülle auf die Felder erfolgen. Dafür ist zunächst der Bau der dafür jeweils nötigen technischen Vorrichtungen wie z.B. von Säurevorrattanks und Mischreaktoren erforderlich. Vielfach wird dies in vorhandenen landwirtschaftlichen Betrieben stattfinden, also mögliche Änderungen der Anlagen und/oder ihrer Nutzung betreffen. Die Gülleansäuerung erfordert insofern bauliche Ergänzungen vorhandener Ställe, Güllelager und Traktoren. Die Gülleansäuerung führt außerdem dazu, dass sich die Betriebsvorgänge von Betrieben verändern. Z.T. wird angesäuerte Gülle auf Hofstellen hergestellt und gelagert. Die zu verwendende Säure muss auf Hofstellen gelagert werden. Außerdem wird angesäuerte Gülle oder Säure zu einer Nutzfläche transportiert, in der Regel auf öffentlichen Straßen. Auf Nutzflächen wird angesäuerte Gülle ausgebracht.

4.2.1 Formelle Genehmigungserfordernisse für bauliche Maßnahmen

Für die baulichen Veränderungen an Ställen oder Lagern können insbesondere Genehmigungen nach dem Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG) oder Baugenehmigungen erforderlich werden.

4.2.1.1 BImSchG-Genehmigung

Es ist zunächst zu unterscheiden, ob der bereits errichtete Stall oder das bereits errichtete Lager wegen einer gewissen Größe selbst schon als Anlage im Sinne des BImSchG genehmigt wurde, z.B. nach Nr. 7.1 des Anhangs 1 der 4. BImSchV als Tierhaltungsanlage oder nach Nr. 9.36 des

Anhanges 1 der 4. BImSchV als Güllelager. Wenn das der Fall ist, kann die Änderung dieser Anlagen nach § 16 BImSchG genehmigungspflichtig sein, wenn sie wesentlich ist, weil sich die schädlichen Umwelteinwirkungen oder sonstige Gefahren verstärken können. Dies muss im konkreten Einzelfall beurteilt werden.

Auch der „arbeitende“ Traktor auf dem Feld ist grundsätzlich eine Anlage im Sinne des § 3 Abs. 5 des BImSchG. In Anhang 1 der 4. BImSchV sind aber keine Genehmigungspflichten dafür normiert. Für die Installation von Säuretanks am Traktor dürfte daher keine Genehmigung nach dem BImSchG erforderlich sein.

4.2.1.2 Baugenehmigung

Wenn es für die bestehende Anlage keiner Genehmigung nach dem BImSchG bedurfte, kann eine Baugenehmigung erforderlich sein. Das richtet sich nach den jeweiligen landesrechtlichen Vorschriften. Wenn Tanks und Reaktoren in ein vorhandenes Gebäude oder Güllelager eingebaut werden, dürfte jedoch keine Baugenehmigung erforderlich werden, weil das Gebäude schon errichtet ist und eine Nutzungsänderung im baurechtlichen Sinne wohl nicht anzunehmen ist. Wenn diese außerhalb von Stallgebäuden „freistehen“, dürfte es abhängig von den Einzelheiten der bauordnungsrechtlichen Maßgaben des jeweils betroffenen Landesrechts auf ihre Größe im Einzelfall ankommen, ob sie einer Baugenehmigung bedürfen.

Wenn Beton von baurechtlich genehmigten Güllekanälen und Güllekellern ausgetauscht wird, könnte möglicherweise eine genehmigungspflichtige Änderung einer baulichen Anlage vorliegen. Es dürfte darauf ankommen, ob dies nach der Verkehrsauffassung als eine erhebliche Änderung der Bausubstanz angesehen wird, was vom Einzelfall abhängen dürfte und regional unterschiedlich beurteilt werden kann (vgl. Spannowsky/Otto/Kemper, BeckOK Bauordnungsrecht Niedersachsen, 12. Edition, Stand: 30.11.2018, § 63 NBauO Rn. 19, beck-online; Simon/Busse/Decker, 133. EL April 2019, BayBO Art. 55, 122. EL, Mai 2013, Rn. 26, 27, beck-online).

4.2.2 Materielle Anforderungen nach dem WHG

4.2.2.1 Anforderungen des § 62 Abs. 1 WHG

Anlagen zum Lagern, Abfüllen, Herstellen und Behandeln wassergefährdender Stoffe müssen nach § 62 Abs. 1 Satz 1 des Wasserhaushaltsgesetzes (WHG) so beschaffen sein, errichtet, unterhalten, betrieben und stillgelegt werden, dass eine nachteilige Veränderung der Eigenschaften von Gewässern nicht zu besorgen ist (sog. Besorgnisgrundsatz). Für Anlagen zum Umschlagen wassergefährdender Stoffe sowie zum Lagern und Abfüllen von Jauche, Gülle und Silagesickersäften (JGS) sowie vergleichbaren in der Landwirtschaft anfallenden Stoffen gibt es in § 62 Abs. 1 Satz 3 WHG eine Privilegierung dahingehend, dass nur der bestmögliche Schutz der Gewässer vor nachteiligen Veränderungen ihrer Eigenschaften zu erreichen ist. Das bedeutet, dass ggf. Schutzmaßnahmen ergriffen werden müssen (vgl. Berendes/Janssen-Overath, in: Berendes/Frenz/Müggendorf, WHG, 2. Auflage 2017, § 62 Rn. 26 a.E.). Zu der Vorschrift des § 62 WHG gibt es konkretisierte Anforderungen in der Verordnung über Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen (AwSV). Nach § 13 Abs. 3 AwSV gelten für die sog. JGS-Anlagen (Jauche-, Gülle- und Silagesickersaftanlagen) im Sinne von § 2 Abs. 13 AwSV Sonderregeln. Die Sonderregeln für JGS-Anlagen konkretisieren die Privilegierung aus § 62 Abs. 1 Satz 3 WHG.

Die klassischen Güllelager für nicht angesäuerte Gülle sind also privilegiert. Es wäre daher zulassungsrechtlich grundsätzlich nachteilig, wenn ein Güllelager, in dem angesäuerte Gülle gelagert wird, nicht mehr als JGS-Anlage eingestuft werden könnte. Dem ist sogleich nachzugehen.

Mischreaktoren fallen möglicherweise gar nicht unter die Privilegierung, sondern müssten als Anlagen zum Behandeln wassergefährdender Stoffe eingeordnet werden.

4.2.2.2 JGS-Anlagen nach § 2 Abs. 13 AwSV

JGS-Anlagen sind in § 2 Abs. 13 AwSV definiert als Anlagen zum Lagern oder Abfüllen ausschließlich von

- ▶ Wirtschaftsdünger, insbesondere Gülle oder Festmist im Sinne des § 2 Satz 1 Nr. 2 bis 4 des Düngegesetzes (DüngG)
- ▶ Jauche

Nach § 2 Satz 1 Nr. 4 DüngG ist Gülle ein Wirtschaftsdünger aus allen tierischen Ausscheidungen, auch mit geringen Mengen Einstreu oder Futterresten oder Zugabe von Wasser, dessen Trockensubstanzgehalt 15 von Hundert nicht übersteigt. Säure ist weder eine tierische Ausscheidung noch Einstreu noch Futterrest noch Wasser. Demnach ist angesäuerte Gülle keine Gülle im Sinne des § 2 Nr. 4 DüngG mehr.

Angesäuerte Gülle dürfte auch nicht unter den Begriff des Wirtschaftsdüngers nach § 2 Nr. 2 DüngG fallen, weil sie auch nicht durch bloße aerobe oder anaerobe (ohne Sauerstoff) Behandlung einer tierischen Ausscheidung oder eines pflanzlichen Stoffes entsteht. Auch unter einen anderen Tatbestand des § 2 Abs. 13 AwSV dürfte die angesäuerte Gülle nicht fallen.

Folglich dürften Anlagen zur Lagerung angesäuerter Gülle nach aktueller Rechtslage nach den gesetzlichen Begriffsdefinitionen keine JGS-Anlagen im Sinne der AwSV mehr sein.

4.2.2.3 Möglicher Einfluss einer erweiternden Interpretation des AwSV durch die BLAK-Arbeitsgruppe

Allerdings ist unter Berücksichtigung eines Hinweispapiers der BLAK-Arbeitsgruppe zu prüfen, ob eine abweichende und erweiternde Interpretation rechtlich vertretbar wäre. Denn in den „Zwischen Bund und Ländern abgestimmten Hinweisen zur Interpretation und Umsetzung der Verordnung über Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen (AwSV)“ vertritt die Arbeitsgruppe jedenfalls für Waschwässer aus der Milchproduktion (sog. Melkhauswässer) sowie für Waschwässer, die in bestimmten Abluftreinigungsanlagen anfallen, eine großzügigere Linie. Danach sollen diese in die privilegierten JGS-Anlagen eingeleitet werden dürfen, ohne dass ihre Privilegierung zu verlieren. Melkhauswässer enthalten aber in geringen Mengen Reinigungs- und Desinfektionsmittel. In Abluftreinigungsanlagen mit Biofiltern mit Stickstoffabscheidung oder Biowäschern wird das Filtermaterial mit einer Mineralsäure (in der Regel Schwefelsäure) und einer Lauge auf einem konstanten pH-Wert zwischen 6 und 7,5 gehalten. Die Einleitungen der Waschwässer aus diesen Anlagen enthalten also eine Säure und eine Lauge. Die Einleitung der Waschwässer entsprach nach dem Hinweispapier der üblichen Praxis vor Erlass der AwSV. Sie sei im Gesetzgebungsverfahren nicht angesprochen worden, sollte also wohl nicht verboten werden. Die Waschwässer fielen nur in einem geringen und notwendigen Umfang in der Landwirtschaft an. Die Anforderungen an die Lagerung dieser Wässer sei nicht höher zu bewerten als die für Jauche, Gülle und Silagesickersaft. Ihre Einleitung sei daher auch unter dem Gesichtspunkt der Verhältnismäßigkeit angemessen. Waschwässer aus Chemowäschern, die das

Filtermaterial auf einem pH-Wert von 1,5 bis 5 halten sollen, dürfen nicht in JGS-Anlagen eingeleitet werden. (vgl. https://www.bmu.de/fileadmin/Daten_BMU/Download_PDF/Binnengewasser/awsv_hinweise_interpretation_bf.pdf). Chemowäscher dürften also saurer als Biofilter und -wäscher sein und folglich mehr Säure enthalten. Außerdem können sie durch Biofilter und -wäscher, die mit weniger Säure auskommen, ersetzt werden (Verhältnismäßigkeit).

Gewisse Mengen an Säure sollen nach diesem Ansatz also ungeachtet des Gesetzeswortlauts und der dazu bislang herrschenden Kommentarmeinung doch zulässig sein.

Dabei kann hier offen bleiben, ob die Hinweise rechtlich als noch vertretbar eingestuft werden können. Denn angesäuerte Gülle soll auf einen pH-Wert von unter 6 gebracht werden, empfohlen wird 5,5. Vom pH-Wert her liegt die angesäuerte Gülle also genau zwischen den Biofiltern und -wäschern und den Chemowäschern. Allerdings ist zu bedenken, dass die Waschwässer insgesamt nur sehr geringe Anteile der in die JGS-Anlagen eingeleiteten Mengen darstellen dürften, während die gesamte Gülle angesäuert werden soll. Folglich dürfte auch nach den Überlegungen der BLAK-Arbeitsgruppe zu Biofiltern/-wäschern und Chemowäschern angesäuerte Gülle nicht mehr in JGS-Anlagen eingeleitet werden können.

4.2.2.4 Angesäuerte Gülle als „vergleichbarer in der Landwirtschaft anfallender Stoff“

Möglicherweise könnte man angesäuerte Gülle aber auch direkt unter die Privilegierung des § 62 Abs. 1 Satz 3 WHG subsumieren, und zwar als „vergleichbaren in der Landwirtschaft anfallenden Stoff“. Dieser Zusatz wurde in das neue WHG 2010 eingefügt, um eine sachlich gerechtfertigte Gleichbehandlung vergleichbarer in der Landwirtschaft anfallender Stoffe zu erreichen. Z.B. fallen jetzt auch Biomasse für oder Gärreste aus Biogasanlagen unter die Privilegierung. Entgegen dem ursprünglichen Vorschlag des Bundesrates, eine Erweiterung für vergleichbare in der Landwirtschaft erzeugte Stoffe zu schaffen, wurde die Regelung für vergleichbare anfallende Stoffe getroffen, um auch Stoffe zu erfassen, die als Abfall anfallen. (vgl. BT-Drs. 16/13306, S. 14, 30; Berendes/Janssen-Overath, in: Berendes/Frenz/Müggenborg, WHG, 2. Auflage 2017, § 62 Rn. 25). Allein unter dem Aspekt der Gleichbehandlung könnte man möglicherweise zwar auch angesäuerte Gülle unter einen „vergleichbaren in der Landwirtschaft anfallenden Stoff“ fassen. Allerdings sollen darunter nur Stoffe tierischen oder pflanzlichen Ursprungs subsumiert werden, die nicht mit anderen Stoffen, wie z.B. Chemikalien, vermischt wurden, weil sich dann das Gefährdungspotenzial ändert (vgl. Landmann/Rohmer UmweltR/Meyer, 78. EL Dezember 2015, WHG, § 62 Rn. 24, beck-online). Im Ergebnis scheidet die Subsumtion angesäuerter Gülle unter § 62 Abs. 1 Satz 3 WHG damit aus.

4.2.2.5 Zwischenergebnis zu 4.2.2

Nach den vorstehenden Ausführungen spricht wasserrechtlich deutlich Überwiegendes für die Annahme, dass angesäuerte Gülle ihre gesetzlichen Privilegierungen verliert und daher formal zulassungsrechtlich zusätzlichen Anforderungen unterliegt. So wird für den Fall, dass angesäuerte Gülle nicht privilegiert behandelt werden kann, eine Eignungsfeststellung nach § 63 Abs. 1 WHG erforderlich werden.

Das wirft die Frage auf, ob dies angesichts des Gefährdungspotenzials angesäuerter Gülle und der mit der Ansäuerung gerade bezweckten Verringerung der Umweltauswirkungen sachlich gerechtfertigt erscheint. Daran bestehen Zweifel. Vielmehr sprechen die fachlichen Ergebnisse dieses Gutachtens für eine – mindestens klarstellende – Änderung des WHG bzw. der AwSV. Ihr dürften – soweit ersichtlich – auch keine anderen höherrangigen Maßgaben des Umweltrechts entgegenstehen.

So unterscheidet die AwSV selbst für Stoffe und Gemische nach § 3 Abs. 1 grundsätzlich zwischen nicht wassergefährdenden Stoffen sowie wassergefährdenden Stoffen der Wassergefährdungsklassen (WGK) 1 bis 3. Nach § 3 Abs. 2 AwSV gibt es aber auch allgemein wassergefährdende Stoffe, die nicht in WGKs eingestuft werden. Dazu gehören nach § 3 Abs. 2 AwSV insbesondere Jauche, Gülle und Silagesickersaft. Allgemein wassergefährdend dürften nach § 3 Abs. 2 AwSV im Wesentlichen die Stoffe sein, die in die privilegierten JGS-Anlagen im Sinne von § 2 Abs. 13 AwSV eingeleitet werden dürfen.

Schwefelsäure dürfte einen Stoff der WGK 1 darstellen. Ein Gemisch, das Schwefelsäure als einen Stoff der WGK 1 enthält, würde nach Nr. 2.2 der Anlage 1 zur AwSV als nicht wassergefährdend eingestuft, wenn die Voraussetzungen der Buchstaben a) bis i) erfüllt sind. Nach Buchstabe a) muss der Gehalt an Stoffen der WGK 1 geringer als drei Prozent Masseanteil sein.

Fraglich ist, ob diese Regelung auch auf allgemein wassergefährdende Stoffe angewandt werden kann. D.h., ein Gemisch, das allgemein wassergefährdend ist und einen Stoff der WGK 1 enthält, ist immer noch allgemein wassergefährdend, wenn der Stoff der WGK 1 im Gemisch unter 3 % liegt. Dazu regelt die AwSV ausdrücklich zwar nichts. Der inhaltliche Schluss liegt aber immerhin nahe. Nach den Mengenangaben der Tabelle 3 in Kapitel 3.1.4 dürfte der Anteil der Säure in der angesäuerten Gülle unter 2 % liegen. Die übrigen Voraussetzungen der Nr. 2.2. der Anlage 1 zur AwSV dürften erfüllt sein. Demnach dürfte ein Gemisch mit so wenig Schwefelsäure in der Sache immer noch als allgemein wassergefährdend eingestuft werden können.

Daraus könnte gefolgert werden, dass angesäuerte Gülle auch jenseits der mit der Ansäuerung bezweckten Umweltvorteile in den übrigen Qualitätsanforderungen kein erheblich größeres Gefährdungspotenzial für die Gewässer hat als nicht angesäuerte Gülle.

Einer die Ansäuerung privilegierende Klarstellung durch den Gesetzgeber stünde daher wasserrechtlich nach den fachlichen Ergebnissen dieses Gutachtens nichts entgegen.

4.2.3 Anforderungen an das Ausbringen angesäuerter Gülle nach Düngerecht

4.2.3.1 Angesäuerte Gülle als Düngemittel nach DüngG

Wie oben schon festgestellt, dürfte angesäuerte Gülle nicht mehr dem Güllebegriff des § 2 Nr. 4 DüngG und auch nicht mehr dem Begriff des Wirtschaftsdüngers nach § 2 Nr. 2 DüngG unterfallen. Nach § 2 Nr. 1 DüngG sind Düngemittel Stoffe, die dazu bestimmt sind,

- ▶ Nutzpflanzen Nährstoffe zuzuführen, um ihr Wachstum zu fördern, ihren Ertrag zu erhöhen oder ihre Qualität zu verbessern, oder
- ▶ die Bodenfruchtbarkeit zu erhalten oder zu verbessern.

Unter diesen allgemeinen Begriff des Düngemittels, unter den auch herkömmliche Gülle als Wirtschaftsdünger fällt, dürfte auch die angesäuerte Gülle noch fallen. Nach § 3 Abs. 1 Satz 1 DüngG dürfen Stoffe nach § 2 Nr. 1 DüngG nur angewandt werden, soweit sie entweder einem durch einen unmittelbar geltenden Rechtsakt der EU über den Verkehr mit oder die Anwendung von Düngemitteln zugelassenen Typ oder den Anforderungen einer Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln entsprechen. Nach § 3 Abs. 1 Satz 2 DüngG gilt davon eine Ausnahme für Wirtschaftsdünger, die im eigenen Betrieb angefallen sind. Diese Ausnahme gilt für die angesäuerte Gülle nicht mehr.

4.2.3.2 Angesäuerte Gülle als Düngemittel nach DüMV

Eine für die Untersuchung einschlägige Verordnung mit Anforderungen für das Inverkehrbringen von Düngemitteln ist die Düngemittelverordnung (DüMV). Nach ihrem § 4 Abs. 1 darf herkömmliche Gülle als Wirtschaftsdünger in den Verkehr gebracht werden, wenn gewisse Voraussetzungen erfüllt sind. Insbesondere dürfen Zusätze anderer Stoffe nur nach den Vorgaben der Anlage 2 der DüMV erfolgen. In Tabelle 8 des Anhangs 2 der DüMV sind Nebenbestandteile geregelt. Dort tauchen anorganische Säuren wie Schwefelsäure nicht auf. In Nr. 8.3.8 der Tabelle 8 des Anhangs 2 der DüMV sind als Fremdbestandteile Reinigungs- und Desinfektionsmittel (die Säuren enthalten können) ohne perfluorierte Tenside und nur in unvermeidbaren Anteilen im Rahmen der notwendigen Reinigung und Desinfektion von Ställen und Anlagen zulässig. Zu den Nebenbestandteilen zählen nach den Vorbemerkungen Nr. 1 zur Tabelle 8 Anhang 2 DüMV auch die Stoffe der Tabelle 1. In Nr. 1.2.9 und Nr. 1.2.10 der Tabelle 1 ist Schwefel als Element aufgeführt, allerdings mit der Einschränkung, dass dies nur für Bodenhilfsstoffe, Pflanzenhilfsmittel und Kultursubstrate gilt. Folglich darf angesäuerte Gülle ohne Änderung der DüMV (oder EU-Rechtsakt) nicht mehr als Wirtschaftsdünger ausgebracht werden.

Möglicherweise darf angesäuerte Gülle aber als sonstiges Düngemittel in den Verkehr gebracht und damit angewandt werden. Nach § 3 Abs. 1 DüMV müssen Düngemittel einem in der DüMV zugelassenen Düngemitteltyp entsprechen. Diese werden in Anlage 1 geregelt. Nach den Vorbemerkungen und Hinweisen für Düngemitteltypen der Anlage 1 DüMV in Nr. 1.1 müssen sich Düngemittel im festen Aggregatzustand befinden, es sei denn, die Typenbeschreibung lässt einen anderen Aggregatzustand zu. Angesäuerte Gülle dürfte keinen festen, sondern einen flüssigen Aggregatzustand haben. In Abschnitt 3 Anlage 1 sind bei den organischen und organisch-mineralischen Düngemitteln nach Spalte 5 auch Stoffe in flüssiger Form nach Anlage 2 Tabelle 7 zulässig. Mit Säure angereicherte Gülle dürfte jedoch nicht unter Tabelle 7 Anlage 2 DüMV fallen.

Folglich darf angesäuerte Gülle derzeit auch nicht als sonstiges Düngemittel ausgebracht werden.

4.2.3.3 Anforderungen der Düngeverordnung

Wenn durch eine Änderung der DüMV angesäuerte Gülle ausgebracht werden darf, müssen bei der dann zulässigen Ausbringung die Anforderungen der Düngeverordnung (DüV) erfüllt werden. Diese regelt die gute fachliche Praxis. Damit werden dann auch Anforderungen nach dem Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG) und dem Bundesnaturschutzgesetzes (BNatSchG) erfüllt. Nach § 7 BBodSchG muss eine Vorsorgepflicht erfüllt werden. Diese wird nach § 17 BBodSchG bei der landwirtschaftlichen Bodennutzung durch die gute fachliche Praxis erfüllt. Nach § 5 Abs. 2 Nr. 6 BNatSchG hat die Anwendung von Düngemitteln nach Maßgabe des landwirtschaftlichen Fachrechts zu erfolgen.

Nach § 6 Abs. 3 Satz 1 DüV dürfen flüssige Wirtschaftsdünger mit wesentlichem Gehalt an verfügbarem Stickstoff oder Ammoniumstickstoff ab 01.02.2020 auf Ackerland und ab 01.02.2025 auf Grünland nur noch streifenförmig auf den Boden aufgebracht oder direkt in den Boden eingebracht werden. Ausnahmen können nach § 6 Abs. 3 Satz 3 DüV für andere Verfahren genehmigt werden, soweit diese zu vergleichbar geringen Ammoniakemissionen führen. Das bedeutet, dass für angesäuerte Gülle eine solche Ausnahme erforderlich wäre. Auch insoweit wäre eine klare gesetzliche Regelung praktikabler.

4.2.4 Anforderungen nach dem Kreislaufwirtschaftsgesetz

Gegebenenfalls können sich für angesäuerte Gülle aus dem Kreislaufwirtschaftsgesetz (KrWG) zusätzliche Anforderungen ergeben. Nach § 2 Abs. 2 Nr. 4 KrWG sind vom Anwendungsbereich des Gesetzes nur Fäkalien und andere natürliche nicht gefährliche landwirtschaftliche Materialien, die in der Landwirtschaft verwendet werden, die die Umwelt nicht schädigen oder die menschliche Gesundheit nicht gefährden, ausgenommen. Herkömmliche Gülle fällt darunter. Für angesäuerte Gülle könnte das anders beurteilt werden. Wenn allerdings in den oben genannten Gesetzen Klarstellungen und Anpassungen für angesäuerte Gülle erfolgen, dürfte diese im KrWG hinsichtlich ihres Schädigungs- und Gefahrenpotenzials kaum anders beurteilt werden.

4.2.5 Anforderungen an den Transport von Säure und angesäuerter Gülle auf der Straße

Für die Beförderung von gefährlichen Gütern im Straßenverkehr gilt das Gefahrgutbeförderungsgesetz (GGBefG). Aufgrund von § 3 des GGBefG wurde die Verordnung über die innerstaatliche und grenzüberschreitende Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße, mit Eisenbahnen und Binnenschiffen (GGVSEB) erlassen (vgl. BGBl. I, Nr. 33 vom 24.06.2009, S. 1389). Nach § 1 Abs. 3 Nr. 1 Buchst. a GGVSEB gelten für die innerstaatliche Beförderung auf der Straße die Vorschriften der Teile 1 bis 9 der Anlagen A und B zu dem Europäischen Übereinkommen vom 30. September 1957 über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße (ADR) sowie die Vorschriften der Anlage 2 Nr. 1 bis 3 und Anlage 3. In Teil 3 des ADR in Kapitel 3.2 findet sich ein Verzeichnis gefährlicher Güter. In Tabelle A ist beispielsweise unter der UN-Nummer 1830 Schwefelsäure mit mehr als 51% Säure als ein Gefahrgut der Klasse 8 als ätzender Stoff aufgeführt. In Teil 1 in Kapitel 1.4 sind Sicherheitspflichten der Beteiligten geregelt. In Teil 8 in Kapitel 8.2 ist geregelt, dass die Führer von Fahrzeugen, mit denen gefährliche Güter befördert werden, eine Schulungsbescheinigung benötigen, welche nach Nr. 8.2.2.8.2 nur fünf Jahre gültig ist.

In Kapitel 3.2 in Nr. 3.1.3 ist geregelt, wann Gemische dem ADR unterliegen. Gemische müssen den Klassifizierungskriterien des ADR unterliegen. Angesäuerte Gülle dürfte daher nach Kapitel 2.2. Nr. 2.2.8 dem ADR unterliegen, wenn sie selbst als ätzender Stoff einzustufen ist. Dafür müsste sie nach Nr. 2.2.8.1.1 irreversible Schädigungen der Haut verursachen können, was wohl nicht der Fall ist.

Für die grenzüberschreitende und innergemeinschaftliche Beförderung auf der Straße gelten nach § 1 Abs. 3 Nr. 1 Buchst. b GGVSEB die Teile 1 bis 9 des ADR ebenfalls.

Für die internationale Beförderung gilt auch das ADR, welches Deutschland durch das Zustimmungsgesetz vom 18.08.1969 angenommen.

Es gibt ferner die Richtlinien zur Durchführung der Gefahrgutverordnung Straße und Eisenbahn (RSE). Diese enthalten Anwendungshinweise zu GGVSE und ADR, Formblätter, Muster sowie den Buß- und Verwarnungsgeldkatalog. Die Länder setzen die RSE in allgemeine Verwaltungsvorschriften um. Dabei kann es zu Ergänzungen der Erläuterungen kommen.

Potenziell einschlägig ist ferner die Gefahrgutbeauftragtenverordnung (GvV), nach der jeder Betrieb, der an der Beförderung von Gefahrstoffen im u.a. Straßenverkehr beteiligt ist und nicht nach § 2 GvV befreit ist, einen Gefahrgutbeauftragten bestellen muss. Eine Befreiung hängt u.a. von den transportierten Mengen ab.

4.2.6 Anforderungen an den Umgang mit Säure und angesäuerter Gülle auf Hofstellen

Für den Umgang mit Gefahrstoffen gibt es aufgrund des Chemikaliengesetzes und des Arbeitsschutzgesetzes die Gefahrstoffverordnung (GefStoffV). Diese regelt insbesondere Anforderungen an den Umgang mit Gefahrstoffen. Nach § 2 Abs. 1 Nr. 1 GefStoffV sind Gefahrstoffe gefährliche Stoffe und Gemische nach § 3. Nach § 3 Abs. 1 GefStoffV sind gefährlich die Stoffe und Gemische, die den Kriterien des Anhangs I der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 entsprechen. In Nr. 3.2 der Verordnung finden sich Stoffe mit Ätz- und Reizwirkungen für die Haut, wozu Schwefelsäure zählen dürfte. Angesäuerte Gülle könnte wegen des Anteils an Schwefelsäure ebenfalls darunterfallen. Dazu finden sich dezidierte Regelungen, wann auch noch geringe Anteile ausreichen. Möglicherweise ist angesäuerte Gülle auch aufgrund der Möglichkeit, dass entzündbare Gase nach Nr. 2.2 entstehen können, ein Gefahrstoff.

Aufgrund von § 20 GefStoffVO wird ein Ausschuss für Gefahrstoffe gebildet, welcher Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) beschließt. Entscheidend dürften hier vor allem TRGS 500 (Schutzmaßnahmen), TRGS 509 (Lagern von flüssigen und festen Gefahrstoffen in ortsfesten Behältern sowie Füll- und Entleerstellen für ortsbewegliche Behälter) und TRGS 510 (Lagerung von Gefahrstoffen in ortsbeweglichen Behältern) sein.

5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

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 Gülle-basierte Tierhaltung trägt einen entscheidenden Anteil zu den Ammoniak(NH₃)emissionen in die Umwelt bei.

Ursache für die Ausgasung von NH₃ aus Gülle ist der hohe pH-Wert in der Gülle, bei dem das chemische Gleichgewicht zwischen NH₄⁺ und NH₃ auf der Seite des Ammoniaks liegt. Mittels Säurezugabe kann das Gleichgewicht zugunsten von NH₄⁺ verschoben werden. Dadurch lässt sich die NH₃-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 NH₃-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.

5.1 Wie stark wird die NH₃-Emission aus Gülle durch Ansäuerung mit H₂SO₄ verringert?

Die Ansäuerung kann im Stall, im Lager oder erst bei der Ausbringung erfolgen. Die Ansäuerung im Stall verringert sowohl die NH₃-Ausgasungen in Stall und Lager als auch bei der Ausbringung, während die H₂SO₄-Zugabe direkt bei der Ausbringung nur die NH₃-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 NH₃-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 NH₄⁺-Systems" (tägliche Ansäuerung im Reaktionstank auf pH 5,5 mit 5,8 bis 7,1 kg 96 % H₂SO₄ 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 NH₃-emissionsmindernde Wirkung der Ansäuerung von Gülle mit H₂SO₄ ist zweifelsfrei nachgewiesen. Die Ansäuerung gehört zu den wirksamsten Minderungsmaßnahmen im Stall, bei der Güllelagerung und bei der Ausbringung. Bei der Ausbringung werden damit Reduktionen der NH₃-Ausgasung erreicht, die mit jenen der Gülleinjektion vergleichbar sind.

5.2 Welche anderen Eigenschaften von Gülle werden durch Ansäuerung mit H₂SO₄ verändert?

Chemische Eigenschaften: Es kommt zu Protonierung weiterer schwacher Säuren (z.B. $\text{HS}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{S}$, $\text{RCOO}^- + \text{H}^+ = \text{R-COOH}$). Dies kann während der Behandlung von Gülle mit H₂SO₄ zu erhöhten Ausgasungen von H₂S 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. $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{NH}_4^+$). 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 H₂S 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 Nitratauswaschung und Lachgasausgasung aus den Böden.

5.3 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 H₂SO₄ 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 Schwefel 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 CaCO₃ 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 die Säureneutralisationskapazität der Böden zeigt, dass die Wirkungen der Gülleansäuerung auf den pH-Puffer der Böden mit den verfügbaren landwirtschaftlichen Techniken beherrschbar sind.

5.4 Wie sind die Auswirkungen auf die Pflanzenernährung und den Ertrag?

Negative Auswirkungen auf Pflanzenernährung und Ertrag sind in der Literatur bisher 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 H_2SO_4 eher positiv beeinflusst.

5.5 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 geringeren N-Belastungen von Luft und Grundwasser. Es muss mit erhöhter Auswaschung von Sulfat (SO_4^{2-}) in das Grundwasser gerechnet werden. Verglichen mit den 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 H_2SO_4 auf andere Umweltmedien nicht zu erwarten.

5.6 Ist die Ansäuerung von Gülle mit H_2SO_4 technisch machbar?

In Dänemark wird die Gülleansäuerung mit H_2SO_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 87 Einheiten im Einsatz sind, > 5 Mio. m^3 Gülle bei der Ausbringung ohne Probleme angesäuert wurden.

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

5.7 Wie ist die Rechtstlage?

Es existieren keine rechtlichen Regelung, die eine Anwendung von Säuren zur Minderung von aus Gülle Emissionen verbietet. Die Ansäuerung von Gülle ist im BVT Referenzdokument für Schweine und Geflügel für Anlagen die unter die Industrieanlagen-Richtlinie fallen, als Stand der Technik ausgewiesen. Die gebietsübergreifenden Regelungen der NEC_RL und des Göteborg-Protokolls setzen hohe Ambitionen, in den Leitfäden der Vereinten Nationen wird die Ansäuerung von Gülle ebenfalls als wichtige Option zur Emissionsminderung gelistet. Der Luftreinhalteplan der Bundesregierung enthält die Ansäuerung als integralen Bestandteil zur Erreichung der Minderungsziele im Rahmen des gebietsübergreifenden Immissionschutzes.

Langjährige praktische Erfahrungen mit der Ansäuerung von Gülle in Dänemark zeigen, dass bei richtiger und ordnungsgemäßer Handhabung der Säure Gefahren für Mensch und Umwelt nicht zu befürchten, sondern wesentliche Vorteileffekte für den Umwelt- und Klimaschutz zu erwarten sind.

Mit der Genehmigung für die Ausrüstung einer Milchviehanlage mit Gülleansäuerung der Fa JH Agro A/S (DK) in Niedersachsen ist auch in Deutschland ein erster Präzedenzfall für die Anwendung von Schwefelsäure im Stall zur Emissionsminderung geschaffen worden. Auch die Ansäuerung von Gülle bei der Ausbringung von flüssigen Wirtschaftsdüngern ist bereits Praxis in Deutschland. Sie wird z. B. von den Unternehmen Blunk GmbH in Schleswig-Holstein und Dettmer Agrar-Service GmbH in Niedersachsen als Dienstleistung für die Landwirtschaft angeboten und praktiziert.

Fazit: Die Anwendung von Säuren zur Minderung von Schadgasemissionen aus Gülle ist in Deutschland unter den gegebenen gesetzlichen Bedingungen bereits jetzt möglich. Eine weitere Anpassung der rechtlichen Rahmenbedingungen dürfte dazu führen, dass die Anwendung der Säure im landwirtschaftlichen Unternehmen weiter erleichtert wird. Unmittelbarer Handlungsbedarf ergibt sich hierbei für die Regelungen des WHG und des DüG im Hinblick auf den Status der mit Säure behandelten Gülle als Wirtschaftsdünger. Weitere Gesetze sind hinsichtlich der Ansäuerung anzupassen, um für Rechtssicherheit beim Betreiber und Anwender zu sorgen. Darüber hinaus sind die fachtechnischen Fragen zur Expositionsklasse des Betons für Güllekanäle und -lager zu klären.

6 Gesamturteil

Der aktuelle Wissensstand zeigt ein hohes Potenzial der Gülleensäuerung zur Verbesserung der Umweltverträglichkeit der Güllewirtschaft, welches genutzt werden kann, wenn die Technik in Abhängigkeit von den betrieblichen Möglichkeiten flexibel mit anderen Techniken zur Vermeidung von Umweltbelastungen kombiniert wird. Die Überlegungen basieren vorwiegend auf Ergebnissen von Prozessstudien, die unter Labor- und z.T. Technikumsbedingungen durchgeführt wurden. Es fehlen Untersuchungen zur Wirksamkeit dieser Verfahrenskombinationen unter Praxisbedingungen. Angesichts der hohen umweltwirksamen Potenziale dieser Verfahrenskombinationen werden entsprechende Untersuchungen für dringend nötig gehalten.

Die hier abgeleiteten Schlüsse im Hinblick auf die Umweltwirksamkeit der Gülleensäuerung werden uneingeschränkt gestützt durch die Ergebnisse des gerade abgeschlossenen Interreg-Forschungsprojektes "Baltic Slurry Acidification". Darüber hinaus hat das interdisziplinäre Forschungsprojekt auch positive ökonomische Effekte nachgewiesen. Die beim Abschlussseminar als Politikempfehlung formulierten übergeordneten Schlussfolgerungen lauten (Lyngso 2019):

"Slurry acidification technologies (SATs) have the potential to give a major lift to the economy and the environment in the Baltic Sea Region, and in the same time give substantial greenhouse gas emission reductions:

Implementing the potential for use of SATs in the Baltic Sea Region countries would have a positive net economic effect of in total € 2.2 billion per year, to which come an estimated N abatement value of M€ 147 per year related to the aquatic environment, and positive healthcare sector effects in Russia and Belarus.

For the entire region, the implementation of slurry acidification in accordance with the estimated, weighed potential of 245 million tonnes of slurry, would annually mean a reduced ammonia emission of 167.1 Kt, and as a result of this a reduced atmospheric N deposition of 56,000 – 91,000 tonnes. In addition, the greenhouse gas emission would be reduced with 1.5 Mt CO₂."



7 Zehn Thesen zum Schluss

1. Die Ansäuerung von Gülle ist eine der wirksamsten Maßnahmen zur Minderung von Ammoniakverlusten in der Tierhaltung und der Wirtschaftsdüngerverwertung.
2. Der Luftreinhalteplan der Bundesregierung wird ohne Gülleansäuerung nicht einzuhalten sein.
3. Mit der Ansäuerung von Gülle und Gärresten können bisherige Versäumnisse in der Emissionsminderungspolitik kompensiert werden. Sie ist daher für die Agrarumweltpolitik eine wichtige Übergangstechnologie. Parallel sind weitergehende Vermeidungs- und Verminderungstechnologien zu entwickeln.
4. Bei Ansäuerung von Gülle sind erhebliche positive Mitnahmeeffekte für den Klimaschutz gegeben. Diese bringen Vorteile für Landwirte und Gesellschaft.
5. (Unnötige) regulatorische Hürden sind mit BMU-BMEL-Gremien zu beseitigen (z.B. AwSV).
6. Für die Umsetzung der Maßnahme im Stall und im Lager sind Schutzmaßnahmen für den Beton vorzusehen. Forschungsarbeiten sollten die Unbedenklichkeit hinsichtlich des Betonangriffs prüfen.
7. Der Schwefel der Schwefelsäure ist ein wertvolles Pflanzennährelement. Zur Vermeidung von Schwefel-Überdüngung sind eindeutige Empfehlungen zu entwickeln.
8. Nicht alle Landwirtschaftsbetriebe (Tierhaltung und Biogas) sind für die Anwendung von Säuren geeignet. Diese müssen transparent beschrieben werden.
9. Sicherheitsvorschriften für die Lagerung, den Transport die Anwendung von Säure müssen in entsprechende landwirtschaftliche Regelwerke und Beratungsbroschüren „übersetzt“ werden.
10. Schulungen von Landwirten zum Umgang mit Säure müssen genauso selbstverständlich werden wie für die Anwendung von anderen Chemikalien und Pflanzenschutzmitteln.

Abschließend erlauben wir uns die Bemerkung, dass mit der Maßnahme "Ansäuerung von Gülle" zwar eine wirkungsvolle und weitgehend umweltverträgliche Technik zur Reduktion von N-Einträgen in die Umwelt vorliegt. An den Ursachen des Stickstoffproblems setzt die Maßnahme jedoch nicht an.

Summary and conclusions

The ecological effects of anthropogenic interference in global nitrogen (N) balance are now considered to be more serious than those affected by anthropogenic gas emissions that causes climate changes (Steffen et al. 2015, Rockstrom et al. 2009). The reduction of N-inputs into the environment is therefore one of the most important goals of environmental policy.

The agricultural sector is by far the most important N-contributor. Especially the slurry-based animal husbandry makes a decisive contribution to ammonia emissions into the environment.

The cause of the release of NH₃ from manure is the high pH value in the manure, at which the chemical equilibrium between NH₄⁺ and NH₃ on the ammonia side. With addition of acid, the equilibrium can be shifted in favor of NH₄⁺. This theoretically eliminates the ammonia emission from animal slurry.

The pH in the slurry affects not only the equilibrium of the ammoniacal N species, but also other chemical equilibria, biochemical and biological reactions as well as physical properties of the slurry. Acidified slurry also runs into the soil after application and create reactions originating on the one hand from the acid, and on the other hand from the conjugate base. In addition, different substances are used to acidify manure. In addition to sulfuric acid, other strong mineral acids are also possible, including organic acids that can be used. There is also an effect from acidic salts. All in all, this results in a complex effect, which must be examined in order to assess the environmental compatibility of slurry acidification. Against this background, the UBA has commissioned this report on existing knowledge and with the question of whether acidifying slurry is an environmentally- and practical measure to reduce the NH₃ emissions from agriculture.

With regards to the use of sulfuric acid for slurry acidification, there are now many investigations that, in addition to the emission-reducing effect, also concerns the effects to the slurry properties itself and the soil and plant growth.

5.1 How much reduction effect does the acidification of slurry have on the NH₃ emission from slurry from acidification with H₂SO₄?

Acidification can take place in the barn, in the storage tank or as In-field acidification when it is being spread. Acidification in the barn, reduces both the NH₃ in the barn, storage tank, where as in-field acidification only reduces the emission in the field. Fangueiro et al. (2015) gives reduction rates between 15 and 98% across all processes. The effectiveness of acidification is strongly dependent on the set pH-value in the manure. For example, reduced pH values of 6.0, 5.8 and 5.5 the NH₃ emission from acidified slurry compared to that from untreated slurry in a laboratory experiment, was 50, 62 and 77 %. (Dai & Blanes-Vidal 2013). Under practical conditions in pig barns in Denmark, the slurry acidification in a pig stable by means of daily acidification in the reaction tank to pH 5.5, is between 5.8 to 7.1 kg 96 % H₂SO₄ per m³ slurry. Part of the acidified manure is returned to the barn, and the rest of the acidified slurry to the manure storage. This reduces the barn emissions compared to the control barn around 63 - 66 % (Riis, 2016).

Conclusion: The strong NH₃ emission-reducing effect of acidifying slurry with H₂SO₄ has been demonstrated beyond doubt. Acidification is one of the most effective mitigation measures in the

stable, during slurry storage and for in-field application. This means that reductions in NH₃ emissions are comparable to those achieved by slurry injection.

5.2 What other properties in the slurry are affected by acidification changes with H₂SO₄?

Chemical properties: Protonation of other visually impaired acids (e.g. HS⁻ + H⁺ = H₂S, RCOO⁻ + H⁺ = R-COOH). This can occur during the treatment of manure with H₂SO₄ and lead to increased outgassing of H₂S and volatile organic odorants (Riis 2016). Overall, however, the emissions of these substances are little influenced (Dai & Blanes-Vidal 2013, Kai et al. 2008) or they tend to be even lower than those from untreated slurry (Riis 2016). Precipitates containing phosphorus can be dissolved (Hjorth et al. 2015, e.g. MgNH₄PO₄ + 2H⁺ = Mg²⁺ + H₂PO₄⁻ + NH₄⁺). The result is an improvement in plant availability of the main nutritional elements contained in the slurry.

Biological properties: Overall, the microbial metabolism in the slurry is slowed down with Acidification. This leads to lower production rates of methane and sulfides (Ottesen et al. 2009), which underscores the finding shown above of the tendency towards reduced emissions from H₂S. According to Fanguero et al. (2016), the acidification of pig manure (pH 5) causes a delay in nitrification after application to the soil with the addition of a synthetic nitrification inhibitor (Park et al. 2018). This was accompanied by a reduction in nitrate leaching (- 18 %) and nitrous oxide emissions (-79 %). Fanguero et al. (2016) also showed that N mineralization can be increased by acidifying manure.

Conclusion: The changes in the manure properties induced by acidification lead to an improvement in the availability of the main nutritional elements contained in the manure - N, P, Mg and Ca as well as a reduced environmental impact due to nitrate leaching and laughter gas emission from the soil.

5.3 What effects can be expected on the soil?

The acid introduced into the soil by slurry acidification is buffered in the soil, which may – or may not - lead to a decrease in the acid neutralization capacity (SNK) of the soil, because the SNK is influenced by the entire slurry strategy. For example, if the slurry acidified with H₂SO₄ results in less S application from other fertilizers, like an S-free mineral N-fertilizer instead of ammonium sulfate, the SNK balance can even be positive. Ultimately, the effect of the acidification on the SNK balance depends on the soil's sulfur balance. If the sulfur, added with the acidified slurry into the soil, is completely absorbed by the crops and removed again with the harvest, there is no decrease in the SNK due to slurry acidification. [for each 10 kg S, that remain in the ground (or are washed out with the leachate) against around 0.625 kmol. This SNK loss can be compensated for by 31.25 kg CaCO₃. Whether or not the application of acidified slurry leads directly to a decrease in the soil reaction, depends on the amount of slurry used and the amount of acid used. Decisive is the pH buffer capacity of the soil. Fanguero et al. (2018) found after three years of acidification, a significant drop in soil pH. It should be noted that the experiment was done in soil conditions with an extremely low buffer capacity (sand and humus content below 1%) and the given slurry and S quantities were very high. For well-buffered arable land, it is not to be expect that the lime application based on good agricultural practice must be changed. Depending on the S balance in the soil, an average increase in the lime requirement can be expected.

Conclusion: A quantification of the effects of acidification of slurry on acid neutralization capacity, shows that the effects of slurry acidification on the pH buffer of the soil is manageable with the available agricultural techniques.

5.4 What are the effects on plant nutrition and yield?

So far, there are no negative effects on plant nutrition and yield in the literature. Rather positive effects are shown, which are due to better availability of the main fertilizer elements in the slurry. They are often described as increased mineral fertilizer equivalence of the slurry nitrogen after acidification (Kai et al. 2008).

Sulphuric acid supplies the nutrient S, so that the S supply for plants are directly influenced through the acidification of the slurry with H_2SO_4 . The use of acidification of slurry with H_2SO_4 , could in the future lead to fertilizers containing S used up to now, e.g. ammonium sulfate, will be in much less demand.

Conclusion: Nutrient supply, growth and yield of crops are influenced positively by acidification with H_2SO_4 .

5.5 Can negative effects on other environmental media be expected?

Due to the lower N emission losses with slurry acidification, it is possible to reliably decrease the planned dose rate of nitrogen from N-fertilizers. This leads to a reduced "risk margin" for the planning of use of N-fertilizers and thus to a lowering of emissions to the atmosphere and leaching to ground water. An increase of leaching of sulphate (SO_4^{2-}) to the ground water must be expected. Compared to the natural SO_4^{2-} already in the ground water, this increase is without any significance.

Conclusion: According to the current status of the literature evaluation, there are no serious negative effects expected due to acidification of slurry with H_2SO_4 on other environmental media.

5.6 Is acidification of slurry technically feasible with H_2SO_4 ?

Slurry acidification with H_2SO_4 has been practiced in Denmark for years. Established techniques for slurry acidification in barns and slurry storage areas as well as for slurry application are available. That makes the technical feasibility of slurry acidification fundamentally proven (Foged 2017). According to Toft (2018, oral communication), the SyreN System has 87 units in operation and has acidified over 50 million m^3 slurry with H_2SO_4 without any problems.

Conclusion: The acidification of slurry in barn, storage and during spreading is safe and possible. technical solutions are available on the market.

5.7 What is the legal situation?

There is no legal regulation prohibiting the use of acids to reduce slurry emissions. Acidification of slurry is shown in the BAT reference document for pigs and poultry for

installations covered by the Industrial emission Directive as state of the art. The rules of the NEC_RL and the Gothenburg Protocol set high ambitions, and the United Nations guidelines also make acidification an important option for emission reduction. The Federal Government's Air Pollution Control Plan contains acidification as an integral part of achieving the mitigation targets within the framework of cross-territorial emission protection.

Many years of practical experience with acidification in Denmark show that if the acid is handled properly and safely, there is no risk to humans and the environment, but essential beneficial effects for the environment and climate protection.

With the approval of the installation of a dairy plant with slurry acidification of the Fa. JH Agro A/S (DK) in Lower Saxony, a first example for the use of sulphuric acid has been made in Germany in a barn to reduce emissions. The in-field acidification of slurry is already a practice in Germany. It is e.g. offered and practiced by the companies Blunk GmbH in Schleswig-Holstein and Dettmer Agrar-Service GmbH in Lower Saxony as a service for agriculture.

Conclusion: The use of acids to reduce harmful gas emissions from slurry is already possible in Germany under the given legal conditions. Further adaptation of the legal framework should lead to further facilitation of the use by agricultural enterprises. Immediate action arises for the regulations of the WHG and the DüG regarding the status of acid-treated slurry as manure. Other laws need to be adapted regarding acidification in order to ensure legal certainty for the operator and user. In addition, the technical questions relating to the exposure class of the concrete in slurry channels and storage facilities need to be clarified.

Overall conclusion

The current state of knowledge shows a high potential of slurry acidification to improve the environmental sustainability of the slurry industry, which can be used as the technology is flexible depending on the operational possibilities. The technology may be combined with other techniques to prevent environmental pollution. The considerations are mainly based on the results of process studies conducted under laboratory conditions and partly semi-technical conditions. There is a lack of studies on the effectiveness of these combinations under practical conditions. In view of the high environmental potential of these technologies and procedures, appropriate studies are considered urgently necessary.

The conclusions drawn here regarding the environmental impact of slurry acidification are fully supported by the results of the newly completed Interreg research project "Baltic Slurry Acidification". In addition, the interdisciplinary research project has also demonstrated positive economic effects. The overarching conclusions formulated at the final seminar as a policy recommendation are (Lyngsø 2019):

"Slurry acidification technologies (SATs) have the potential to give a major lift to the economy and the environment in the Baltic Sea Region, and at the same time give a substantial greenhouse gas emission reductions:

Implementing the potential for use of SATs in the Baltic Sea Region countries would have a positive

net economic effect of total € 2.2 billion per year, to which come an estimated N abatement value of M € 147 per year related to the aquatic environment; and positive healthcare sector effects in Russia and Belarus.

For the entire region, the implementation of slurry acidification in accordance with the estimated, weighed potential of 45 million ton of slurry, would annually mean a reduced ammonia emission of 167.1 Kt; and as a result of this a reduced atmospheric N deposition of 56, 000 - 91,000 ton. In addition, the greenhouse gas emission would be reduced with 1.5 Mt CO₂. "

5 Ten final Statements

1. Acidification of slurry is one of the most effective technologies for reduction of ammonia emission with livestock- and the slurry handling- and processing industry
2. Legal compliance to The EU NEC directive and the air pollution action plan for Germany, will not be possible without implementing acidification technologies.
3. With acidification of slurry, it is possible to compensate for a former lack of implementation of environmental technologies in Germany. It bridges an important gap as a provisionally implemented technology. Parallel to its implementation, investments in R&D into new emission reduction technologies must continue.
4. With acidification of slurry, parallel extensive positive effects for climate GHG reduction is expected. This will be a win-win situation for farmers and society.
5. Bureaucratic regulations will with help from BMU-BMEL, be removed.
6. For the implementation of acidification technology in barn and storage, protective measures for concrete is to be expected. Research in this area will be continued to eliminate reservations and uncertainty concerning concrete corrugation because of Sulphur.
7. The Sulphur in sulphuric acid is a valuable fertilizer. To avoid overapplication with Sulphur, a set of recommendations are to be developed. These must be transparent and available.
8. Not all agricultural operations are suitable for use of acidification technology (Special barn types and biogas operators). They must be identified, and limitations must be transparently described.
9. Safety measures for storage, transport and use of acids must be integrated into agricultural "language" and integrated into educational material and extension services.
10. Operator training courses for farmers and handling of acids must become as normal for farmers as use of agricultural chemicals and pesticides are today.

8 Quellenverzeichnis

Zeitschrift

- Andriamanohiarisoamanana, F. J., Y. Sakamoto, T. Yamashiro, S. Yasui, M. Iwasaki, I. Ihara, O. Tsuji & K. Umetsu, 2015: Effects of handling parameters on hydrogen sulfide emission from stored dairy manure. *Journal of Environmental Management*, 154:110-16.
- Berg, W., M. Türk, & H. Hellebrand, 2006: Effects of acidifying liquid cattle manure with nitric or lactic acid on gaseous emissions. In: *Proceedings of the Workshop on Agricultural Air Quality: State of the Science*, Potomac, MD. North Carolina State University, Raleigh, NC, 15-7.
- Borusiewicz, A. & J. Barwicki, 2017: Slurry management on family farms using acidification systems to reduce ammonia emissions. *Annual Set The Environment Protection*, 19:423-38.
- Bussink, D. W. & O. Oenema, 1998: Ammonia volatilization from dairy farming systems in temperate areas: a review. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 51:19-33.
- Bussink, D. W., J. F. M. Huijsmans & J. J. M. H. Ketelaars, 1994: Ammonia volatilization from nitric-acid-treated cattle slurry surface applied to grassland. *Netherlands Journal of Agricultural Science*, 42:293-309.
- Casartelli, E., R. Waser & H. Fankhauser, 2006: Strömungstechnische Optimierung eines Biomasserührwerkes. Abschlussbericht im Auftrage des Schweizer Bundesamtes für Energie, 47 S. Online: https://www.infothek-biomasse.ch/images/2006_BFE_Stroemungstechnische_Optimierung_Biomasse-Ruehrwerk.pdf
- Christel, W., S. Bruun, J. Magid, W. Kwapinski & L. S. Jensen, 2016: Pig slurry acidification, separation technology and thermal conversion affect phosphorus availability in soil amended with the derived fractions, chars or ashes. *Plant Soil*, 401:93-107.
- Clauß, M. & J. Hahne 2016: Möglichkeiten zur Emissionsvermeidung und -verminderung- Aktuelle Entwicklungen im Bereich der Luftreinhaltung. *Jahrbuch Agrartechnik 2016 Bioverfahrens- und Umwelttechnik*. <http://publikationsserver.tu-braunschweig.de/get/64186>.
- Cocolo, G., M. Hjorth, A. Zarebska & G. Provolo, 2016: Effect of acidification on solid-liquid separation of pig slurry. *Biosystems Engineering*, 143:20-7.
- 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.
- Daumer, M.-L., S. Picard, P. Saint-Cast & P. Dabert, 2010: Technical and economical assessment of formic acid to recycle phosphorus from pig slurry by a combined acidification-precipitation process. *Journal of Hazardous Materials*, 180:361-5.
- De Vries, J. W., W. B. Hoogmoed, C. M. Groenstein, J. J. Schröder, W. Sukkel, I. J. M. De Boer & P. W. G. Groot Koerkamp, 2015a: Intergrated manure management to reduce environmental impact: I. Structured design of startegies. *Agricultural Systems*, 139:29-37.
- De Vries, J. W., C. M. Groenstein, J. J. Schröder, W. B. Hoogmoed, W. Sukkel, P. W. G. Groot Koerkamp & I. J. M. De Boer, 2015b: Intergrated manure management to reduce environmental impact: II. Environmental impact assessment of strategies. *Agricultural Systems*, 138:88-99.
- Egner, H., 1932: Loss of nitrogen from manure by evaporation of ammonia. Report No. 409, Centralanstalten för försögsväsendet på jordbruksomradet. Avdelningen för lantbrukskemi, Uppsala, 48:3-36.

- Eriksen, J., P. Sorensen & L. Eisgaard, 2008: The fate of sulfate in acidified pig slurry during storage and following application to cropped soil. *Journal of Environmental Quality*, 37:280-6.
- Eriksen, J., A. J. Andersen, H. V. Poulsen, A. P. S. Adamsen & S. O Petersen, 2012: Sulfur turnover and emissions during storage of cattle slurry: effects of acidification and sulfur addition. *Journal of Environmental Quality*, 41:1633-41.
- Fangueiro, D., J. L. S. Pereira, I. Fraga, S. Surgy, E. Vasconcelos & J. Coutinho, 2018: Band application of acidified slurry as an alternative to slurry injection in a Mediterranean double cropping system: Agronomic effect and gaseous emissions. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 267:87-99.
- Fangueiro, D., J. L. S. Pereira, S. Macedo, H. Trindade, E. Vasconcelos & J. Coutinho, 2017: Surface application of acidified cattle slurry compared to slurry injection: impact on NH₃, N₂O, CO₂ and CH₄ emissions and crop uptake. *Geoderma*, 306:160-6.
- 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.
- Fangueiro, D., S. Surgy, I. Fraga, F. Cabral & J. Coutinho, 2015b: Band application of treated cattle slurry as an alternative to slurry injection: Implications for gaseous emissions, soil quality, and plant growth. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 211:102-211.
- Fangueiro, D., J. Pereira, A. Bichana, S. Surgy, F. Cabral & J. Coutinho, 2015c: Effects of cattle-slurry treatment by acidification and separation on nitrogen dynamics and global warming potential after surface application to an acidic soil. *Journal of Environmental Management*, 162:1-8.
- Foged, H. L. 2017: Feasibility studies for pilot installations. Interreg Baltic Sea Region project "Baltic Slurry Acidification". Organe Instite Aps, Denmark, 94 S.
- Fordham, A. W. & U. Schwertmann, 1977 a: Composition and reactions of liquid manure (Gülle), with particular reference to phosphate: 1. Analytical composition and reaction with poorly crystalline iron oxide (Ferrihydrite). *JEQ*, 6:133-136.
- Fordham, A. W. & U. Schwertmann, 1977 b: Composition and reactions of liquid manure (Gülle), with particular reference to phosphate: 2. Solid-phase components. *JEQ*, 6:136-140.
- Fordham, A. W. & U. Schwertmann, 1977 c: Composition and reactions of liquid manure (Gülle), with particular reference to phosphate: 3. pH-buffering capacity and organic components. *JEQ*, 6:140-146.
- Fordham, A. W. & U. Schwertmann, 1978: Instability of phosphate during storage and shaking of gülle. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd.* 141:443-51.
- Frost, J. P., R. J. Stevens & R. J. Laughlin, 1990: Effects of separation and acidification of cattle slurry on ammonia volatilization and on the efficiency of slurry nitrogen for herbage production. *The Journal of Agricultural Science*, 115:49-56.
- Gandhapudi, S. K., M. S. Coyne, E. M. D'Angelo & C. Matocha, 2006: Potential nitrification in alum-treated soil slurries amended with poultry manure. *Bioresource Technology*, 97:664-70.
- Gomez-Munoz, B., S. C. Case & L. S. Jensen, 2016: Pig slurry acidification and separation techniques affect soil N and C turnover and N₂O emissions from solid, liquid and biochar fractions. *Journal of Environmental Management*, 168:236-244.

- Gronwald, M., M. Helfrich, A. Don, R. Fuß, R. Well & H. Flessa, 2018: Application of hydrochar and pyrochar to manure is not effective for mitigation of ammonia emissions from cattle slurry and poultry manure. *Biology and Fertility of Soils*, 54:451-65.
- Hansen, M. N., K. Henriksen & S. G. Sommer, 2006: Observations of production and emission of greenhouse gases and ammonia during storage of solids separated from pig slurry: Effects of covering. *Atmospheric Environment*, 40:4172-81.
- Herriott, J. B. D., D. A. Wells & P. Crooks, 1966: Gülle as a grassland fertilizer (part IV). *Journal of the British Grassland Society*, 21:85-92.
- Hjorth, M., G. Cocolo, K. Jonassen & S. G. Sommer, 2013: Acidification effects on transformations in and composition of animal slurry. *Proceedings of the 15th RAMIRAN Conference, Versailles, France*.
- 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.
- Hou, Y., G. L. Velthof & O. Oenema, 2015: Mitigation of ammonia, nitrous oxide and methane emissions from manure management chains: A meta-analysis and integrated assessment. *Global Change Biology*, 21:1293-312.
- Hou, Y., G. L. Velthof, J. P. Lesschen, I. G. Staritsky & O. Oenema, 2016: Nutrient recovery and emissions of ammonia, nitrous oxide, and methane from animal manure in Europe: effects of manure treatment technologies. *Environmental Science & Technology*, 51:375-83.
- Huijsmans, J. F. M., J. M. G. Hol & M. M. W. B. Hendriks, 2001: Effect of application technique, manure characteristics, weather and field conditions on ammonia volatilization from manure applied to grassland. *Netherlands Journal of Agricultural Science*, 49:323-42.
- Husted, S., L. S. Jensen & S. Jorgensen, 1991: Reducing ammonia loss from cattle slurry by the use of acidifying additives: the role of buffer system. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 57:335-49.
- IE-RL 2010: RICHTLINIE 2010/75/EU DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 24. November 2010 über Industrieemissionen (integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung) (Neufassung)(Text von Bedeutung für den EWR), Amtsblatt der Europäischen Union L 334/17
- Langenegger, G. 1970: Eine Meßmethode zur Bewertung der Pumpfähigkeit von Gülle und Flüssigmist. *Landtechnische Forschung*, 18:55-61.
- Jacobsen, B. H., 2017: Why is acidification of slurry a success only in Denmark? Transfer of environmental technology across borders. 21st international farm management congress, ISBN 978-92-990062-5-2 - www.ifmaonline.org - Congress Proceedings, 1:1-19.
- Jensen, S. T., 1928: Investigations on ammonia evaporation and nitrogen loss in spreading liquid manure. II: Liquid manure. *Statens Forsogsvirksomhed i Plantekultur, Copenhagen*, 211:59-81.
- 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.
- Keskinen, R., J. Hyväluoma, H. Wikberg, A. Källi, T. Salo & K. Rasa, 2018: Possibilities of using liquids from slow pyrolysis and hydrothermal carbonization in acidification of animal slurry. *Waste Biomass Valor*, 9:1429-33.
- Kupper, T., 2017: Beurteilung der Ansäuerung von Gülle als Maßnahme zur Reduktion von Ammoniakemissionen in der Schweiz – Aktueller Stand. Bericht erstellt im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU) 3003 Bern. 46S.

- Linke, B., P. Mähnert, M. Heiermann & J. Mumme, 2006: Grundlagen und Verfahren der Biogasgewinnung. In: Ministerium für Ländliche Entwicklung, Umwelt und Verbraucherschutz des Landes Brandenburg (Herausgeber): Biogas in der Landwirtschaft – Leitfaden für Landwirte und Investoren im Land Brandenburg. S. 13-25.
- Mahran, A., M. Tenuta, R. A. Lumactud & F. Daayf, 2009: Response of a soil nematode community to liquid hog manure and its acidification. *Applied Soil Ecology*, 43:75-82.
- Misselbrook, T., J. Hunt, F. Perazzolo & G. Provololo, 2016: Greenhouse gas and ammonia emissions from slurry storage: impacts of temperature and potential mitigation through covering (pig slurry) and acidification (cattle slurry). *Journal of Environmental Quality*, 45:1520-30.
- Monteny, G. J. & J. W. Erinsamn, 1998: Ammonia emission from dairy cow buildings: a review of measurement techniques, influencing factors and possibilities for reduction. *Netherlands Journal of Agricultural Science*, 46:225-47.
- Moset, V., M. Cambra-Lopez & H. B. Moeller, 2012: The inhibiting effect of sulfate on thermophilic anaerobic digestion of cattle and pig waste slurry. *Transactions of the ASABE*, 55:2309-17.
- Moset, V., L. D. M. Ottosen, C. de Almeida Neves Xavier & H. B. Moller, 2016: Anaerobic digestion of sulfate-acidified cattle slurry: One-stage vs. two-stage. *Journal of Environmental Management*, 173:127-33.
- NEC-Richtlinie (EU) 2016/2284 Nationales Luftreinhalteprogramm – 12.12.2018 (Entwurf)
https://www.bmu.de/fileadmin/Daten_BMU/Download_PDF/Luft/luftreinhalteprogramm_entwurf_bf.pdf
- Neerackal, G. M., P. M. Ndegwa, J. H. Harrison & H.-S. Joo, 2017: Manure-pH management for mitigating ammonia emissions from dairy barns and liquid manure storages. *Applied Engineering in Agriculture*, 33:235-42.
- 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.
- Owusu-Twum, M. Y., N. Loick, L. M. Cardenas, J. Coutinho, H. Trindade & D. Fangueiro, 2017a: Nitrogen dynamics in soils amended with slurry treated by acid of DMPP addition. *Biology and Fertility of soils*, 53:339-47.
- Owusu-Twum, M. Y., A. Polstre, R. Subedi, A. S. Santos, L. M. Mendes Ferreira, J. Coutinho & H. Trindade, 2017: Gaseous emissions and modification of slurry composition during storage and after field application: Effects of slurry additives and mechanical separation. *Journal of Environmental Management*, 200:416-22.
- Pantelopoulos, A., J. Magid, L. S. Jensen & D. Fangueiro, 2017: Nutrient uptake efficiency in regrass fertilized with dried digestate solids as affected by acidification and drying temperature. *Plant Soil*, 421:401-16.
- Pantelopoulos, A., J. Magid, & L. S. Jensen, 2016a: Net and gross nitrogen turnover in soil amended with acidified and differently dried solids from biogas digestate. *Soil Science Society of America Journal*, 80:943-53.
- Pantelopoulos, A., J. Magid & L. S. Jensen, 2016b: Thermal drying of the solid fraction from biogas digestate: Effects of acidification, temperature and ventilation on nitrogen content. *Waste Management*, 48:218-26.
- Patent, 1908 DE235421: Verfahren zur synthetischen Darstellung von Ammoniak aus den Elementen. Veröffentlicht am 13. Oktober 1908.
- Pardo, G., R. Moral, E. Aguilera & A. Del Prado, 20015: Gaseous emissions from management of soil waste: a systematic review. *Global Change Biology*, 21:1313-27.
- 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-Australian Journal of Animal Sciences*, 31:457-66.

- Pedersen, I. F., G. H. Rubaek & P. Soerensen, 2017: Cattle slurry acidification and application method can improve initial phosphorus availability for maize. *Plant Soil*, 414:143-58.
- Perazzolo, F., G. Mattachini, F. Tambone, A. Calcante & G. Provolo, 2016: Nutrient losses from cattle co-digestate slurry during storage. *Journal of Agricultural Engineering*, XLVII:94-99.
- Petersen, S. O., 2018: Greenhouse gas emissions from liquid dairy manure: prediction and mitigation. *Journal of Dairy Sciences*, 101:1-13.
- Petersen, S. O., A. J. Andersen & J. Eriksen, 2012: Effects of Cattle Slurry Acidification on Ammonia and Methane Evolution during Storage. *J. Environ. Qual.* 41:88-94.
- Petersen, S. O., O. Hojbeg, O. Poulsen, M. Schwab & J. Eriksen, 2014: Methanogenic community changes, and emissions of methane and other gases during storage of acidified and untreated pig slurry. *Journal of Applied Microbiology*, 117:160-72.
- Petersen, S. O., N. J. Hutchings, S. D. Hafner, S. G. Sommer, M. Hjorth & K. E. N. Jonassen, 2016: Ammonia abatement by slurry acidification: A pilot-scale study of three finishing pig production periods. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 216:258-68.
- Piveteau, S., S. Picard, P. Dabert & M.-L. Daumer, 2017: Dissolution of particulate phosphorus in pig slurry through biological acidification: A critical step for maximum phosphorus recovery as struvite. *Water Research*, 124:693-701.
- Regueiro, I., J. Coutinho, P. Balsari, O. Popovic & D. Fanguero, 2016a: Acidification of pig slurry before separation to improve slurry management on farms. *Environmental Technology*, 37:1906-13.
- Regueiro, I., J. Coutinho, F. Gioelli, P. Balsari, E. Dinuccio & D. Fanguero, 2016b: Acidification of raw and co-digested pig slurries with alum before mechanical separation reduces gaseous emission during storage of solid and liquid fractions. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 227:42-51.
- Regueiro, I., M. Pociask, J. Coutinho & D. Fanguero, 2016: Slurry acidification affects particle size distribution and improves separation efficiency. *Journal of Environmental Quality*, 45:1096-103.
- Regueiro, I., J. Coutinho & D. Fanguero, 2016d: Alternatives to sulfuric acid for slurry acidification: impact on slurry composition and ammonia emissions during storage. *Journal of Cleaner Production*, 131:296-307.
- Richtlinie 2010/75/EU des Europäischen Parlaments und des Rates über Industrieemissionen (integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung) (Neufassung) 17.12.2010, ABl. L 334, S. 17.
- Riis, A. L. 2016: VERA TEST REPORT, Danish Agriculture & Food Council, Pig Research center. 41 S.
- Roboredo, M., D. Fanguero, S. Lage & J. Coutinho, 2012: Phosphorus dynamics in soils amended with acidified pig slurry and derived solid fraction. *Geoderma*, 189-190:328-33.
- Rockström, J. & 28 weitere Autoren, 2009: Planetary Boundaries: Exploring the safe operation space for humanity. *Ecology and Society*, 14(2):32.
- Sajeev, E. P. M., W. Winiwarter & B. Amon, 2017: Greenhouse gas and ammonia emissions from different stages of liquid manure management chains: abatement options and emission interactions. *Journal of Environmental Quality*, 47:30-41.
- Schils, R. L. M., H. G. van der Meer, A. P. Wouters, J. H. Geurik & K. Sikkema, 1999: Nitrogen utilization from diluted and undiluted nitric acid treated cattle slurry following surface application to grasland. *Nutrient Cycling in agroecosystems*, 53:269-80.

Seidel, A., A. Pacholski, T. Nyord, A. Vestergaard, I. Pahlmann, A. Herrmann & H. Kage, 2017: Effects of acidification and injection of pasture applied cattle slurry on ammonia losses, N₂O emissions and crop N uptake. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 247:23-32.

Sigurnjak, I., E. Michels, S. Crappé, S. Buysens, J. K. Biswas, F. M. G. Tack, S. De Neve & E. Meers, 2017: Does acidification increase the nitrogen fertilizer replacement value of bio-based fertilizers? *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 180:800-10.

Sommer, S. G., 1990: NH₃-fordampning fra gyllebeholdere. Npo-forskning fra Miljøstyrelsen No. A12. Copenhagen, National Agency of Environmental Protection, 56 S. Online: <https://www2.mst.dk/Udgiv/publikationer/1990/87-503-8846-0/pdf/87-503-8846-0.pdf>

Sommer, S. G. & S. Husted, 1995: The chemical buffer system in raw and digested animal slurry. *Journal of Agricultural Science*, 124:45-53.

Sommer, S. G. & N. Hutchings, 1995: Techniques and strategies for the reduction of ammonia emission from agriculture. *Water, Air and Soil Pollution*, 85:237-48.

Sommer, S. G., T. J. Clough, N. Balaine, S. D. Hafner & K. C. Cameron, 2017: Transformation of organic matter and the emissions of methane and ammonia during storage of liquid manure as affected by acidification. *Journal of Environmental Quality*, 46:514-21.

Steffen, W. & 18 weitere Autoren, 2015: Planetary boundaries: Guiding human development on a changing planet. *Science*, 347:1259855-1-10.

Stevens, R. J., R. J. Laughlin & J. P. Frost, 1989: Effect of acidification with sulfuric acid on the volatilization of ammonia from cow and pig slurries. *The Journal of Agricultural Science*, 113: 389-95.

Stevens, R. J., R. J. Laughlin & C. J. O'Brice, 1995: The fate of nitrate in cattle slurries acidified with nitric-acid. *The Journal of Agricultural Sciences*, 125:239-44.

Suhr, M. 2013: Die BVT-Schlussfolgerungen im Kontext der Richtlinie über Industrieemissionen. Entstehung, Arbeitsstand und Umsetzung in Deutschland. *I+E* 2, 44-52.

Süremeli, R. Ö., A. Byrakdar & B. Calli, 2017: Removal and recovery of ammonia from chicken manure. *Water Science & Technology*, 75:2811-7.

Sun, H., Y. Pan, Y. Zhao, W. A. Jackson, L. M. Nuckles, I. L. Malkina, V. E. Arteaga & F. M. Mitloehner, 2008: Effects of sodium bisulfate on alcohol, amine, and ammonia emissions from dairy slurry. *Journal of Environmental Quality*, 37:608-14.

Ten Hoeve, M., B. Gomez-Munoz, L. S. Jensen & S. Bruun, 2016a: Environmental impacts of combining pig slurry acidification and separation under different regulatory regimes – a life cycle assessment. *Journal of Environmental Management*, 181:710-20.

Ten Hoeve, M., T. Nyord, G. M. Peters, N. J. Hutchings, L. S. Jensen & S. Bruun, 2016b: A life cycle perspective of slurry acidification strategies under different nitrogen regulations. *Journal of Cleaner Production*, 127:591-99.

UBA 2017: Umweltschutz in der Landwirtschaft. 85 S. ISSN 2363-832x.

UN ECE 2015: Framework Code for Good Agricultural Practice for Reducing Ammonia Emissions. ECE/EB.AIR/129. <http://www.unece.org/environmental-policy/conventions/envlrtpwelcome/publications.html>

Vandré, R. & J. Clemens, 1997: Studies on the relationship between slurry pH, volatilization processes and the influence of acidifying additives. *Nutrient cycling in Agroecosystems*, 47:157-65.

Van der Peet-Schwering, C. M. C., A. J. A. Aarnink, H. B. Rom & J. Y. Dourmad, 1999: Ammonia emissions from pig houses in The Netherlands, Denmark and France. *Livestock Production Science*, 58:265-9.

Van der Stelt, B., E. J. M. Temminghoff, P. C. J. van Vliet & W. H. van Riemsdijk, 2007: Volatilization of ammonia from manure as affected by manure additives, temperature and mixing. *Bioresource Technology*, 98: 3449-55.

Vitousek, P. M., J. D. Aber, R. W. Howarth, G. E. Likens, P. A. Matson, D. W. Schnidler, W. H. Schlesinger & D. G. Tilman, 1997: Human alteration of the global nitrogen cycle: Sources and consequences. *Ecological Applications*, 7:737-50.

Wang, K., D. Hung, H. Ying & H. Luo, 2014: Effects of acidification during storage on emissions of methane, ammonia, and hydrogen sulfide from digested pig slurry. *Biosystems Engineering*, 122:23-30.

Weiland, P., 2010: Biogas production, current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 85:849-60.

Yuan, Z., X. Pan, T. Chen, X. Liu, Y. Zhang, S. Jiang, H. Sheng & L. Zhang, 2018: Evaluating environmental impacts of pig slurry treatment technologies with a life-cycle perspective. *Journal of Cleaner Production*, 188:840-50.

Zhang, D., X. Yuan, P. Guo, Y. Suo, X. Wang, W. Wang & Z. Cui, 2011: Microbial population dynamics and changes in main nutrients during the acidification process of pig manures. *Journal of Environmental Sciences*, 23:497-505.

Zhu, H. F., L. X. Zhou & D. Z. Wang, 2012: Effects of acidification on the dewaterability of sewage sludge in bi-bleaching. *Environmental Science*, 33:916-21.