

Aus dem Department für Nutztierwissenschaften
- Abteilung Verfahrenstechnik in der Veredelungswirtschaft -
Georg-August-Universität Göttingen

**Verfahrenstechnische Bewertung ausgewählter technologischer Verfahren zur
Verlustminimierung bei der Wirtschaftsdüngerausbringung und beim
Phosphorrecycling**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Agrarwissenschaften
der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von
Maximilian Severin
geboren in Hameln

Göttingen, Mai 2015

D 7

Referent: Prof. Dr. Ir. H. Van den Weghe

Korreferent: Prof. Dr. J. M. Greef

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Mai 2015

Inhaltsverzeichnis	
Tabellenverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	II
Abkürzungsverzeichnis	IV
1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Stand des Wissens	4
2.1 Stickstoff.....	5
2.1.1 Bodenmikrobiologische Prozesse bei der Umsetzung von Stickstoff.....	5
2.1.1.1 Ammoniak (NH ₃).....	6
2.1.1.1.1 Standort (Boden und Witterung).....	6
2.1.1.1.2 Applikationstechnik	7
2.1.1.1.3 Düngemittel.....	8
2.1.1.2 Distickstoffmonoxid (N ₂ O).....	8
2.1.1.2.1 Nitrifikation	9
2.1.1.2.2 Beeinflussung der Nitrifikation durch Nitrifikationsinhibitoren.....	9
2.1.1.2.3 Denitrifikation	10
2.1.1.2.4 Einflussfaktoren auf Nitrifikation und Denitrifikation.....	11
2.1.1.2.4.1 Standort (Boden und Witterung)	12
2.1.1.2.4.2 Applikationstechnik.....	13
2.1.1.2.4.3 Düngemittel	13
2.1.2 Treibhausemissionen	13
2.1.2.1 Direkte Emissionen.....	14
2.1.2.2 Indirekte Emissionen	15
2.1.2.3 Treibhausgasemissionen aus der deutschen Landwirtschaft	15
2.1.3 Rechtliche Rahmenbedingungen	17
2.1.4 Möglichkeiten zur Minderung von Stickstoffverlusten bei der organischen Düngung	19
2.1.4.1 Pflanzenbauliche Maßnahmen	19
2.1.4.2 Nitrifikationsinhibitoren	20
2.1.4.3 Ausbringungstechnik	21
2.2 Phosphor.....	25
2.2.1 Phosphordynamik im Boden	25
2.2.2 Herstellung von phosphathaltigen Düngemitteln	26
2.2.3 Düngewirkung von phosphathaltigen Düngemitteln.....	29
2.2.4 Phosphorrecycling	29
2.2.4.1 Klärschlammverwertung	31
2.2.4.2 Phosphorrückgewinnungspotential aus Klärschlamm	33
3 Beiträge mit Begutachtung	37

3.1 Soil, slurry and application effects on greenhouse gas emissions	37
3.2 Greenhouse gas emissions after application of digestate: short term effects of nitrification inhibitor and application technique effects	45
3.3 Phosphate fertilizer value of heat treated sewage sludge ash	66
3.4 Phosphatlöslichkeiten und Phosphatdüngewirkung von Stoffen aus der Klärschlammaufbereitung - Betrachtung unterschiedlicher Aufbereitungsverfahren	73
4 Einfluss der Wirtschaftsdüngerapplikation auf Stickstoffverluste (NH₃, N₂O, und NO₃) und Erträge im Feldversuch.....	83
4.1 Material und Methoden.....	83
4.1.1 Bodenuntersuchungen	86
4.1.2 NH ₃ -Messung.....	86
4.1.3 N ₂ O-Messung	89
4.1.4 Erträge und Erntequalität	90
4.2 Ergebnisse	90
4.2.1 Bodenuntersuchungen.....	91
4.2.2 Emissionen (NH ₃ , N ₂ O, CO ₂ und CH ₄)	93
4.2.3 Erträge und Erntequalität	102
5 Diskussion	105
5.1 Stickstoff.....	106
5.1.1 Evaluierung methodischer Versuchsansätze.....	106
5.1.2 Einfluss von Boden, Applikationstechnik, Wirtschaftsdünger und Nitrifikationsinhibitor auf Stickstoffverluste (NH ₃ , N ₂ O und NO ₃ -N) und Silomaisertrag.....	109
5.1.2.1 Laborversuch.....	109
5.1.2.2 Feldversuch.....	111
5.1.3 Praxisnaher Ansatz zur ökonomischen Bewertung von Applikationsverfahren	113
5.1.4 Ökonomische Bewertung des Einsatzes von Nitrifikationsinhibitoren.....	118
5.1.5 Einordnung von Strategien zur Verminderung von Stickstoffverlusten (NH ₃ , N ₂ O und NO ₃ -N) bei der Wirtschaftsdüngerausbringung.....	119
5.2 Phosphor.....	123
5.2.1 Evaluierung methodischer Versuchsansätze.....	123
5.2.2 Düngewirkung von aufbereiteten Klärschlammaschen	123
5.2.3 Verfahrenstechnische Einordnung des P-Recyclings aus Klärschlammaschen.....	124
5.3 Bewertung von Verfahren zur Verminderung von Verlusten im Stickstoff- und Phosphorkreislauf.....	128

6 Fazit	130
7 Ausblick.....	132
8 Zusammenfassung	133
9 Summary	137
10 Literatur	141
Danksagung	163
Erklärungen.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.165

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Anstieg der Treibhausgaskonzentration, Abbauzeiträume und Global Warming Potential (GWP) von Treibhausgasen (nach IPCC 2013, IPCC 2007a,b,c und SCHÖN ET AL. 1994)	14
Tabelle 2: Unterschiedliche Gülleapplikationsverfahren im Vergleich (nach FRICK UND MENZI 1997)	22
Tabelle 3: NH ₃ -Minderungspotentiale unterschiedlicher Applikationsverfahren (zitiert in FLESSA ET AL. 2012 und DÖHLER ET AL. 2002).....	23
Tabelle 4: Einfluss der Applikationstechnik und Bodenart auf die N ₂ O- und NH ₃ -Emissionen (zitiert in BOECKX UND VAN CLEEMPUT 2001)	24
Tabelle 5: Löslichkeiten von ausgewählten marktüblichen P-Düngemitteln (nach SCHNUG UND KRATZ 2009, FINK 1979 und SCHILLING 2000).....	29
Tabelle 6: Schwermetallgehalte im Klärschlamm von 1977 – 2006 sowie Grenzwerte nach AbfKlärV und DüMV (ANONYM 1992, ANONYM 2012, KEHRES 2010; LANGENOHL ET AL. 2012).....	32
Tabelle 7: Veränderung der Nährstoff- und Schwermetallgehalte von Klärschlamm (KS) über die Stufe Klärschlammmasche (KSA) bis zur thermochemischen Aufbereitung.....	36
Tabelle 8: Versuchsvarianten im Überblick	85
Tabelle 9: Zeitpunkte der N ₂ O-Probenahme.....	90
Tabelle 10: Verfahrenskosten Schleppschlauch und Injektion (Kosten nach JANSSEN 2014).....	114
Tabelle 11: Monetäre Bedeutung von NH ₃ -Verlusten verschiedener Gülleapplikationsverfahren	115
Tabelle 12: Vorzüglichkeit der Injektion gegenüber dem Schleppschlauch mit sofortiger Einarbeitung (Nährstoffpreise nach AGRARMARKT NRW 2015)	115
Tabelle 13: Vergleich der Verfahrenskosten für die Düngemittelausbringung zwischen der mineralischen und der organischen Düngung	116
Tabelle 14: Ausgebrachte Nährstoffmenge (kg/ha) bei der Ausbringung von 1 und 30 m ³ Mastschweinegülle	117
Tabelle 15: Berechnung der mineralischen Düngung bezogen auf 30 m ³ /ha Nährstoffe aus der Gülleausbringung (Düngemittelpreise nach AGRARMARKT NRW 2015)	117
Tabelle 16: Monetäre Bewertung des Einsatzes von Entec® (flüssig) bei der Wirtschaftsdüngerinjektion im Silomaisanbau	119
Tabelle 17: Monetäre Bewertung des Einsatzes von Entec® (flüssig) bei der Wirtschaftsdüngerenausbringung mit dem Schleppschlauch und Einarbeitung mit dem Grubber im Körnermaisbau.....	119
Tabelle 18: Übersicht verschiedener Klärschlammrecyclingverfahren im Hinblick auf P _{total} , P _{WNA} , PNAC, P _{H₂O} und Preis (Preise angelehnt an JUNG ET AL. 2003, PINNEKAMP ET AL. 2011, AGRARMARKT NRW 2015 UND BREUER 2015).....	127

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Eingriffe durch Wirtschaftsdüngerausbringung und Phosphorrecyclingverfahren in den Stickstoff- und Phosphorkreislauf, rot = Eingriffsmöglichkeiten in den Stickstoff und Phosphorkreislauf (eigene Darstellung nach Bildquellen von *AMT FÜR ERNÄHRUNG, LANDWIRTSCHAFT UND FORSTEN NEUMARKT I.D. OPF.* (Jahr unbekannt), *SOZIAL PR* (2013), *PLANTEC* (2015), *AWA* (2006), *BAYERFARM* (2015), *BOHRA INDUSTRIES LTD* (2015) und *DLZ AGRARMAGAZIN* (2012)) **4**

Abbildung 2: Stickstoffkreislauf (BAYERISCHES STAATSMINISTERIUM FÜR UMWELT, GESUNDHEIT UND VERBRAUCHERSCHUTZ 2006)..... **6**

Abbildung 3: Die spezifische Wirkung eines Nitrifikationsinhibitors (nach ZERULLA ET AL. 2001)..... **10**

Abbildung 4: THG-Emissionen in Deutschland (2013) aus unterschiedlichen Wirtschaftsbereichen in CO₂-Äquivalenten (nach UBA 2015) **15**

Abbildung 5: THG-Emissionen (CO₂, N₂O, CH₄ und FCKW's) in Deutschland (2013) (nach UBA 2015) **16**

Abbildung 6: N₂O-Emissionen aus der Landwirtschaft in Deutschland (nach HAENEL ET AL. 2010)..... **17**

Abbildung 7: Weltweite Phosphatnachfrage und -angebot von 1961 - 2012 (nach FAOSTAT 2015)..... **26**

Abbildung 8: Weltweite Verteilung vorhandener Phosphatvorkommen (UBA 2012) **27**

Abbildung 9: Industrielle Herstellung von Dünge- und Futtermitteln aus Phosphatgestein (BUDENHEIM 2008) **28**

Abbildung 10: Klärschlammverwertung in Deutschland (UBA 2012) **34**

Abbildung 11: Verwendung von Klärschlammmasche in Deutschland (nach KRÜGER UND ADAM 2014) **35**

Abbildung 12: Kotte Premaister modifiziert mit zwei Ablagetiefen in 10 und 20 cm (eigene Aufnahme)..... **86**

Abbildung 13: Güllebänder des modifizierten Kotte Premaister in 10 und 20 cm (eigene Aufnahme)..... **86**

Abbildung 14: Dräger Tube Messeinheit modifiziert für Maisreihenversuche (eigene Aufnahme) **88**

Abbildung 15: Niederschlag im Tagesdurchschnitt (mm) am Standort Rieste **91**

Abbildung 16: Temperatur im Tagesdurchschnitt (°C) am Standort Rieste **92**

Abbildung 17: N_{min} - NO₃-N und NH₄-N (kg/ha) von sieben Versuchsvarianten, Probenahme 26.06.2014 (Mittelwert und Standardabweichung) **92**

Abbildung 18: N_{min} - NO₃-N und NH₄-N (kg/ha) von sieben Versuchsvarianten, Probenahme 09.10.2014 (Mittelwert und Standardabweichung) **93**

Abbildung 19: Gesamtdarstellung der N₂O-Flüsse (µg N/h/m²) im Zeitverlauf von der Düngung bis zum 68. Tag nach Versuchsanlage (Mittelwert und Standardabweichung)..... **94**

Abbildung 20: Einzeldarstellung der N₂O-Flüsse (µg N/h/m²) im Zeitverlauf von der Düngung bis zum 68. Tag nach Versuchsanlage (Mittelwert und Standardabweichung)..... **95**

Abbildung 21: Einzeldarstellung der N₂O-Flüsse (µg N/h/m²) im Zeitverlauf,

	Variante I10+20 gegenüber I15-GU und der Kontrolle (Mittelwert und Standardabweichung)	96
Abbildung 22:	Einzeldarstellung der N ₂ O-Flüsse (µg N/h/m ²) im Zeitverlauf, Variante I15-GU DMPP gegenüber I15-GU und der Kontrolle (Mittelwert und Standardabweichung)	97
Abbildung 23:	Durchschnittliche N ₂ O-Emissionen (µg N/h/m ²) im Zeitverlauf von der Düngung bis zum 68. Tag nach Versuchsanlage (Mittelwert und Standardabweichung)	98
Abbildung 24:	Gesamtdarstellung der CO ₂ -Flüsse (mg C/h/m ²) im Zeitverlauf von der Düngung bis zum 68. Tag nach Versuchsanlage (Mittelwert und Standardabweichung)	99
Abbildung 25:	Durchschnittliche CO ₂ -Flüsse (mg C/h/m ²) im Zeitverlauf von der Düngung bis zum 68. Tag nach Versuchsanlage (Mittelwert und Standardabweichung)	100
Abbildung 26:	Gesamtdarstellung der CH ₄ -Emissionen (µg C/h/m ²) im Zeitverlauf von der Düngung bis zum 68. Tag nach Versuchsanlage (Mittelwert und Standardabweichung).....	101
Abbildung 27:	Durchschnittliche CH ₄ -Emissionen (µg C/h/m ²) im Zeitverlauf von der Düngung bis zum 68. Tag nach Versuchsanlage (Mittelwert und Standardabweichung)	102
Abbildung 28:	Silomaiserträge Frischmasse (FM) (dt/ha) und Trockenmasse (TM) (dt/ha) von sieben Versuchsvarianten, Ernte 09.10.2014 (Mittelwert und Standardabweichung).....	103
Abbildung 29:	Rohfasergehalte (% in TM) von sieben Versuchsvarianten (Mittelwert und Standardabweichung)	103
Abbildung 30:	Stärkegehalte (% in TM) von sieben Versuchsvarianten (Mittelwert und Standardabweichung)	104
Abbildung 31:	Rohproteingehalte (% in TM) von sieben Versuchsvarianten (Mittelwert und Standardabweichung)	104
Abbildung 32:	Netto-Energie-Laktation (NEL) Gehalte (Mj/kg) von sieben Versuchsvarianten (Mittelwert und Standardabweichung).....	105
Abbildung 33:	Verlustminderungsmaßnahmen zum Eingriff in den Stickstoff- und Phosphorkreislauf und deren Bewertung, rot = Eingriffsmöglichkeiten in den Stickstoff und Phosphorkreislauf (eigene Darstellung nach Bildquellen von <i>AMT FÜR ERNÄHRUNG, SOZIAL PR (2013) LANDWIRTSCHAFT UND FORSTEN NEUMARKT I.D. OPF.</i> (Jahr unbekannt), <i>PLANTEC (2015), AWA (2006), BAYERFARM (2015), BOHRA INDUSTRIES LTD (2015) und DLZ AGRARMAGAZIN (2012)</i>)	129

Abkürzungsverzeichnis

AbfKlärV	Abfallklärschlammverordnung
AMO	Ammonium-Mono-Oxygenase
NH ₃	Ammoniak
NH ₄ -N	Ammoniumstickstoff
NO ₃ -N	Nitratstickstoff
bzw.	beziehungsweise
CH ₄	Methan
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
DMPP	3,4-Dimethyl-Pyrazol-Phosphat
dt	Dezitonne
DüMV	Düngemittelverordnung
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
FK	Feldkapazität
FM	Frischmasse
GWP	Global Warming Potential
ha	Hektar
Kg	Kilogramm
KS	Klärschlamm
KSA	Klärschlammasche
N	Stickstoff
N ₂ O	Distickstoffmonoxid
NAC	Neutralammoncitratlöslichkeit
NEL	Netto-Energie-Laktat
P	Phosphor bzw. Phosphat
RAE	Relative Agronomische Effizienz
TAN	Total Ammonical Nitrogen
THG	Treibhausgasemissionen
TM	Trockenmasse
TSP	Triple superphosphat
WNA	Wasser- und Neutralammoncitratlöslichkeit
z. B.	zum Beispiel

1 Einleitung und Zielsetzung

Die steigende Weltbevölkerung und der damit einhergehende wachsende Bedarf an Nahrungsmitteln führt zu einer erhöhten Nachfrage nach Ressourcen für die Erzeugung von Düngemitteln. Stickstoff und Phosphor sind wichtige Pflanzennährelemente, deren nicht effizienter Einsatz negative ökologische und ökonomische Folgen hat.

Zielsetzung dieser Arbeit ist es, den Nutzen und die Nebenwirkungen verschiedener Verfahren zur Verminderung von Verlusten im Stickstoff- und Phosphorkreislauf zu bewerten.

Durch verlustmindernde Wirtschaftsdüngerapplikationstechniken kann Stickstoffverlusten vorgebeugt werden. Neben dem sparsamen Umgang mit Stickstoff bietet das Phosphorrecycling aus Klärschlamm eine Möglichkeit, Phosphor zurückzugewinnen und einer erneuten Nutzung als Düngemittel zuzuführen.

Bei der Betrachtung verlustmindernder Wirtschaftsdüngerapplikationstechniken sind insbesondere gasförmige Stickstoffverluste (NH_3 und N_2O) relevant. An den weltweit entstehenden Treibhausgasemissionen (50 Mrd. t CO_2 -Äquivalent) hat die Landwirtschaft einen Anteil von 6,1 Mrd. t CO_2 -Äquivalent (12 %) (SMITH ET AL. 2007 und ROGNER ET AL. 2007). Seit den 1990er Jahren bis heute sind die von der Landwirtschaft weltweit verursachten Treibhausgasemissionen um 17 % angestiegen. Das entspricht einer jährlichen Steigerung von durchschnittlich 60 Mio. t CO_2 -Äquivalent (WEGENER UND THEUVSEN 2010). Der direkte Anteil der Distickstoffmonoxidemissionen bei der Ausbringung von stickstoffhaltigen Düngemitteln beträgt 48 % am gesamten N_2O -Ausstoß der Landwirtschaft in Deutschland (WEGENER UND THEUVSEN 2010). Zusätzlich verursachen die Anwendung von stickstoffhaltigen Düngemitteln und der tierische Weidegang 95 % der gesamten deutschen Ammoniakemissionen (545.000 t). Davon entfallen 40 - 50 % auf die Ausbringung von Wirtschaftsdüngern (HAENEL ET AL. 2010, FLESSA 2010 und UBA 2014a).

Besonders in intensiven Veredelungsregionen - beispielsweise Nordwestdeutschland - geht Stickstoff, in Form von gasförmigen Emissionen (NH_3 und N_2O), aus dem

Nährstoffkreislauf verloren. Bei der Ausbringung von stickstoffhaltigen organischen Düngemitteln können emissionsmindernde Applikationsverfahren einen Großteil der entstehenden NH_3 -Emissionen reduzieren (NYORD ET AL. 2008 und WEBB ET AL. 2013).

Bisherige Studien zeigen allerdings, dass gegenüber einer oberflächlichen Ausbringung bei einer Einarbeitung oder Unterfußdüngung von Wirtschaftsdüngern durch Prozesse der Nitrifikation und Denitrifikation vermehrt N_2O entsteht und emittiert wird (BOECKX UND VAN CLEEMPUT 2001 und FLESSA UND BEESE 2000).

An diese Erkenntnisse anschließend sollen in dieser Arbeit die Einflüsse unterschiedlicher Applikationstechniken (Schleppschlauch mit Einarbeitung und Injektion in 15 und 20 cm Bodentiefe), verschiedener Substrate (Gülle und Gärrest) und die Anwendung eines Nitrifikationsinhibitors (3,4-Dimethyl-Pyrazol-Phosphat) auf unterschiedlichen Böden (Plaggenesch, Gley und Erd-Niedermoor) auf die Emissionsfreisetzung (NH_3 , N_2O , CO_2 und CH_4) untersucht werden. Zur Bewertung der genannten Parameter wurden zwei Mikrokosmenversuche durchgeführt. Zur besseren Einschätzung, der in den Mikrokosmenversuchen gewonnen Erkenntnisse, wurde im Anschluss daran ein Feldversuch angelegt. In diesem Feldversuch wurde zum ersten Mal der Einfluss einer Gülleinjektion in zwei Bändern vertikal übereinander auf die Reduzierung von Stickstoffverlusten (NH_3 und N_2O) und die Ertragsbildung im Silomaisanbau untersucht.

Parallel hierzu wurden Möglichkeiten untersucht, den Pflanzennährstoff Phosphor aus Klärschlammaschen zu recyceln. Anders als Stickstoff ist Phosphor eine begrenzte Ressource. Deshalb muss zukünftig die P-Versorgung in der Landwirtschaft durch einen sparsamen Umgang und das Recycling von P-haltigen Substanzen sichergestellt werden. In Deutschland werden derzeit 518.432 t/a Phosphat (P) gedüngt (Stand 2012/2013, GETHKE-ALBINUS 2012). Hiervon stammen 23 % aus der Düngung mit mineralischen Düngemitteln (GETHKE-ALBINUS 2012, BMUB 2014a, BUNDESGÜTEGEMEINSCHAFT KOMPOST E.V. 2013 und IVA 2013). Die zur Herstellung von mineralischen Düngemitteln genutzten geogenen Phosphate sind eine endliche Ressource. In etwa 324 Jahren werden die leicht abbaubaren Phosphorreserven erschöpft sein (SCHOLZ UND WELLMER 2013). Mit zunehmendem Abbau von Phosphatgestein nimmt dessen Qualität aufgrund steigender Schwermetallgehalte im

Gestein ab. Die EU ist nahezu vollständig auf die Importe von geogenen Phosphaten aus Staaten mit oft politischer Instabilität angewiesen.

Klärschlamm (KS) kann einen Teil der ausgebrachten mineralischen Phosphatdüngemittel ersetzen. Ein Problem bei der direkten Düngung mit Klärschlamm besteht in den enthaltenen Schwermetallen, bedenklichen Nebenbestandteilen (Polychlorierte Biphenyle, Dioxine, Pharmazeutika) und Krankheitserregern (HARRISON ET AL. 2006). In Zukunft wird deshalb die direkte Nutzung von Klärschlamm in der Landwirtschaft weiter zurückgehen und die Klärschlammverbrennung in den Vordergrund rücken (ANONYM 2013). Nach Aufbereitung der Klärschlammaschen (KSA) mit dem Ziel, die P-Gehalte in einer gut pflanzenverfügbaren P-Form aufzukonzentrieren und die Schwermetallgehalte abzusenken sowie die organischen Schadstoffe und Krankheitserreger zu beseitigen, können diese als P-Düngemittel eingesetzt werden. Hierdurch könnten nach neuesten Berechnungen 60 % der mineralischen P-Düngemittel in Deutschland ersetzt werden (IVA 2013, GETHKE-ALBINUS 2012 UND ANONYM 2014). Damit diese „neuartigen“ P-Düngemittel für den Einsatz in der Landwirtschaft verwendbar sind, müssen sie eine P-Löslichkeit und Pflanzenverfügbarkeit vergleichbar mit mineralischen P-Düngemitteln aufweisen (WISSENSCHAFTLICHER BEIRAT FÜR DÜNGUNGSFRAGEN 2011).

Die Masterarbeit „Phosphatlöslichkeiten und Phosphatdüngewirkung von Stoffen aus der Klärschlammaufbereitung - Betrachtung unterschiedlicher Aufbereitungsverfahren“, die im Studiengang für Agrarwissenschaften, an der Georg-August-Universität Göttingen von Maximilian Severin im Jahr 2012 verfasst wurde dient als Vorstudie zu dieser Arbeit. Die genannte Studie zeigt, dass ein P-Recycling aus Klärschlammaschen gegenüber anderen P-Recyclingverfahren besonders vielversprechend ist. Andere durchgeführte Studien (SCHICK 2010 und CABEZA ET AL. 2011) zeigen, dass eine Ertragswirkung von Phosphorrecyclingprodukten aus Klärschlammaschen gegeben aber nicht zufriedenstellend ist. In dieser Arbeit werden neue thermochemische Verfahren (KSA + Ca, Na, Si und KSA + Konverterschlacke) zum P-Recycling aus Klärschlammäsche vorgestellt. Die hergestellten Produkte wurden im Labor auf ihre P-Löslichkeit und mineralische Zusammensetzung sowie im Gefäßversuch auf ihre Ertragswirksamkeit untersucht.

2 Stand des Wissens

Stickstoff und Phosphor können an verschiedenen Stellen im Nährstoffkreislauf verloren gehen. Zur Minimierung von Stickstoff- und Phosphorverlusten im Nährstoffkreislauf kann an unterschiedlichen Stellen mit verlustmindernden Verfahren in den Kreislauf eingegriffen werden (Abb. 1). Die Nutzung dieser Verfahren kann mit Nebenwirkungen verbunden sein.

Durch die Nutzung verlustmindernder Applikationstechniken bei der Wirtschaftsdüngerausbringung können Stickstoffverluste (NH_3) reduziert werden. Es besteht aber das Risiko, dass erhöhte N_2O -Emissionen freigesetzt werden.

Mit Phosphorrecyclingverfahren kann aus dem Nährstoffkreislauf ausgeschleustes Phosphor zurückgewonnen werden. Die verschiedenen Verfahren können zu unterschiedlichen Phosphatwirksamkeiten führen (Abb. 1).

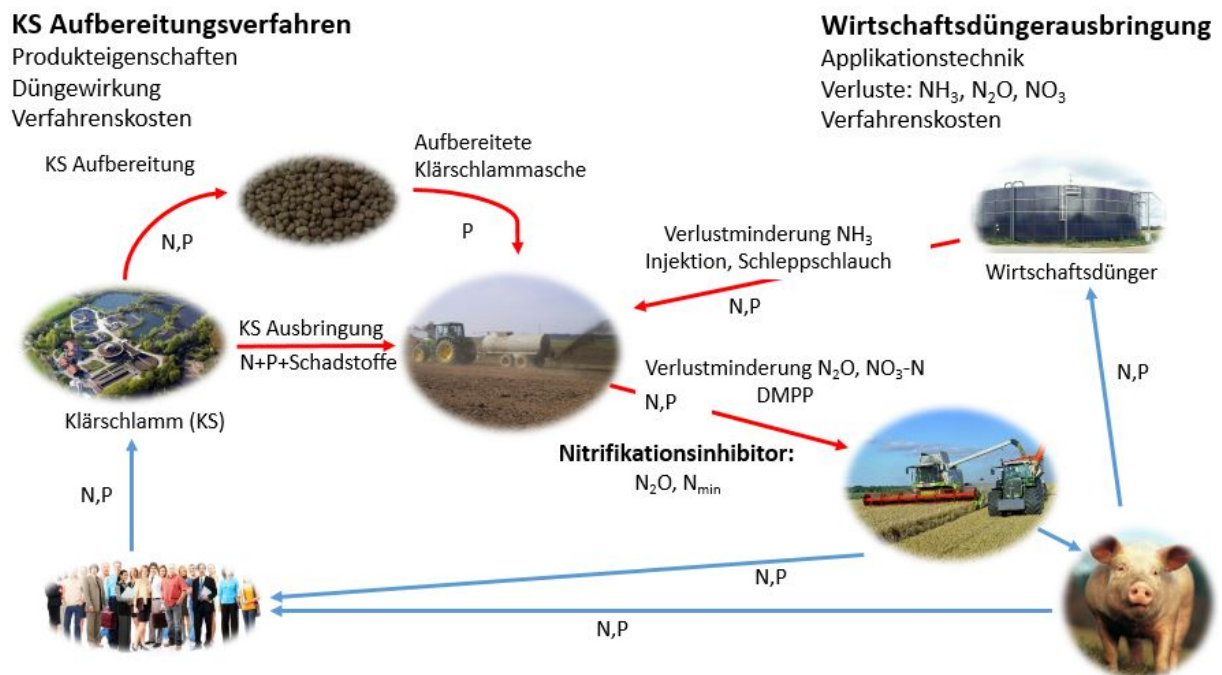


Abbildung 1: Eingriffe durch Wirtschaftsdüngerausbringung und Phosphorrecyclingverfahren in den Stickstoff- und Phosphorkreislauf, rot = Eingriffsmöglichkeiten in den Stickstoff und Phosphorkreislauf (eigene Darstellung nach Bildquellen von *AMT FÜR ERNÄHRUNG, LANDWIRTSCHAFT UND FORSTEN NEUMARKT I.D. OPF.* (Jahr unbekannt), *SOZIAL PR* (2013), *PLANTEC* (2015), *AWA* (2006), *BAYERFARM* (2015), *BOHRA INDUSTRIES LTD* (2015) und *DLZ AGRARMAGAZIN* (2012))

2.1 Stickstoff

Ein Boden enthält 0,02 - 0,4 % Stickstoff in der Trockenmasse, wovon 90 % organisch gebunden sind und ständigen Auf-, Ab- und Umbauprozessen unterliegen. Stickstoff wird von der Pflanze zum Aufbau von Proteinen, Proteinkomplexen und Nucleinsäuren benötigt. Durch Stickstoffmangel kommt es zu einem reduzierten Sprosswachstum. Infolge eines Enzymmangels verfärben sich Blätter gelbgrün (SCHILLING 2000).

2.1.1 Bodenmikrobiologische Prozesse bei der Umsetzung von Stickstoff

Die wichtigsten N-Formen sind Ammonium ($\text{NH}_4\text{-N}$) und Nitrat ($\text{NO}_3\text{-N}$). Daraus resultieren nach Umsetzung die gasförmigen Produkte Ammoniak (NH_3) und Distickstoffmonoxid (N_2O). Bei der Applikation von organischen Düngemitteln entweicht Stickstoff in Form von NH_3 in die Atmosphäre. Bodenstickstoff und Stickstoff, der mit Düngemitteln in den Boden gelangt, wird von Pflanzen als $\text{NH}_4\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$ aufgenommen. $\text{NH}_4\text{-N}$ ist weniger auswaschungsgefährdet als $\text{NO}_3\text{-N}$. Im Boden wird $\text{NH}_4\text{-N}$ innerhalb kurzer Zeit in Abhängigkeit von Bodentemperatur, Bodenwassergehalt und Anteilen organischer Substanz durch Nitrifikationsprozesse, bei denen N_2O entstehen kann, in $\text{NO}_3\text{-N}$ umgewandelt (RICHARDSON ET AL. 2009). Nicht aufgenommenes $\text{NO}_3\text{-N}$ wird ins Grundwasser ausgewaschen und geht dem Stickstoffkreislauf verloren. Durch Denitrifikation kann $\text{NO}_3\text{-N}$ unter anaeroben Bedingungen mikrobiell zu N_2 , N_2O und NO_x umgesetzt werden (RICHARDSON ET AL. 2009 und SCHLEGEL 2006) (Abb. 2 - Kreislauf B).

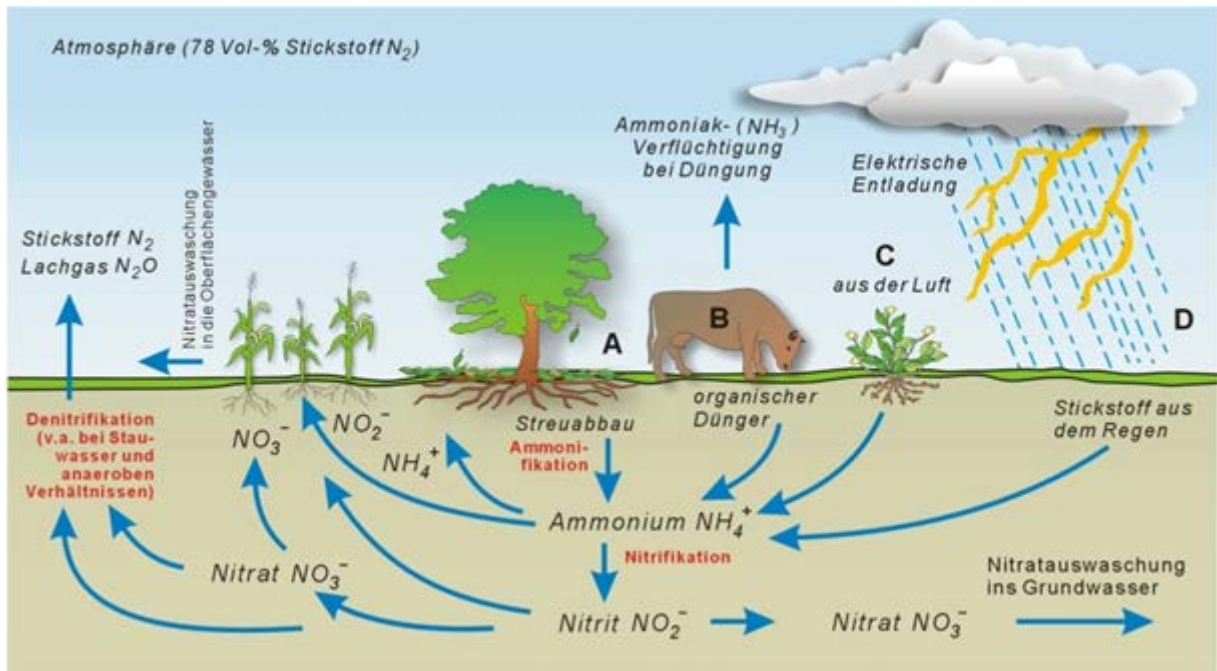


Abbildung 2: Stickstoffkreislauf (BAYERISCHES STAATSMINISTERIUM FÜR UMWELT, GESUNDHEIT UND VERBRAUCHERSCHUTZ 2006)

Von der Summe an gedüngtem Stickstoff werden etwa 55 % von der Pflanze aufgenommen und verwertet, die übrigen 45 % gehen in Form von Erosion (15 %), Auswaschung (16 %) und gasförmigen Verlusten (14 %) verloren (SU 2012).

2.1.1.1 Ammoniak (NH_3)

NH_3 -Emissionen führen zu Beeinträchtigungen von Pflanzen, Versauerung insbesondere von Waldböden und Eutrophierung von Gewässern.

Standort, Witterung, Applikationstechnik und Art des Düngemittels nehmen Einfluss auf die NH_3 -Freisetzung (SOMMER UND HUTCHINGS 2001 und SMITH ET AL. 2000).

2.1.1.1.1 Standort (Boden und Witterung)

Die höchsten NH_3 -Verluste treten nach der Stickstoffdüngung auf Sandböden und die geringsten auf Lehmböden auf. Zu erklären ist dies durch die geringere Wasserhaltekapazität eines Sandbodens (10 %) gegenüber der eines Lehmbodens (30 %) (AMBERGER 1991). Untersuchungen von DÖHLER ET AL. (2002) bestätigen diese Ergebnisse mit NH_3 -Verlusten von 14 % des gedüngten NH_4 -N auf einem Lehmboden und 22 % des gedüngten NH_4 -N auf einem Sandboden.

In den ersten 24 Stunden nach der Wirtschaftsdüngerapplikation treten die höchsten NH_3 -Verluste (80 % vom Gesamtstickstoff) auf. In diesem Zeitraum führen eine hohe Bodentemperatur und ein hoher Boden pH-Wert zu hohen NH_3 -Verlusten (DÖHLER UND WIECHMANN 1987, AMBERGER 1991 und SVENSSON 1994).

Bei der oberflächlichen Ausbringung ohne Einarbeitung haben Windstärke sowie Boden- und Lufttemperatur einen Einfluss auf die Emissionsfreisetzung.

Die Ammoniuminfiltration durch Niederschlag reduziert die Freisetzung von NH_3 . 20 mm Niederschlag reduzieren die NH_3 -Emissionen um bis zu 50 % (SOMMER AND HUTCHINGS 2001 und SMITH ET AL. 2000).

Mit einem Lufttemperaturanstieg um 10 °C - von 15 °C auf 25 °C - nimmt die NH_3 -Freisetzung (bezogen auf $\text{NH}_4\text{-N}$ im Substrat) bei der Ausbringung von Schweinegülle zwischen 37 % (Schleppschlauch) und 45 % (Breitverteilung ohne Einarbeitung) zu. Bei der Ausbringung von Rindergülle liegt die Zunahme der NH_3 -Verluste unter gleichen Bedingungen zwischen 40 % (Breitverteilung ohne Einarbeitung) und 44 % (Schleppschlauch) (HERSENER ET AL. 2002).

Nach SOMMER UND HUTCHINGS (2001) führt Sonneneinstrahlung zu einer erhöhten Luftzirkulation an der Bodenoberfläche. Das beschleunigt den Transport von NH_3 aus dem Boden in die Atmosphäre.

2.1.1.1.2 Applikationstechnik

Bei der Ausbringung von flüssigen Wirtschaftsdüngern entweicht die darin enthaltene Kohlensäure. Der pH-Wert steigt an, in Folge dessen wird $\text{NH}_4\text{-N}$ in Form von NH_3 gasförmig freigesetzt (CLAASSEN 1991). Bei der Ausbringung von Wirtschaftsdüngern treten 35 % der gesamten NH_3 -Emissionen auf, die mit Wirtschaftsdüngern in Verbindung gebracht werden (BLESS UND SATTELMACHER 1991). Nach HUIJSMANS ET AL. (2003) können bei der oberflächlichen Ausbringung 68 % und bei der Ausbringung mit anschließender Einarbeitung 17 % des mit Wirtschaftsdüngern ausgebrachten $\text{NH}_4\text{-N}$ als NH_3 emittieren. Eine Injektion hingegen kann NH_3 -Emissionen um bis zu 98 % reduzieren (HUIJSMANS ET AL. 2003, MISSELBROOK ET AL. 2002, MALGERYD 1998, SMITH ET AL. 2000 und PAHL ET AL. 2001). Mit einer sofortigen Einarbeitung (innerhalb von 1 - 4 Stunden nach der Ausbringung) lassen sich NH_3 -Verluste zwischen 64 - 90 %

reduzieren (MALGERYD 1998, WEBB ET AL. 2004, DÖHLER ET AL. 2002 und BRINK ET AL. 2001). Eine Einarbeitung sechs Stunden nach der Ausbringung kann nur noch bis zu 45 % der NH_3 -Verluste reduzieren (SOMMER UND HUTCHINGS 2001).

Bei der Ausbringung von Wirtschaftsdüngern in den Pflanzenbestand hinein wird die Freisetzung von NH_3 -Emissionen reduziert, weil der Witterungseinfluss gemindert wird (LEICK 2003).

2.1.1.1.3 Düngemittel

NH_3 -Emissionen treten sofort nach der Ausbringung auf und werden durch den Harnstoff-, Harnsäure-, und $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalt sowie hohe pH-Werte im ausgebrachten Düngemittel gefördert. Flüssige organische Düngemittel mit hohem Trockenmassegehalt (TM) (mehr als 5 % TM) infiltrieren nicht so schnell in den Boden, wie solche mit geringen Trockenmassegehalten und verursachen daher erhöhte NH_3 -Emissionen (REITZ UND KUTZBACH 1998 und LEICK 2003). Aus diesem Grund sind die NH_3 -Verluste nach der Schweinegülleausbringung geringer als die nach der Rindergülleausbringung (CLAASSEN 1991). MENZI ET AL. (1997) konnten feststellen, dass bei der Ausbringung von Festmist mit bis zu 20 % höheren NH_3 -Emissionen zu rechnen ist als bei der Ausbringung von flüssigen organischen Düngemitteln. Für flüssige organische N-haltige Düngemittel kann ein Verlustfaktor von 50 % und für Festmist ein Faktor von 60 % des gesamten $\text{NH}_4\text{-N}$ angenommen werden. Je höher der Trockenmasseanteil des Düngemittels, umso höher sind die NH_3 -Verluste aufgrund einer lang andauernden Infiltration (DÖHLER UND WIECHMANN 1987).

Nach SOMMER UND HUTCHINGS (2001) führt eine pH-Wertveränderungen im Substrat (von 7,7 hin zu 8,0) zu einer Verdopplung der freigesetzten NH_3 -Emissionen.

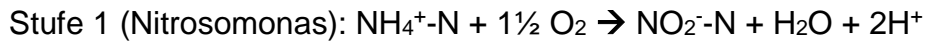
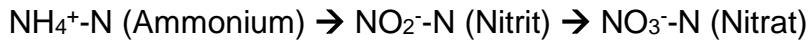
2.1.1.2 Distickstoffmonoxid (N_2O)

Bei der Umsetzung von $\text{NH}_4\text{-N}$ zu $\text{NO}_3\text{-N}$ wird während der Nitrifikation und Denitrifikation N_2O gebildet und freigesetzt (PÖTSCH 2008). Nitrifikation und Denitrifikation sind für 90 % der aus landwirtschaftlich genutzten Böden freigesetzten N_2O -Emissionen verantwortlich (HEINEMEYER UND KAISER 1993).

2.1.1.2.1 Nitrifikation

Bei der Nitrifikation bzw. Ammonium-Oxidation wird $\text{NH}_4\text{-N}$ in einem zweistufigen Prozess (enzymgesteuerte Oxidation) zunächst in Nitrit ($\text{NO}_2\text{-N}$) und anschließend in Nitrat ($\text{NO}_3\text{-N}$) umgewandelt (HOLLEMANN UND WIBERG 1995 und GISI ET AL. 1997).

Nitrifikation:



→ = Bezeichnet die Umwandlung durch Mikroorganismen

In der ersten Stufe der Nitrifikation wandeln ammoniumoxidierende Bakterien $\text{NH}_4\text{-N}$ in $\text{NO}_2\text{-N}$ um (z.B. Nitrosomonas). In der zweiten Stufe wandeln Bakterien der Gattung Nitrobacter $\text{NO}_2\text{-N}$ in $\text{NO}_3\text{-N}$ um. Einen kleinen Anteil an der Nitrifikation haben heterotrophe Organismen (z.B. Pilze) (Su 2012). Die Oxidation erfolgt indirekt über den Zwischenschritt der Oxidation von $\text{NH}_4\text{-N}$ zu NH_2OH (Hydroxylamin) durch das Enzym Ammonium-Mono-Oxygenase (AMO).

Die Nitrifikationsoptima liegen zwischen 20 - 25 °C Bodentemperatur (Minimum 5 °C und Maximum 45 °C), 40 - 60 % Bodenwassergehalt und einem pH-Wert im neutralen Bereich (pH 6,8 - 7,3) (HOLLEMANN UND WIBERG 1995 und GISI ET AL. 1997). Bei einer Bodentemperatur von 20 °C kann $\text{NH}_4\text{-N}$ innerhalb von 7 Tagen vollständig zu $\text{NO}_3\text{-N}$ umgewandelt werden (MOKRY 2013 nach AMBERGER 1996). Bei einer Erhöhung der Bodentemperatur von 20 °C auf 30 °C verdoppelt sich die Nitrifikationsgeschwindigkeit (HOLLEMANN UND WIBERG 1995).

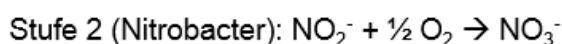
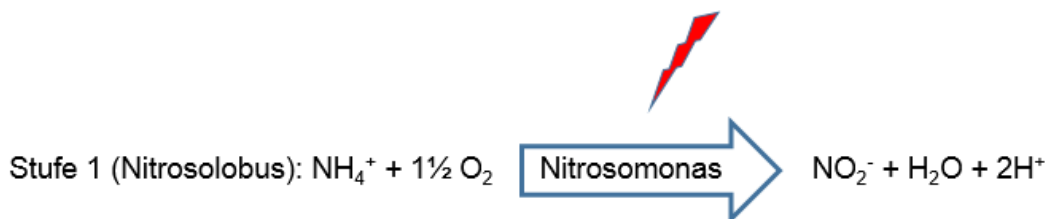
Als Nebenprodukt entsteht bei der Nitrifikation bis zu 10 % Distickstoffmonoxid (SCHLEGEL 2006; HOLLEMANN UND WIBERG 1995; JANICK ET AL. 1974; FINCK 1979; SCHEFFER UND SCHACHTSCHABEL 2002 und SCHILLING 2000).

2.1.1.2.2 Beeinflussung der Nitrifikation durch Nitrifikationsinhibitoren

Nitrifikationsinhibitoren verlangsamen die Nitrifikation. Es wird unterschieden zwischen spezifisch und unspezifisch wirkenden Nitrifikationsinhibitoren. Unspezifisch wirkende Nitrifikationsinhibitoren verschlechtern die Lebensbedingungen für nitrifizierende

Bakterien, wobei hier nicht selektiert wird. Alle heute eingesetzten Nitrifikationsinhibitoren haben eine spezifische Wirkung. In der ersten Phase des Nitrifikationsprozesses (enzymatische Oxidation von $\text{NH}_4\text{-N}$ zu $\text{NO}_2\text{-N}$) wird das Enzym Ammonium-Mono-Oxygenase (AMO) blockiert. Hierdurch wird die Nitrifikation verlangsamt (Abb. 3) (BARTH 2006 und ZERULLA ET AL. 2001). Durch die Hemmung der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Oxidation verlangsamt sich die Umwandlung von $\text{NH}_4\text{-N}$ zu $\text{NH}_3\text{-N}$. Es kommt zu einer verlängerten NH_4 -Phase des sorptiv gebundenen Kations, das wiederum führt zu einer ammoniumbetonten Pflanzenernährung (FETTWEIS 2001). Vorrangiger Zweck von Nitrifikationsinhibitoren ist die Verlangsamung der Nitrifikation. Hieraus kann eine Reduktion der $\text{NO}_3\text{-N}$ -Auswaschung resultieren. Durch die Blockierung der Nitrifikation wird mittelbar die Denitrifikation abgeschwächt. Die unmittelbar mit einer Düngung in Zusammenhang stehenden N_2O -Emissionen können kurzfristig reduziert werden (ZERULLA ET AL. 2001 und PFAB ET AL. 2012).

Nitrifikation:



→ = Bezeichnet die Umwandlung durch Mikroorganismen

Abbildung 3: Die spezifische Wirkung eines Nitrifikationsinhibitors (nach ZERULLA ET AL. 2001)

2.1.1.2.3 Denitrifikation

Die Denitrifikation bezeichnet die mikrobielle Reduktion von Nitrat ($\text{NO}_3\text{-N}$) über Nitrit (NO_2), Stickstoffmonoxid (NO) und Distickstoffmonoxid (N_2O) zu elementarem Stickstoff oder Stickoxiden unter anaeroben Bedingungen (SCHILLING 2000).



→ = Bezeichnet die Umwandlung durch Mikroorganismen

Verantwortlich für diese Form der Umwandlung sind anaerobe und fakultativ anaerobe Mikroorganismen, beispielsweise Pseudomonasarten. Sie nutzen $\text{NO}_3\text{-N}$ als Sauerstoffquelle bzw. Wasserstoffakzeptoren.

Eine hohe Wassersättigung des Bodens (70 - 80 % Porenvolumen) führt zu niedrigen Sauerstoffpartialdrücken und fördert die Denitrifikation. Die optimalen Temperaturen für die Denitrifikation liegen zwischen 10 - 35 °C. Der optimale pH-Wert für die Denitrifikation liegt im leicht sauren bis leicht alkalischen Bereich (pH 6 - 8). Mit abnehmendem pH-Wert und sinkender Temperatur (6 - 8°C) entsteht vermehrt Distickstoffmonoxid (GISI ET AL. 1997, SCHLEGEL 2006; SCHEFFER UND SCHACHTSCHABEL 2002 und SCHILLING 2000).

Von dem denitrifizierten Stickstoff werden 5 - 15 % auf dem Weg zu N_2 als N_2O freigesetzt (JORGENSEN ET AL. 1984 und NEVISON ET AL. 1996).

2.1.1.2.4 Einflussfaktoren auf Nitrifikation und Denitrifikation

Nitrifikation und Denitrifikation können im Boden parallel nebeneinander ablaufen. Bei der Nitrifikation entstehendes $\text{NO}_2\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$ kann von Denitrifikanten als Elektronenakzeptor genutzt werden. Bei diesem Prozess entsteht N_2O .

Wenn der Bodenwassergehalt unter der Feldkapazität (FK) liegt, sind die Bedingungen für die Nitrifikation im Boden optimal. Bei einem Wassergehalt über der FK läuft die Denitrifikation verstärkt ab, weil die Wassergehalte im Boden für die verantwortlichen Nitrifikanten nicht mehr im optimalen Bereich liegen (DAVIDSON 1992).

N_2O -Emissionen beschränken sich nicht wie NH_3 -Emissionen auf die Tage nach der Ausbringung, sondern können im gesamten Jahresverlauf und auch unabhängig von der Stickstoffdüngung auftreten. Beeinflusst werden sie durch die Bodentextur und -wassergehalt, Witterungseinflüsse, die Applikationstechnik sowie das ausgebrachte Substrat (BEAUCHAMP 1997 und ANGER ET AL. 2003).

2.1.1.2.4.1 Standort (Boden und Witterung)

Die Standortfaktoren, die einen Einfluss auf die N₂O-Bildung nehmen, sind vielfältig. Sie hängen ab vom NH₄-N- und NO₃-N-Gehalt des Bodens, der Bodentemperatur und -feuchtigkeit, dem Sauerstoffpartialdruck und der organischen Substanz im Boden. Daneben hat die Witterung einen Einfluss auf die N₂O-Freisetzung (MORKEN UND SAKSHAUG 1998 und HAENEL ET AL. 2010).

Mit steigendem N_{min}-Gehalt in der Ackerkrume nimmt das Potenzial für die Freisetzung von N₂O-Emissionen zu (GRANT ET AL. 2006).

Von einem Lehmboden wird mehr N₂O emittiert als von einem Sandboden (KAISER UND HEINEMEYER 1996 und DE KLEIN ET AL. 2003). Bei gleichem Bodenwassergehalt ist dies durch die Bodentextur und die Bodendichte zu erklären. Eine hohe Bodendichte und eine feinkörnige Bodenstruktur fördern durch einen verminderten Gasaustausch anaerobe Bedingungen (AULAKH 1991 und BUTTERBACH-BAHL 2013). Außerdem werden erhöhte N₂O-Emissionen auf einem Lehmboden im Vergleich zu einem Sandboden durch höhere Kohlenstoff-, Stickstoff- und Bodenwassergehalte im Lehmboden begünstigt (VELTHOF ET AL. 2003, FLESSA 2010; MORKEN UND SAKSHAUG 1998, MINAMI 1997, KAISER UND HEINEMEYER 1996; THORMANN 2011a, DE KLEIN ET AL. 2003 UND SCHÖN ET AL. 1994). Von einem Lehmboden freigesetzte Treibhausgasemissionen (THG), umgerechnet in CO₂-Äquivalente, können um bis zu 25 % höher sein, als die von einem Sandboden freigesetzten CO₂-Äquivalenten (VELLINGA ET AL. 2004).

Die Ergebnisse von *GOODROAD und KEENEY* (1984) zeigen, dass mit steigender Bodentemperatur (von 10 °C auf 30 °C), mit steigendem Bodenwassergehalt und steigendem Boden-pH-Wert (von 4,7 auf 6,7) die Nitrifikation im Boden begünstigt wird und die N₂O-Produktion dadurch ansteigt.

In Folge von Frost-Tau-Zyklen kann während der Wintermonate ein Großteil (50 %) der gesamten annualen N₂O-Emissionen freigesetzt werden (KAISER UND RUSER 2000 und TEEPE ET AL. 2000). Durch das Absterben von Pflanzenzellen oder Mikroorganismen bei Frost werden Stickstoff, Kohlenstoff sowie weitere Nährstoffe freigesetzt. Diese dienen als Substrate für die Denitrifikation. Zusätzlich nimmt bei

Frostereignissen der Gasaustausch im Boden ab, das wiederum führt zu reduzierten Sauerstoffgehalten im Boden und fördert die Denitrifikation (STRES ET AL. 2007).

2.1.1.2.4.2 Applikationstechnik

FLESSA und BEESE (2000) konnten zeigen, dass die Injektion von Rindergülle die Bedingungen für die Denitrifikation begünstigt. In einer Injektionsfurche bilden sich durch die Anreicherung von leicht verfügbarem Kohlenstoff und Stickstoff "hot spots", die unter anaeroben Bedingungen die N₂O-Freisetzung begünstigen.

Im Maisanbau muss nach *VELTHOF und MOSQUERA* (2011) auf Sandböden bei einer Substratinjektion (0,9 % von N_{total}) im Vergleich zu einer Schleppschlauchausbringung mit sofortiger Einarbeitung (0,4 % von N_{total}) mit erhöhten Stickstoffverlusten in Form von N₂O-Emissionen gerechnet werden.

ROCHETTE ET AL. (2004) konnten herausfinden, dass eine Herbstdüngung die freigesetzten N₂O-Emissionen aufgrund einer geringeren Stickstoffaufnahme durch die Pflanze erhöhen. Bei niedrigen N_{min}-gehalten sinkt das Risiko einer N₂O-Freisetzung im Frühjahr.

2.1.1.2.4.3 Düngemittel

Den weitaus größten Einfluss auf die Freisetzung von N₂O-Emissionen nimmt die Stickstoffdüngung ein. Die absolute Menge an emittiertem N₂O korreliert mit der ausgebrachten Stickstoffmenge. Bei flüssigen organischen Düngern kann von Verlusten zwischen 0,01 und 2,0 % vom ausgebrachten Stickstoff ausgegangen werden (GRANLI UND BOECKMANN 1994).

2.1.2 Treibhausemissionen

Unter Treibhausgasen (THG) werden gasförmige, flüchtige Substanzen verstanden. Hierzu zählen Kohlenstoffdioxid (CO₂), Methan (CH₄), Distickstoffmonoxid (N₂O), Ozon (O₃) und Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW). Mit dem Beginn der Industrialisierung im 19. Jahrhundert ist die Freisetzung von Treibhausgasemissionen stark angestiegen (Tab. 1).

Tabelle 1: Anstieg der Treibhausgaskonzentration, Abbauzeiträume und Global Warming Potential (GWP) von Treibhausgasen (nach IPCC 2013, IPCC 2007a,b,c und SCHÖN ET AL. 1994)

Treibhausgas	GWP*	1750	2005	Anstieg [%]	Abbauzeitraum [Jahre]
Kohlendioxid (CO ₂)	1	280	379	35	50 - 200
Methan (CH ₄)	34	700	1774	155	12
Distickstoffmonoxid (N ₂ O)	298	270	319	18	114

*GWP = Global Warming Potential

Die Wirkung von THG liegt darin die von der Erde abgestrahlte Wärme zu absorbieren oder auf die Erdoberfläche zurückzustrahlen. Dadurch steigt die Temperatur auf der Erdoberfläche an (HEINEMEYER UND KAISER JAHR 1993; SCHÖN ET AL. 1994 und KÖBRICH 1995). In den meisten Regionen weltweit werden die Bedingungen für den Ackerbau durch den Klimawandel aufgrund von Wassermangel schlechter und Erträge unterliegen größeren Schwankungen (IPCC 2007b).

Durch die Unterzeichnung des Kyoto-Protokolls haben sich 193 Staaten, darunter auch Deutschland verpflichtet, den weltweiten THG-Ausstoß zu reduzieren. Deutschland hat sich verpflichtet seine THG-Emissionen im Zeitraum von 2008 - 2012 gegenüber 1990 um 21 % zu senken. Dieses Ziel konnte mit einer Absenkung der THG-Emissionen im genannten Zeitraum um 23,6 % erreicht werden (BMUB 2014b).

2.1.2.1 Direkte Emissionen

Direkte N₂O-Emissionen entstehen bei der Lagerung von organischen Düngemitteln sowie bei der Ausbringung und Einarbeitung von stickstoffhaltigen Düngemitteln. Der N₂O-Emissionsfaktor für direkte Emissionen beträgt 0,01 kg N₂O/kg N Input (IPCC 2006). Bei synthetischen Stickstoffdüngemitteln werden die bei der Herstellung freigesetzten Emissionen mit berücksichtigt. Die direkten Emissionen aus der Stickstoffdüngung liegen in Deutschland nach *BOECKX und VAN CLEEMPUT (2001)* gemessen am Anteil der Gesamtemissionen bei 58,6 %.

2.1.2.2 Indirekte Emissionen

Gasförmige Verluste, die nach der Stickstoffausbringung durch Deposition von reaktivem Stickstoff, Oberflächenabfluss und Auswaschung entstehen, zählen zu den indirekten Emissionen (BRINK ET AL. 2001, UBA 2014b und DE KLEIN ET AL. 2001). Der N₂O-Emissionsfaktor für indirekte Emissionen setzt sich zusammen aus der Deposition reaktiver Stickstoffverbindungen (0,01 %) und der Auswaschung verbunden mit dem Eintrag reaktiver Stickstoffverbindungen (0,0075 %) (IPCC 2006). In Deutschland liegt der Anteil der indirekten Emissionen an den gesamten N₂O-Emissionen, verursacht durch die Stickstoffdüngung, bei 37,6 % (BOECKX UND VAN CLEEMPUT 2001).

2.1.2.3 Treibhausgasemissionen aus der deutschen Landwirtschaft

Im Zeitraum von 1990 (1.249.533 Mio. t CO₂-Äquivalent) bis 2013 (952.974 Mio. t CO₂-Äquivalent) wurden die CO₂-Äquivalenten in Deutschland um 23,7 % reduziert (UBA 2015). Dabei wurden bodenbürtige CO₂-Emissionen nicht berücksichtigt. In Deutschland stammen 6,7 % der THG-Emission aus der Landwirtschaft (Abb. 4). Die Landwirtschaft gilt in Deutschland als Hauptverursacher von N₂O- (77 %) und CH₄-Emissionen (54 %) (UBA 2015).

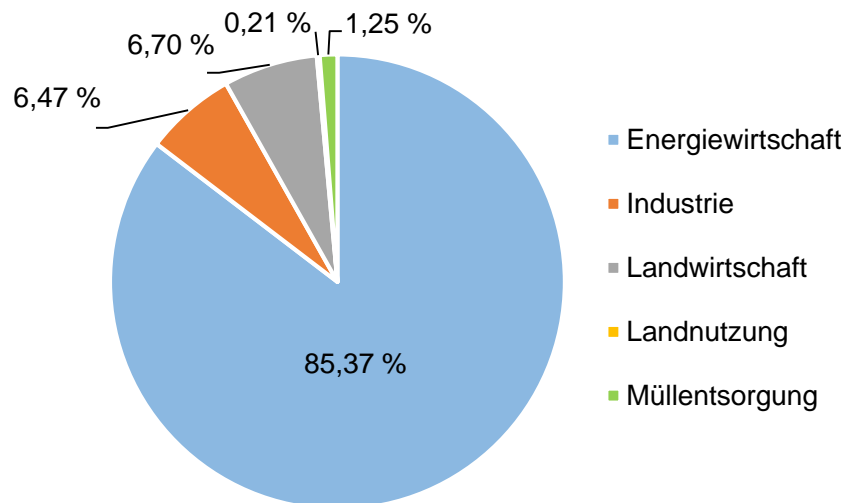


Abbildung 4: THG-Emissionen in Deutschland (2013) aus unterschiedlichen Wirtschaftsbereichen in CO₂-Äquivalenten (nach UBA 2015)

N₂O-Emissionen haben in Deutschland einen Anteil von 4 % an den gesamten THG-Emissionen (Abb. 5) (UBA 2015).

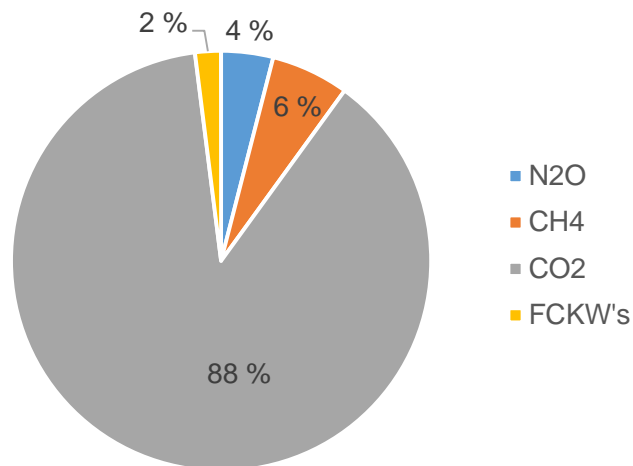


Abbildung 5: THG-Emissionen (CO₂, N₂O, CH₄ und FCKW's) in Deutschland (2013) (nach UBA 2015)

Bei näherer Betrachtung der Landwirtschaft muss zwischen Emissionen aus der Tier- und Pflanzenproduktion unterschieden werden. Die Tierhaltung ist hauptverantwortlich für die Freisetzung von CH₄, der Pflanzenbau setzt die größten CO₂- und N₂O-Emissionen frei. Dabei ist zu beachten, dass die Emissionen, die bei der Wirtschaftsdüngerausbringung freigesetzt werden, der Pflanzenproduktion und nicht der Tierproduktion zugerechnet werden (DÖHLER ET AL. 2011).

Desweiteren ist im Pflanzenbau weiter zu differenzieren zwischen Stickstoffdüngung und Bodenbewirtschaftung (Abb. 6) (DÖHLER ET AL. 2011 und HAENEL ET AL. 2010).

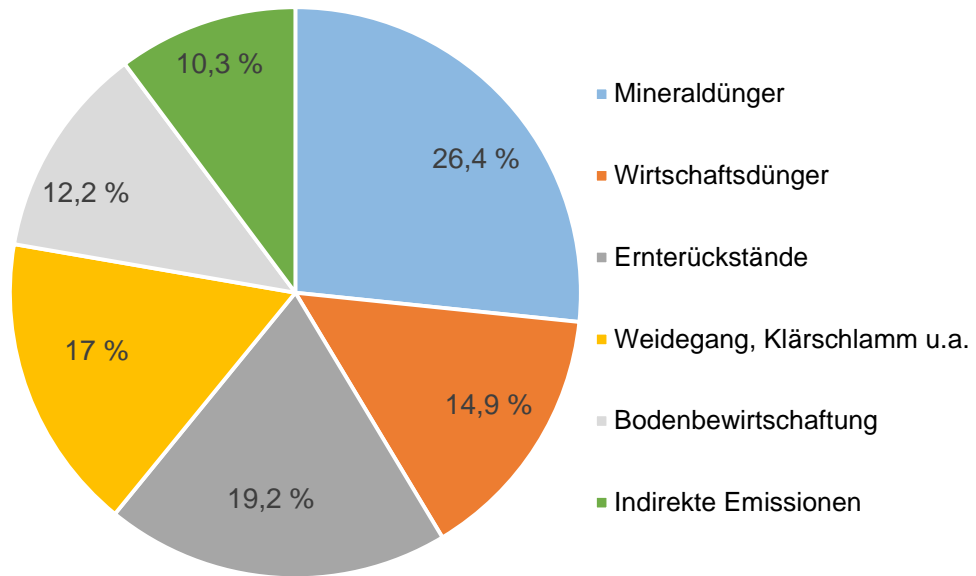


Abbildung 6: N₂O-Emissionen aus der Landwirtschaft in Deutschland (nach HAENEL ET AL. 2010)

N₂O-Emissionen stammen in Deutschland zu mehr als 40 % aus der Stickstoffdüngung mit Mineral- und Wirtschaftsdüngern. Besonders in Veredelungsregionen kann der Anteil der N₂O-Emissionen aus Wirtschaftsdüngern hieran mehr als 50 % ausmachen (DÖHLER ET AL. 2011).

Neben N₂O-, CO₂- und CH₄-Emissionen sind NH₃-Emissionen mitverantwortlich für die Entstehung von Treibhausgasemissionen. Nach *ISERMANN* (1990) werden durchschnittlich 26 % des Stickstoffs, der in Form mineralischer und organischer Düngemittel gedüngt wird, als NH₃ emittiert. Im Jahr 2008 trug die Landwirtschaft durch Wirtschaftsdüngerausbringung, Mineraldüngeranwendung, Weidegang und biologische N-Fixierung mit 95 % zu den gesamtdeutschen NH₃-Emissionen bei. Organische- (42 %) und mineralische Düngemittel (15 %) haben einen sehr großen Anteil hieran (HAENEL ET AL. 2010; BMELV 2003).

2.1.3 Rechtliche Rahmenbedingungen

Zur Verminderung von Stickstoffverlusten, die im Zusammenhang mit der Stickstoffdüngung entstehen, gibt es rechtliche Rahmenbedingungen, die den verlustarmen Umgang mit Stickstoffdüngemitteln vorschreiben. Eine dauerhafte Verminderung der Freisetzung von NH₃-, N₂O-Emissionen und NO₃-N-Verlusten kann nur erreicht werden, wenn der N-Eintrag vermindert und die N-Düngung an den

Pflanzenbedarf angepasst wird. Eine zentrale Stellschraube hierbei ist die Höhe der N-Düngung, die für N-Auswaschung und gasförmige N-Verluste verantwortlich ist.

Ein wichtiges rechtliches Instrument hierbei ist die Düngeverordnung. Die Düngeverordnung schreibt bei der Ausbringung von Wirtschaftsdüngern tierischer Herkunft eine Obergrenze von 170 kg N/ha/Jahr auf Ackerland und 230 kg N/ha/Jahr auf Grünland im Betriebsdurchschnitt vor. Zur verlustarmen Ausbringung von organischen Düngern ist eine Einarbeitung innerhalb von vier Stunden nach der Ausbringung verpflichtend (ANONYM 2006). In diesem Zusammenhang müssen ab dem 01.01.2016 Neugeräte zur Applikation von flüssigen organischen Düngemitteln erhöhte Anforderungen an die Dosiergenauigkeit, Verteilung und Verlusthöhe erfüllen (GRUNERT 2014).

Der Stickstoffüberschuss nach Nährstoffvergleich darf 60 kg N/ha/Jahr im dreijährigen Betriebsmittel nicht überschreiten. Dieser Grenzwert wird mit der Novellierung der Düngeverordnung auf 50 kg N/ha/Jahr reduziert (BMEL 2014).

Die Ausbringung von stickstoffhaltigen organischen Düngemitteln ist in Sperrfristen vom 01. November bis zum 31. Januar (Ackerland) und vom 15. November bis 31. Januar (Grünland) untersagt. Eine Ausbringung auf nicht aufnahmefähigen Böden darf grundsätzlich nicht erfolgen.

Eine Düngung im Herbst darf nur in Höhe des Pflanzenbedarfs der Folgekultur im gleichen Jahr erfolgen. Nach der Ernte der letzten Hauptfrucht (Mais, Raps, Kartoffeln, Zuckerrüben, Feldgemüse und Leguminosen) besteht im Herbst kein Düngungsbedarf. Bei den nicht genannten Vorfrüchten darf eine Düngung von maximal 80 kg/ha Gesamtstickstoff oder 40 kg/ha $\text{NH}_4\text{-N}$ nach Düngebedarf vorgenommen werden (ANONYM 2006).

Aufgrund der Nichteinhaltung der EU-Nitratrichtlinie wird in Deutschland die Düngeverordnung im Jahr 2015 novelliert. In der Novellierung sollen die Sperrfristen zur Verbringung von Wirtschaftsdüngern ausgeweitet (vom 01. Oktober - 31. Januar), Gärreste auf die Stickstoffbilanz (Höchstgrenze 170 kg N/ha) angerechnet und Lagerkapazitäten für flüssige organische Düngemittel auf neun Monate erhöht werden.

Des Weiteren ist der Einsatz von emissionsmindernden Techniken zu berücksichtigen (BMEL 2014).

Die rechtlichen Rahmenbedingungen machen bisher keine direkten Vorgaben zur Verminderung von N₂O-Emissionen.

2.1.4 Möglichkeiten zur Minderung von Stickstoffverlusten bei der organischen Düngung

Die Entstehung von THG-Emissionen wird zum einen von den in Kapitel 2.1 beschriebenen klimatischen und standortbedingten Faktoren beeinflusst. Zum anderen gibt es eine Reihe von bewirtschaftungsbedingten Faktoren mit denen die Entstehung von THG-Emissionen beeinflusst werden kann.

2.1.4.1 Pflanzenbauliche Maßnahmen

Über 40 % der N₂O-Emissionen aus der deutschen Landwirtschaft entstehen im Pflanzenbau, vor allem bei der Ausbringung von Mineral- und Wirtschaftsdüngern (HAENEL ET AL. 2010). Neben den in den rechtlichen Rahmenbedingungen genannten Möglichkeiten zur Reduzierung von N-Verlusten (Kapitel 2.1.3) gibt es weitere Möglichkeiten Nährstoffverluste zu reduzieren.

Der optimale Zeitraum zur Ausbringung von Wirtschaftsdüngern liegt im Frühjahr. Eine nicht bedarfsgerechte Düngung im Herbst fördert N-Verluste durch Auswaschung und erhöhte N₂O-Emissionen im Frühjahr (THORMANN 2011a und DE KLEIN ET AL. 2003). THORMANN nach ANONYM 2010 (2011b) konnte zeigen, dass NO₃-N-Verluste bei einer Frühjahrsdüngung im Vergleich zur Herbstdüngung vermindert werden können. Die N-Effizienz einer Frühjahrsdüngung liegt 25 Prozentpunkte über der einer Herbstdüngung.

Die bedarfsgerechte Teilung von Düngegaben zur Vegetationszeit führt zu einer Reduzierung von N₂O-Emissionen, weil dem Pflanzenbedarf optimal entsprochen wird. Der Pflanzenbedarf ist abhängig von der Fruchtart. Raps kann vor dem Winter noch bis zu 50 kg N/ha aufnehmen. Andere Kulturen können nicht in diesem Maße Stickstoff aufnehmen (LICKFETT 2000).

Die gleichzeitige Ausbringung von Wirtschafts- und Mineraldüngern sollte vermieden werden. Hierbei wird viel NO₃-N und löslicher Kohlenstoff im Boden freigesetzt. Der

erhöhter Anteil des gelösten Kohlenstoffs im Boden führt zur Entstehung von N₂O (zitiert in FLESSA ET AL. 2012).

Unabhängig von einer organischen Düngung konnten MUMMEY ET AL. (1998) feststellen, dass ganzjährig betrachtet mehr N₂O-Emissionen auf einer nicht bearbeiteten Fläche (Direktsaat) gegenüber einer konventionell bearbeiteten Fläche freigesetzt werden. Eine Erklärung hierfür sind erhöhte Bodenverdichtungen, höhere Bodenwassergehalte und reduzierte Sauerstoffgehalte im Boden. Außerdem enthält ein nicht bearbeiteter Boden mehr gelöste organische Substanz im Oberboden, die eine Umwandlung von Bodenstickstoff beschleunigt.

2.1.4.2 Nitrifikationsinhibitoren

Durch den Zusatz von Nitrifikationsinhibitoren zu stickstoffhaltigen Düngemitteln, deren Wirkungsweise in Kapitel 2.1.1.2.2 näher beschrieben wird, kann die Stickstoffauswaschung in Form von NO₃-N reduziert werden. Durch die verlangsamte Nitrifikation werden darüber hinaus N₂O-Emissionen reduziert (FETTWEIS 2001).

Durch den Einsatz von Nitrifikationsinhibitoren zu organischen Düngemitteln können die NO₃-Verluste nach der Düngung zwischen 6 - 28 % reduziert werden (DIEZ LOPEZ ET AL. 2008). Nach der Düngung entstehende N₂O-Emissionen können durch den Zusatz von Nitrifikationsinhibitoren zum organischen Dünger zwischen 45 - 92 % reduziert werden (WEISKE ET AL. 2001, SKIBA ET AL. 1993, AKIYAMA ET AL. 2010, PFAB ET AL. 2012 und MENENDEZ ET AL. 2012).

Die Wirkung von Nitrifikationsinhibitoren ist abhängig von der Witterung. Bei einer nitrifikationsfördernden Witterung (warm und feucht) zeigt ein Nitrifikationsinhibitor eine größere Wirkung als bei Umweltbedingungen (kalt und trocken), die gasförmige Stickstoffverluste potentiell reduzieren. Auf Sandböden ist die Wirkung von Nitrifikationsinhibitoren höher einzuschätzen als auf Lehmböden. Ein Nitrifikationsinhibitor wird in einem Lehmboden stärker an Bodenteilchen gebunden (BARTH ET AL. 2001).

Des Weiteren können Nitrifikationsinhibitoren zu einer ammoniumbetonten Pflanzenernährung beitragen und durch eine verbesserte Stickstoffverfügbarkeit im

Boden positive Ertragseffekte haben. Diese Effekte werden vorrangig im Maisanbau sichtbar (LAURENZ 2014).

Nach ZERULLA ET AL. (2001) und DE KLEIN ET AL. (2001) hat der Einsatz von Nitrifikationsinhibitoren folgende Vorteile:

- Reduktion von $\text{NO}_3\text{-N}$ Auswaschungsverlusten.
- Absenkung von N_2O -Emissionen.
- $\text{NH}_4\text{-N}$ betonte Pflanzenernährung.

Studien von PFAB ET AL. (2012) und LIU ET AL. (2013) können eine kurzfristige Wirkung von Nitrifikationsinhibitoren nachweisen. Bei einer ganzjährigen Beurteilung ist deren Wirkung allerdings eingeschränkt.

2.1.4.3 Ausbringungstechnik

Die höchsten NH_3 -Verluste (20 - 80 %) bei der Ausbringung von flüssigen organischen Düngern entstehen in den ersten 24 - 36 Stunden nach der Ausbringung (WEBB ET AL. 2004 und AMON ET AL. 2001). Eine Einarbeitung innerhalb von vier Stunden nach der Ausbringung kann die NH_3 -Verluste zwischen 64 und 90 % vermindern (MALGERYD 1998, WEBB ET AL. 2004, DÖHLER ET AL. 2002 und BRINK ET AL. 2001). Aus diesem Grund ist eine sofortige Einarbeitung (innerhalb einer Stunde) Voraussetzung für verminderte NH_3 -Emissionen (DÖHLER ET AL. 2002). Bei unterlassener Einarbeitung und ausbleibendem Niederschlag können über mehrere Tage nach der Düngung NH_3 -Emissionen freigesetzt werden (CLAASSEN 1991).

Zur Verbesserung der Nährstoffeffizienz und der Verminderung von THG-Emissionen spielt die Ausbringungstechnik eine wichtige Rolle. Drei bewährte Applikationstechniken für Gülle und Gärreste in Deutschland sind die Pralltellerausbringung, die Schleppschlauchausbringung (Schleppschlauch und Schleppschuh) und die Injektionstechnik (Schlitzverfahren, Güllegrubber oder andere Injektionstechnik) (zitiert in FLESSA ET AL. 2012 und FRICK UND MENZI 1997).

Die Ausbringung von Gülle und Gärresten mit dem Schleppschlauch oder Injektionsverfahren sind aufgrund höherer Investitions- und Arbeitskosten teurer als

die Ausbringung mit dem Prallteller, mindern aber die freigesetzten Emissionen erheblich (Tab. 2).

Tabelle 2: Unterschiedliche Gülleapplikationsverfahren im Vergleich (nach FRICK UND MENZI 1997)

Wirkungskriterium	Prallteller	Schleppschlauch	Injektion
Anwendungsbereich	Wiese (Acker)	Wiese und Acker	Wiese und Acker
Nährstoffverluste	sehr hoch	mittel	gering
NH ₃ Emission	sehr hoch	hoch	gering
Verteilgenauigkeit	gering	sehr gut	sehr gut
Einsatzbereich	vielseitig	eingeschränkt	stark eingeschränkt
Investitionen	gering	hoch	sehr hoch

Im Jahr 2010 wurden 69,4 % der gesamten flüssigen tierischen Wirtschaftsdünger mit dem Prallteller ausgebracht. Mit Schleppschlauchverfahren (Schleppschlauch und Schleppschuh) wurden im selben Jahr 24,1 % und mit Injektionsverfahren (Schlitzverfahren, Güllegrubber oder andere Injektionstechnik) 6,6 % der gesamten flüssigen tierischen Wirtschaftsdünger ausgebracht (STATISTISCHES BUNDESAMT 2011).

Im Folgenden wird die Pralltellerausbringung von Wirtschaftsdüngern nicht näher betrachtet, weil nach dem 31.12.2015 Neugeräte zur Ausbringung von flüssigen organischen Düngern in Deutschland erhöhte Anforderungen an Dosiergenauigkeit und Verteilung erfüllen müssen, die eine Ausbringung mit einem nach oben gerichteten Prallteller nicht gewährleisten kann (GRUNERT 2014).

DÖHLER ET AL. (2002) konnten zeigen, dass durch sofortige Einarbeitung (innerhalb einer Stunde) und bodennahe bzw. injizierter Güllendüngung NH₃-Emissionen um ein Vielfaches gegenüber der herkömmlichen Pralltellerausbringung reduziert werden können (Tab. 3). Ergebnisse von GROOT ET AL. (2007), NYORD ET AL. (2008), WEBB ET AL. (2013) und HUIJSMANS ET AL. (2003) bestätigen dies.

Tabelle 3: NH₃-Minderungspotentiale unterschiedlicher Applikationsverfahren (zitiert in FLESSA ET AL. 2012 und DÖHLER ET AL. 2002)

Applikationstechnik	NH₃-Minderungspotential ggü. Prallteller
Sofortige Einarbeitung, innerhalb einer Stunde	80 % Schweine- und Rindergülle
Einarbeitung mit Güllegrubber	> 80 % Schweine- und Rindergülle
Schleppschlauch (Acker ohne Aufwuchs)	Rind 8 % und Schwein 30 %
Schleppschlauch (Grünland)	Rind 10 % und Schwein 30 %
Schleppschuh (Acker mit Aufwuchs)	Rind < 30 % und Schwein < 60 %
Schleppschuh (Grünland)	Rind 40 % und Schwein 60 %
Injektion (Acker)	Rind 52 % und Schwein 76 %
Gülfeschlitz (Grünland)	Rind 60 % und Schwein 80 %

Durch eine Injektion (5 - 10 cm) können NH₃-Emissionen um 62 - 98 % gegenüber der Pralltellerabfuhr reduziert werden (MORKEN UND SAKSHAUG 1998). Allerdings eignet sich die Injektionstechnik wegen des hohen Zugkraftbedarfs nicht für steinige und tonige Böden (DÖHLER ET AL. 2002).

Nach STATISTISCHES BUNDESAMT (2011) werden 73,61 % der auf Stoppeln oder unbestellter Fläche ausgebrachten flüssigen tierischen Wirtschaftsdünger innerhalb von vier Stunden nach der Ausbringung eingearbeitet.

Eine weitere Möglichkeit zur Absenkung von NH₃-Emissionen ist die Verdünnung der Gülle vor der Ausbringung (CLEMENS AND AHLGRIMM 2001). Bei einer Verdünnung der Gülle mit Wasser kann gegenüber konzentrierter Gülle eine NH₃-Emissionsminderung zwischen 44 - 91 % erzielt werden (MORKEN AND SAKSHAUG 1998). Allerdings ist dies mit erhöhten Lagerungs- und Nährstoffausbringungskosten verbunden.

BOECKX und VAN CLEEMPUT (2001) zeigen, dass die Injektion von Wirtschaftsdüngern zu geringeren NH₃-Emissionen, aber höheren N₂O-Emissionen führen kann als die oberflächliche Applikation oder die Schleppschlauchabfuhr mit anschließender Einarbeitung (Tab. 4). THORMANN (2011a) und FLESSA UND BEESE (2000) zeigen ähnliche Ergebnisse. Durch die geringeren NH₃-Verluste ist mehr NH₄-N im Boden, das führt zusammen mit einer Kohlenstoffanreicherung zu erhöhten N₂O-Emissionen (LEICK 2003).

Tabelle 4: Einfluss der Applikationstechnik und Bodenart auf die N₂O- und NH₃-Emissionen (zitiert in BOECKX UND VAN CLEEMPUT 2001)

Bodenart	Applikation	Menge [m³/ha]	N Gehalt [kg/m³]	N₂O Verlust [%]	NH₃-Verlust [%]
Lehmboden	Injektion	30	1,70	6,16	10,70
	oberflächlich	30	1,70	1,96	71,80
Sandboden	Injektion	34	2,00	0,10	1,40
	oberflächlich	32	2,00	0,05	31,90

Es ist nicht eindeutig geklärt, welchen Einfluss die Applikationstechnik auf die Entstehung von N₂O-Emissionen hat. Nach *FLESSA und BEESE* (2000) und *VELTHOF und MOSQUERA* (2011) werden nach der Schleppschlauchausbringung geringere N₂O-Emissionen freigesetzt als bei der Injektion von flüssigen organischen Düngemitteln. Andere Studien (*CLEMENS ET AL.* 1997 und *DENDOOVEN ET AL.* 1998) können keine unterschiedlichen Einflüsse der Schleppschlauchausbringung und der Injektion auf die Freisetzung von N₂O-Emissionen feststellen.

2.2 Phosphor

Neben der Untersuchung verfahrenstechnischer Möglichkeiten zur Minderung von Stickstoffverlusten bei der Gülle- und Gärrestaubsbringung sollen in dieser Arbeit Potentiale von P-Recyclingprodukten aus Klärschlammaschen untersucht werden.

2.2.1 Phosphordynamik im Boden

Der Phosphorgehalt in der Ackerkrume kann mit 900 - 4500 kg P/ha angegeben werden. Das entspricht 0,02 - 0,1 % der Trockenmasse der Ackerkrume. Allerdings sind 99 % des in der Ackerkrume vorhandenen Phosphors nicht unmittelbar pflanzenverfügbar (SCHILLING 2000 und WERNER 2008).

Phosphor liegt als Fe-, Al- oder Ca-Salz sowie organisches Salz (Phytat) (Ca, Fe, Al) vor, ist als Anion an spezifische Bodenaustauscher reversibel gebunden, ist praktisch irreversibel an und im Inneren von Eisenhydroxiden festgelegt und in Bodenmikroorganismen integriert (SCHEFFER UND SCHACHTSCHABEL 2002).

Die Pflanzenverfügbarkeit der im Boden befindlichen Phosphatformen ist abhängig von pH-Wert, Bodentextur, Redoxpotential und Humusgehalt. So sind Eisen- und Aluminiumphosphate bei pH größer 6 löslicher als Calciumphosphate. Durch Fällungsprozesse und Festlegung an die Bodenmatrix kommt es mit der Zeit zu einer verschlechterten P-Versorgung der Pflanze (MENGEL 1972, FINCK 1979 und SCHILLING 2000). Durch hiervon abhängige chemische Reaktionen ist Phosphat im Boden stabil oder labil gebunden. Die Pflanzenaufnahme erfolgt Großteils in Form von Orthophosphat und Phosphorsäure (SCHILLING 2000 und SCHEFFER UND SCHACHTSCHABEL 2002).

Phosphor erfüllt für die Pflanze weitreichende Aufgaben als Bestandteil von Nucleinsäuren, Phosphatiden, Zuckerestern, Phytin und Amylopektin. Zur Umwandlung und Übertragung von Energie und bei der Vitamin-, Fett- und Proteinsynthese benötigt die Pflanze Phosphor. Durch P-Mangel kommt es zu verringerter Ertragsbildung. Ein besonderes Kennzeichen von P-Mangel ist Starrtracht und die Anthocyananreicherung in den Blättern, in Folge dessen es zu einer rot-violetten Verfärbung der Blätter kommt (SCHILLING 2000).

2.2.2 Herstellung von phosphathaltigen Düngemitteln

Für die Herstellung von P-Düngemitteln werden 80 - 85 %, für Futtermittel- und Lebensmittelzusatzstoffe 10 - 15 %, für Tenside- und Zahnpasta 4 - 5 % und für sonstige Anwendungen 1 % des weltweit nachgefragten Phosphats genutzt (SCHRÖDER ET AL. 2010 und SCHNEE 2014). Die Nachfrage nach Phosphat nimmt jährlich aufgrund steigenden Bevölkerungswachstums und veränderter Ernährungsgewohnheiten um ca. 2 % zu (Abb. 7).

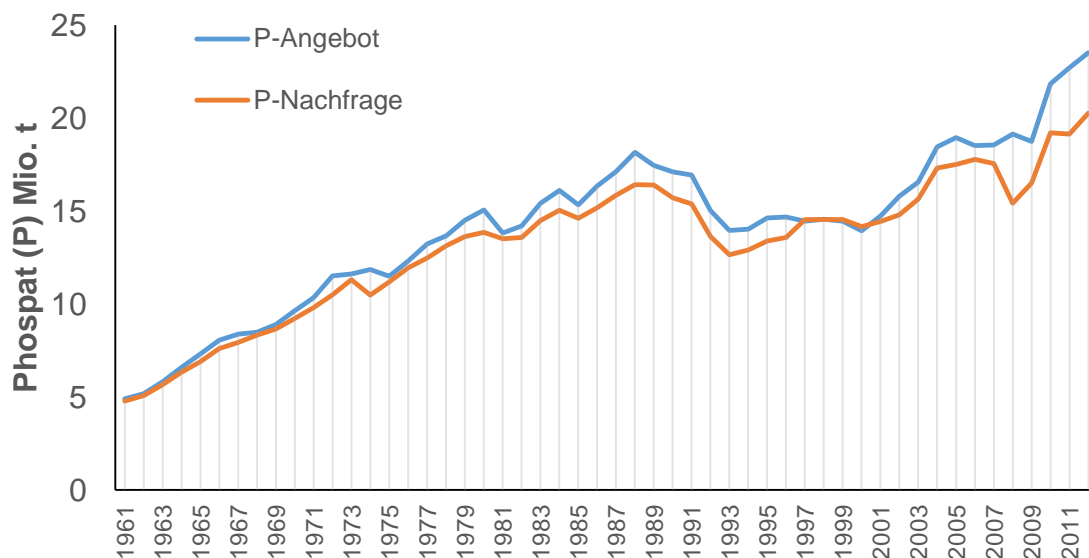


Abbildung 7: Weltweite Phosphatnachfrage und -angebot von 1961 - 2012 (nach FAOSTAT 2015)

Der Marktpreis für Phosphate bildet sich grundsätzlich aus Angebot und Nachfrage. Besonders die Nachfrage nach Düngemitteln und Lebensmitteln ist ein Preistreiber, wobei auch der Anbau von Pflanzen zur Biokraftstoffgewinnung die Phosphatpreise in den letzten Jahren beeinflusst hat (EUROPÄISCHE KOMMISSION 2013).

Auf der landwirtschaftlich genutzten Fläche in Deutschland wurden 2012/2013 durchschnittlich 8 kg/ha P als mineralische P-Düngemittel ausgebracht. In der EU27 liegt dieser Wert mit 6 kg/ha P etwas darunter (IVA 2013).

Mineralische Phosphatdüngemittel werden aus Apatitgestein hergestellt. Die weltweit größten Vorkommen an phosphathaltigem Apatitgestein lagern in Marokko, China, Südafrika und den Vereinigten Staaten von Amerika. Die EU ist nahezu vollständig auf

Phosphatimporte (Einfuhrquote 92 %) aus den genannten Staaten angewiesen (EUROPÄISCHE KOMMISSION 2013) (Abb. 8).

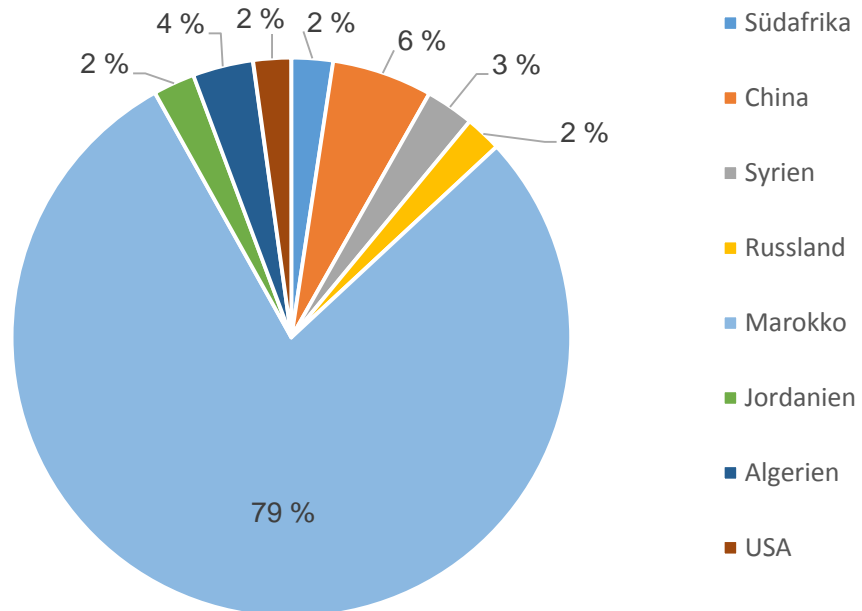


Abbildung 8: Weltweite Verteilung vorhandener Phosphatvorkommen (UBA 2012)

Phosphathaltiges Apatitgestein ist eine endliche Ressource mit einer schwer abschätzbaren Reichweite von etwa 324 Jahren (leicht abbaubare Phosphate) und mehreren Tausend Jahren (schwer abbaubare Phosphate) (SCHOLZ UND WELLMER 2013). Die leicht abbaubaren Vorkommen in den Vereinigten Staaten von Amerika werden mit heutigen Technologien in den nächsten 50 Jahren abgebaut sein. Die Vorkommen in China werden zu großen Teilen im eigenen Land benötigt.

Die Qualität von Apatitgestein lässt sich in zwei Klassen einteilen. Die Vorkommen in Finnland, Russland und Südamerika sind magmatisch und weisen geringe Cadmiumgehalte (bis zu 4 mg Cd/kg P) auf. Vorkommen im Nahen Osten und Afrika bestehen aus Sedimentgestein und zeichnen sich durch höhere Cadmiumgehalte von bis hin zu über 26 mg Cd/kg P aus (EUROPÄISCHE KOMMISSION 2013).

Phosphathaltiges Apatitgestein wird im Tagebau gewonnen. Nach dem Abbau wird das Gestein gebrochen, gemahlen, gereinigt und gesiebt. Das gemahlene Gestein

wird in Schwefelsäure aufgeschlossen. Dadurch entsteht Phosphorsäure, die zu Dünge- und Futtermitteln weiterverarbeitet wird (Abb. 9)

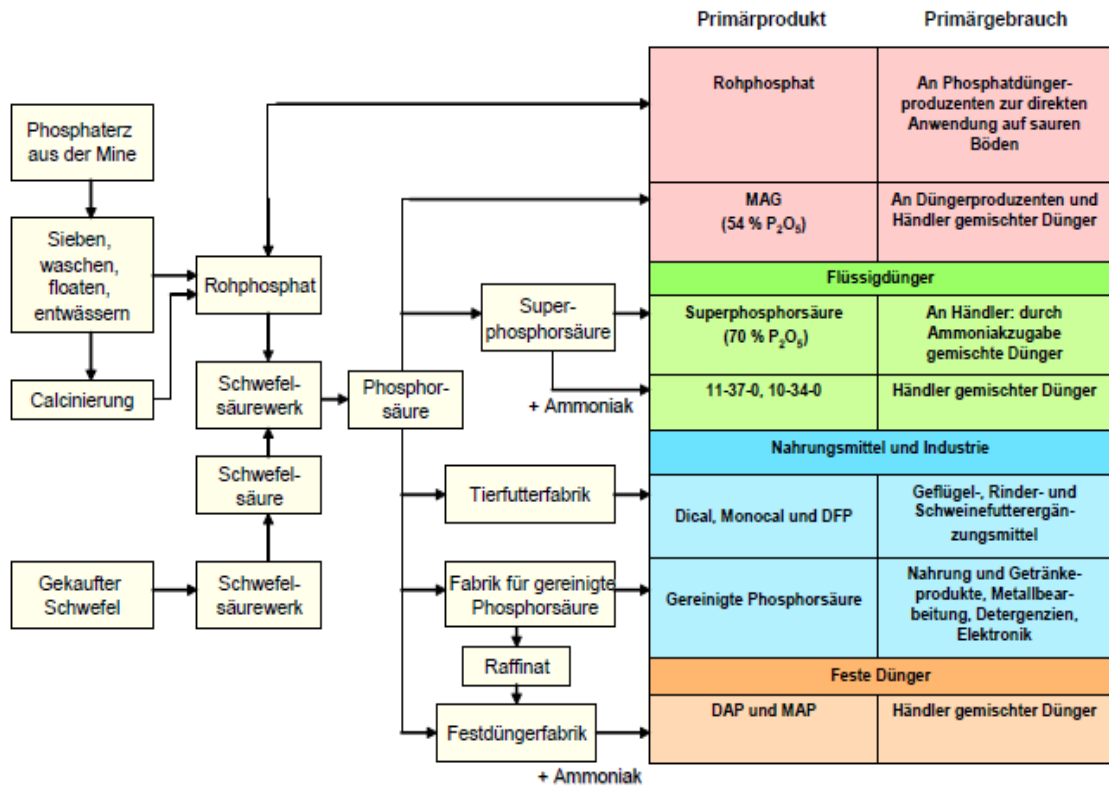


Abbildung 9: Industrielle Herstellung von Dünge- und Futtermitteln aus Phosphatgestein (BUDENHEIM 2008)

Für die Herstellung von einer Tonne Phosphorsäure werden etwa 9,5 t Phosphaterz benötigt. Als Nebenprodukte fallen 6,5 t Bergematerial und 21,8 t sonstige Abfälle an. Des Weiteren werden für die Aufbereitung große Mengen Wasser benötigt, das nicht vollständig wieder aufbereitet werden kann. Mit einem Energiebedarf von 2,4 GJ für eine Tonne Endprodukt und zusätzlicher Energie für den Transport ist die Herstellung von phosphathaltigen Dünge- und Futtermitteln sehr energieintensiv. Die Effizienz des Phosphatabbaus ist eingeschränkt, es kann mit Verlusten von bis zu 40 % bei Abbau, Verarbeitung und Transport gerechnet werden (EUROPÄISCHE KOMMISSION 2013).

Mit fortschreitendem Abbau von Apatitgestein nehmen die Abbaukosten zu und die Qualität des abgebauten Phosphats nimmt aufgrund erhöhter Schwermetallgehalte (Uran und Cadmium) ab.

2.2.3 Düngewirkung von phosphathaltigen Düngemitteln

Die Pflanzenverfügbarkeit von Phosphat in phosphathaltigen Düngemitteln wird durch Löslichkeiten charakterisiert. Je nach Löslichkeitsform wird zwischen verschiedenen Düngemitteltypen (z.B. Superphosphat, Mehrnährstoffdünger und Rohphosphat) unterschieden (Tab. 5).

Tabelle 5: Löslichkeiten von ausgewählten marktüblichen P-Düngemitteln (nach SCHNUG UND KRATZ 2009, FINK 1979 und SCHILLING 2000)

P-Düngemittel	Löslichkeit in:	P-Gehalt [%]
Weicherdige Rohphosphate	Mineralsäure***	13
Super- und Triplesuperphosphat	Wasser und Neutrales Ammoncitrat*	8 bzw. 20
Mineralische Mehrnährstoffdünger	Neutrales Ammoncitrat*	7
Mehrnährstoffdünger, Al-Ca-Phosphat	Alkalisches Ammoncitrat**	7

*bestimmt nach Fresenius Neubauer

** bestimmt nach Petermann (20 °C)

***z.B. H₂SO₄, Königswasser

Für P-Düngemittel wird eine Ammoncitratlöslichkeit angestrebt, die nahezu dem Gesamtphosphatgehalt des Düngemittels entspricht. Eine möglichst vollständige Löslichkeit sollte gegeben sein, damit ein hoher Anteil des im Düngemittel enthaltenen Phosphats direkt von der Pflanze aufgenommen werden kann (WISSENSCHAFTLICHER BEIRAT FÜR DÜNGUNGSFRAGEN 2011).

Triplesuperphosphat (TSP) ist eine der bedeutendsten Phosphatdüngemittel. Seine Löslichkeit in Neutralammoncitratlösung beträgt 93 %. Superphosphat (8 % P) und Triplesuperphosphat (20 % P) werden durch den Aufschluss von Rohphosphat mit 60 % iger Schwefelsäure hergestellt. Diesen gegenüber stehen weicherdige Rohphosphate, die eine geringe Löslichkeit (40 – 80 % in Ameisensäure löslich) haben. Diese Phosphatform eignet sich nur für den Einsatz auf Ackerböden mit einem pH-Wert unter 6,5 (FINCK 1979).

2.2.4 Phosphorrecycling

Der kurzzeitige Preisanstieg für Phosphat um 700 % im Jahr 2008 hat deutlich gezeigt, dass Phosphat eine begrenzte Ressource ist, mit der effizient umgegangen werden muss (EUROPÄISCHE KOMMISSION 2013). Eine Substitution von Phosphor und dessen Wirkung in Dünge-, Futter- und Lebensmitteln durch andere Rohstoffe ist nicht möglich. Unterschiedliche Gründe sprechen für ein P-Recycling:

- Die leicht abbaubaren geogenen Phosphatvorkommen werden in etwa 324 Jahren erschöpft sein.
- Mit zunehmendem Abbau von geogenen Phosphaten nimmt deren Verunreinigung mit Schwermetallen (insbesondere Cadmium und Uran) zu.
- Nach jetzigem Kenntnisstand nimmt die Nachfrage nach Nahrungsmitteln bis zum Jahr 2050 um 60 % zu, dies führt zu einem steigenden Phosphatbedarf.
- Europa ist nahezu vollständig auf die Importe von mineralischen Phosphaten angewiesen.
- Geogene Phosphatvorkommen liegen in Regionen mit politischer Instabilität.
- Politische Vereinbarungen sehen ein P-Recycling vor (Konsultation der Europäischen Kommission, Koalitionsvertrag zwischen CDU, CSU und SPD).
- In einer neuen Klärschlammverordnung soll die P-Rückgewinnung von nicht für Dünge Zwecke verwertbaren Klärschlämmen vorgeschrieben werden.
- Vermeidung von Umweltzerstörungen beim Abbau von geogenen Phosphaten.

(ANONYM 2013, SCHNEE 2014, BERGS 2014, BERGS 2013, SCHOLZ UND WELLMER 2013, BUNDESGÜTEGEMEINSCHAFT KOMPOST E.V. 2013 und EUROPÄISCHE KOMMISSION 2013).

In der EU, besonders in Deutschland wird ein geringer Teil der Phosphatdüngung (2,8 %) durch die Ausbringung von Klärschlamm sichergestellt (BUNDESGÜTEGEMEINSCHAFT KOMPOST E.V. 2013). Aufgrund steigender gesetzlicher Anforderungen an die Beschaffenheit (Schwermetallgehalte, Seuchen- und Phytohygiene) von Klärschlämmen, die als Düngemittel in den Verkehr gebracht werden, ist davon auszugehen, dass die direkte landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlämmen zurückgehen wird. Nach dem Koalitionsvertrag von CDU, CSU und SPD soll eine landwirtschaftliche Klärschlammverwertung vollständig beendet werden (ANONYM 2013). Baden Württemberg und Bayern streben zeitnah einen vollständigen Ausstieg aus der Klärschlammverwertung an, wohingegen Niedersachsen mittelfristig (Übergangszeitraum 10 Jahre) aus der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung aussteigen will (BAYERISCHES STAATSMINISTERIUM FÜR UMWELT UND GESUNDHEIT (2015), NIEDERSÄCHSISCHES MINISTERIUM FÜR UMWELT, ENERGIE UND KLIMASCHUTZ 2015, BERGS 2013). Das führt zwangsläufig zu einer Veränderung der Klärschlammverwertung. Durch die Verbrennung von Klärschlamm geht der Landwirtschaft Phosphor verloren,

wenn der Phosphor in der Klärschlammasche (KSA) nicht wieder nutzbar gemacht wird.

Die beiden beschriebenen Szenarien - begrenzte Phosphorreserven und Ausstieg aus der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung - begünstigen die Überlegung, Technologien zum Recycling von Phosphat aus Klärschlammasche zu entwickeln. Diese Technologien tragen zur Verringerung der Bodenbelastung mit Schwermetallen und organischen Schadstoffen durch direkten Klärschlammeintrag bei. Die P-Verfügbarkeit der in der Klärschlammasche enthaltenen Phosphate verbessert sich gegenüber der P-Verfügbarkeit von Klärschlamm. Darüber hinaus können Düngemittel hergestellt werden, die hoch transportwürdig sind. Somit kann Phosphor aus urbanen Ballungsräumen in Regionen mit einer hohen landwirtschaftlichen Produktion transportiert werden.

2.2.4.1 Klärschlammverwertung

Klärschlamm weist einen Phosphatanteil (P) von 2,5 % und einen Stickstoffanteil (N) von 7,5 % bezogen auf die Trockenmasse auf (BERNHARD 2012 und LUFA NORD-WEST 2015). Klärschlamm eignet sich deshalb als organisches NP-Düngemittel für den Einsatz in der Landwirtschaft (DWA 2009 und OLIVA ET AL. 2009). Spurennährstoffe (Cu und Zn) liegen im Klärschlamm in bedeutenden Konzentrationen vor, sodass sie bei der Düngung berücksichtigt werden sollen (UBA 2012).

Die P-Düngewirkung von Klärschlamm liegt im Vergleich zur Düngung mit mineralischen P-Düngemitteln zwischen 49 und 97 %. Ein hoher Fe-Gehalt im Klärschlamm (Verhältnis Fe:P = 1:5) reduziert die P-Verfügbarkeit im Boden (ABD EL-SAMIE 2003). Die langfristige P-Düngewirkung von Klärschlamm kann mit der von mineralischen Düngemitteln verglichen werden. Bei der Stickstoffdüngung mit flüssigem Klärschlamm können 90 % $\text{NH}_4\text{-N}$ und 25 % des organischen Stickstoffs angerechnet werden. Des Weiteren kann durch die organische Substanz im Klärschlamm das Bodenleben angeregt werden (SCHEFFER UND SCHACHTSCHABEL 2002 und SIEGENTHALER 1990).

Neben Pflanzennährstoffen kann Klärschlamm organische und anorganische Schadstoffe in höheren Konzentrationen enthalten. Schwermetalle, Dioxine,

polychlorierte Biphenyle, sowie weitere schädliche Substanzen können sich im Boden anreichern und langfristig in die Nahrungskette übergehen. Des Weiteren enthält die überwiegende Zahl der Klärschlämme Phyto- und Humanpathogene. Für eine Verwertung als Düngemittel ist eine Hygienisierung erforderlich. Ohne Hygienisierung können Humanpathogene über die Stufen Klärschlamm - Boden - Pflanze (oder Pflanze - Tier) in Nahrungsmittel gelangen (SCHEFFER UND SCHACHTSCHABEL 2002, GUJER 2007 und HÖLZLE ET AL. 2012). Obwohl die Schwermetallbelastung von Klärschlamm rückläufig ist, muss die direkte landwirtschaftliche Klärschlammverwertung kritisch gesehen werden.

Die Abfallklärschlammverordnung (AbfKlärV) regelt die landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlamm in Deutschland (ANONYM 1992). Die Düngemittelverordnung behandelt Klärschlamm seit 1996 als Düngemittel. Ab dem 01.01.2015 gelten die strengeren Schadstoffgrenzwerte der Düngemittelverordnung (DüMV) (ANONYM 2012). Bei der Ausbringung sind Schwermetallgrenzwerte einzuhalten (Tab. 6).

Tabelle 6: Schwermetallgehalte im Klärschlamm von 1977 – 2006 sowie Grenzwerte nach AbfKlärV und DüMV (ANONYM 1992, ANONYM 2012, KEHRES 2010; LANGENOHL ET AL. 2012)

Schwermetalle	1977	1982	1998	2006	Grenzwert alt*	Grenzwert neu**
Blei [mg/kg TM]	220	190	63	37	900	150
Cadmium [mg/kg TM]	21	4,1	1,4	1	10	1,5/50***
Chrom [mg/kg TM]	630	80	49	37	900	-
Kupfer [mg/kg TM]	378	370	289	300	800	-
Nickel [mg/kg TM]	131	48	27	25	200	80
Quecksilber [mg/kg TM]	4,8	2,3	1	0,6	8	1
Zink [mg/kg TM]	2140	1480	835	714	2500	-

*bis zum 31.12.2014, AbfKlärV, ANONYM 1992

** ab dem 01.01.2015, DüMV, ANONYM 2012

*** bei P₂O₅ > 5,0%, in Düngemittelverordnung Tab. 1.4

Durch die Neuregelung der Grenzwerte ab dem 01.01.2015, sowie düngemittelrechtliche Vorgaben zur Seuchen- und Phytohygiene und Hygiene- und Schadstoffbeschränkungen, ist zu vermuten, dass ein Teil der derzeit in der Landwirtschaft ausgebrachten Klärschlämme künftig nicht mehr ausgebracht werden dürfen.

2.2.4.2 Phosphorrückgewinnungspotential aus Klärschlamm

Der aktuelle P-Absatz (P t/a) in der deutschen Landwirtschaft setzt sich wie folgt zusammen (Stand 2012):

- Klärschlamm 15.315 t/a,
- Kompost 7.600 t/a,
- Mineralische Düngemittel 107.895 t/a,
- Gärreste 160.622 t/a,
- Wirtschaftsdünger 227.000 t/a

(GETHKE-ALBINUS 2012, BMUB 2014a, BUNDESGÜTEGEMEINSCHAFT KOMPOST E.V. 2013 und IVA 2013).

Im Jahr 2014 gab es in Deutschland folgende Potentiale zum Phosphorrecycling:

- Tiermehl 10.800 t/a,
- Klärschlamm 65.136 t/a (von 71.655 t/a Abwasser),
- Wirtschaftsdünger 240.000 t/a,

(BERGS 2014 und ANONYM 2014).

Für die Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm kann vorausgesetzt werden, dass täglich pro Person 1,8 - 2 g Phosphor durch Exkremete in kommunale Abwasser gelangen (SABELFELD UND GEIßEN 2011 und THEOBALD ET AL. 2013). Wenn im Jahr 2012/13 nach IVA (2013) ein Phosphatabsatz in Deutschland von 107.895 t P (mineralische Phosphatdünger) zu Grunde gelegt wird, könnten 60 % des zur Düngung eingesetzten mineralischen Phosphats durch Klärschlammphosphat gedeckt werden (GETHKE-ALBINUS 2012 UND ANONYM 2014).

Bei der Einbeziehung von Klärschlammaschen muss aber angemerkt werden, dass ca. 67 % der zurzeit (Stand 2014) anfallenden Klärschlammaschen aufgrund der Überschreitungen von Schwermetallgrenzwerten nach der Düngemittelverordnung nicht zur Aufbereitung zu P-Düngemitteln genutzt werden dürfen. Durch Verfahrensumstellungen könnte ein großer Teil hiervon nutzbar gemacht werden (KRÜGER UND ADAM 2014).

Zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm gibt es unterschiedliche Ansätze. Unabhängig vom Recyclingverfahren, muss es das Ziel sein, Phosphatdüngemittel mit hoher Pflanzenverfügbarkeit bei einer hohen Rückgewinnungsrate von mehr als 80 % zu regenerieren. Zurzeit werden in Deutschland 30 % des anfallenden Klärschlammes landwirtschaftlich verwertet, 14 % im Landschaftsbau eingesetzt und der größte Teil (53 %) verbrannt (Abb. 10). Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Deponierung von Klärschlamm in Deutschland verboten ist (ANONYM 2009). Die Deponierung von Klärschlammaschen dient als vorübergehende Lösung.

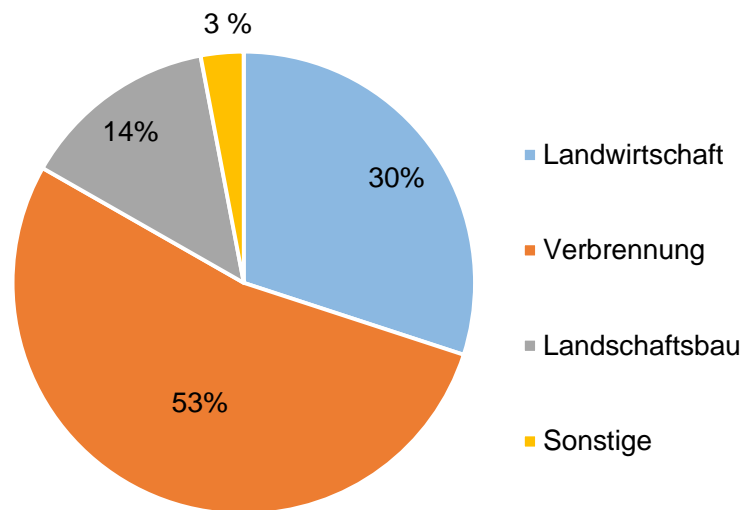


Abbildung 10: Klärschlammverwertung in Deutschland (UBA 2012)

Bei der Verwertung von Klärschlamm durch Verbrennung wird zwischen Mitverbrennung (Abfallverbrennung, Zementindustrie und Kohlekraftwerke) und Monoverbrennung (reine Verbrennung von Klärschlamm) unterschieden. Bei der Mitverbrennung von Klärschlamm in der klassischen Abfallverbrennung kann Phosphor aufgrund hoher Schwermetallanreicherungen aus anderen Abfällen nicht optimal zurückgewonnen werden. Aus diesem Grund ist die Monoverbrennung von Klärschlamm vorzuziehen. Nur Klärschlammaschen aus der Monoverbrennung können für die weitere Aufarbeitung genutzt werden.

Die Klärschlammaschen werden größtenteils deponiert und bis jetzt nur in sehr geringem Maße zur Herstellung von P-Düngemitteln genutzt (Abb. 11).

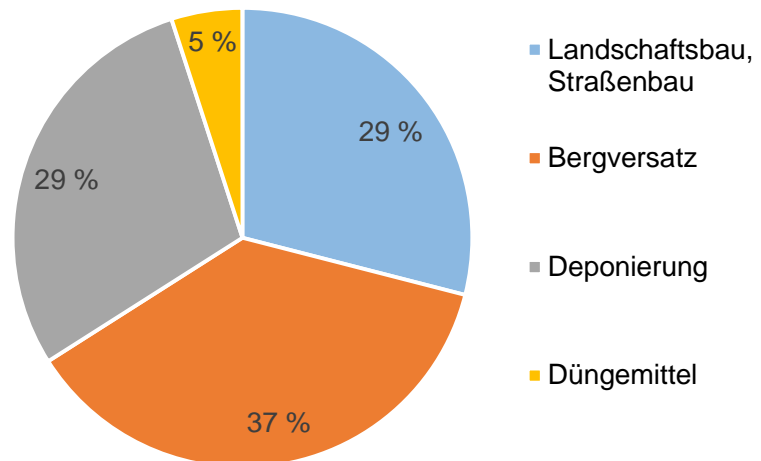


Abbildung 11: Verwendung von Klärschlammasche in Deutschland (nach KRÜGER UND ADAM 2014)

Dies führt dazu, dass Phosphor ungenutzt dem P-Kreislauf entzogen wird. Die thermochemische Aufbereitung von Klärschlammaschen nach der Verbrennung ist eine Option zur Herstellung von P-Düngemitteln. Hierbei werden alle noch enthaltenen organischen Schadstoffe, die im ersten Verbrennungsschritt nicht zerstört wurden, unschädlich gemacht. Schwermetalle können der Klärschlammasche größtenteils bei der thermochemischen Aufbereitung entzogen werden.

Für die Herstellung von P-Düngemitteln aus Klärschlammasche ist es wichtig zu wissen, dass Klärschlammasche keine homogene Substanz ist. Für die Nutzung als Düngemittel muss spätestens bei der thermochemischen Aufbereitung eine Homogenisierung stattfinden. Am Beispiel der thermochemischen Aufbereitung von Klärschlammasche soll gezeigt werden, wie sich die Nährstoffgehalte vom Klärschlamm bis hin zum P-Düngemittel über die Stufen Klärschlamm - Klärschlammverbrennung - thermochemische Aufbereitung verändern (Tab. 7). In der Darstellung wird von Durchschnittswerten aus kommunalen und industriellen Klärschlämmen ausgegangen. Stickstoff und andere organische Bestandteile gehen bei der Verbrennung vollständig verloren. Der P-Gehalt wird aufkonzentriert. Je nach Verfahren und chemischem Additiv werden die Ca- und Mg-Gehalte erhöht. Die Schwefelgehalte nehmen ab. Die Schwermetallgehalte können durch die thermochemische Aufbereitung reduziert werden.

Tabelle 7: Veränderung der Nährstoff- und Schwermetallgehalte von Klärschlamm (KS) über die Stufe Klärschlammasche (KSA) bis zur thermochemischen Aufbereitung

Nährstoffe	KS* [% in TM]^{1,2}	KSA [%]³	Thermochemische Aufbereitung [%]**
N	7,5	-	-
P	2,5	10	9,6
Ca	0,9	12	19
Mg	1	1,4	1,3
S	1,3	0,9	0,7
<hr/>			
Schwermetalle	[mg/kg in TM]⁴	[mg/kg]⁵	[mg/kg]⁵
Cd	1,3	3,8	< 0,5
Cr	36	129	120
Pb	48	322	< 10

*Klärschlamm mit 10 - 20 % Trockenmasse

**thermochemische Behandlung mit CaCl₂ (nach Schick 2010)

¹BERNHARD (2012)

²LUFA NORD-WEST (2015)

³KRÜGER UND ADAM (2014)

⁴WIESLER (2009)

⁵SCHICK (2010)

Bisherige Untersuchungen von *CABEZA ET AL.* (2011) und *SCHICK* (2010) zeigen, dass zu Düngemitteln aufbereitete Klärschlammaschen nicht über ausreichende P-Gehalte und P-Löslichkeiten verfügen, damit sie als reine P-Recyclingdünger genutzt werden können.

3 Beiträge mit Begutachtung

3.1 Soil, slurry and application effects on greenhouse gas emissions

SEVERIN, M., R. FUß, R. WELL, F. GARLIPP, H. VAN DEN WEGHE (2015): Soil, slurry and application effects on greenhouse gas emissions, *Plant Soil and Environment*, Vol 61, No. 8: 344 - 351

3.2 Greenhouse gas emissions after application of digestate: short term effects of nitrification inhibitor and application technique effects

Der Beitrag „Greenhouse gas emissions after application of digestate: short term effects of nitrification inhibitor and application technique effects“ wurde bei der Zeitschrift Archives of Agronomy and Soil Science eingereicht.

Greenhouse gas emissions after application of digestate: short term effects of nitrification inhibitor and application technique effects

Severin, Maximilian^{a*}; Fuß, Roland^b; Well, Reinhard^b; Hähndel, Reinhardt^c; Garlipp, Felix^a und Van den Weghe, Herman^a

^aGeorg-August-University of Göttingen, Faculty of Agricultural Sciences, Department of Animal Sciences, Göttingen, Germany, Albrecht-Thaer-Weg 3, 37075 Göttingen,

^bThünen Institute Braunschweig, Institute of Climate-Smart Agriculture, Braunschweig, Germany, Bundesallee 50, 38116 Braunschweig,

^cEuroChem Agro GmbH, Mannheim, Germany, Reichskanzler-Müller-Straße 23, 68165 Mannheim

*corresponding author

Abstract

Nitrogen use efficiency in arable agriculture after organic fertilization can be improved by incorporation of digestate into soil and through the use of nitrification inhibitors.

To test efficiency and the interaction of these measures a laboratory microcosm study was conducted with undisturbed samples from two arable soils - a Gleysol and a Plaggic Anthrosol. Treatments were digestate application by injection to 15 or 20 cm depths or by trailing hose with subsequent incorporation. Half of the replicates of each application treatment were treated with the nitrification inhibitor 3,4-dimethyl-pyrazole-phosphate (DMPP). Emissions of the greenhouse gases (GHGs) CO₂, N₂O and CH₄ were monitored during 51 days of incubation.

Deeper injection (20 cm) did not lead to different GHG emissions compared to a shallow injection (15 cm). Application of DMPP decreased cumulative N₂O emissions significantly by 17 – 70 %. DMPP inhibited N₂O fluxes and NO₃⁻ production, suggesting a positive effect of DMPP on mitigation of direct greenhouse gas emission and nitrate leaching at least during several weeks after digestate fertilization. The effect of DMPP is independent of the application technique.

Keywords: 3,4-Dimethyl-Pyrazol-Phosphate (DMPP); digestate injection; N₂O emissions; microcosm study

Introduction

Agricultural land uses are the predominant sources of ammonia (NH_3) and nitrous oxide (N_2O) emissions as well as of nitrate (NO_3^-) leaching (IPCC 2007; Bouwman 1996; Cole et al. 1997; Freney 1997).

Soil N_2O emissions are caused primarily by microbial processes such as nitrification and denitrification (Richardson et al. 2009). The rates of these processes depend, e.g., on the organic carbon and mineral N contents, texture, moisture, pH and temperature of soils. Key management activities influencing some of these factors are the fertilization regime and fertilizer application techniques (Küstermann et al. 2013; Freney 1997; Menendez et al. 2012; Hatch et al. 2005; Thomsen et al. 2010; Jarvis et al. 1994; Richardson et al. 2009). Indirect N_2O fluxes result from deposition of atmospheric N to agricultural land and from NO_3^- leaching to aquatic systems with subsequent formation of N_2O (Müller and Clough 2013; Well and Butterbach-Bahl 2010; Erisman et al. 2011; Vitousek et al. 1997).

In biogas systems, organic feedstocks such as maize and pig slurry are digested to produce CH_4 , which is used to produce electricity. The digestate, i.e. the residual material from the biogas process, contains nitrogen, phosphorus, potassium and organic components and is usually applied on arable fields as a liquid organic fertilizer by either trailing hose or injection.

Injection of liquid organic fertilizers can improve their nitrogen use-efficiency compared to surface application by inserting nutrients directly into the root zone (Perälä et al. 2006; Mooleki et al. 2002; Nyord et al. 2008). Injection of liquid organic fertilizers can also reduce NH_3 emissions by up to 90 % (Webb et al. 2013; Webb et al. 2010; Groot et al. 2007; Nyord et al. 2008; Huijsmans 2003). In some studies, higher N losses (as N_2O) have been attributed to the injection of liquid organic fertilizers (Flessa and Beese 2000; Velthof and Mosquera 2011) but in other studies these negative aspects of manure injection were not observed (Clemens et al. 1997; Dendooven et al. 1998).

When liquid manure is inserted 15 - 20 cm below the soil surface, denitrification can be enhanced due to the formation of anaerobic zones resulting from the decomposition of easily decomposable organic C (Flessa and Beese 2000). Restricted aeration also favors these reduction processes. Lower NH_3 losses associated with injection lead to correspondingly higher N concentrations (as NH_4^+) in the soil. In soil, NH_4^+ is usually converted rapidly to NO_3^- by nitrification, unless this process is inhibited by anaerobic or acidic conditions. During denitrification, NO_3^- is converted to N_2 with N_2O as an intermediate, which can be released from soil, in particular if reduction of N_2O is inhibited by unfavorable conditions (Richardson et al. 2009).

In addition to gaseous nitrogen losses, leaching of NO_3^- must also be considered. NH_4^+ is the nitrogen species which is used most efficiently by plants (Wiesler 1997). In soil, NH_4^+ is prone to sorption on clay minerals, but nitrification quickly transforms NH_4^+ into the much more mobile NO_3^- . With a nitrification inhibitor such as 3,4-dimethyl pyrazole phosphate (DMPP), which blocks ammonium oxygenase, nitrification can be slowed down, thereby reducing both NO_3^- leaching and N loss in the form of N_2O and N_2 emissions (Zerulla et al. 2001). Consequently, N-use efficiency can be increased (Pfab et al. 2012).

Nitrification inhibitors can reduce N_2O emissions by up to 45 - 92 % (Weiske et al. 2001; Skiba et al. 1993; Akiyama et al. 2010; Pfab et al. 2012; Menendez et al., 2012). In a laboratory study with untreated slurry, Hatch et al. (2005) observed reduction of N_2O emissions by up to 95 %

after addition of DMPP. The efficacy of DMPP depends on soil type, soil moisture and organic matter content (Barth et al. 2008).

To our knowledge, the interaction of injection depth with the effect of DMPP use has not been studied so far. To reduce N₂O emissions and NO₃⁻ leaching and also to optimize plant nutrition, it is very important to determine the optimal injection depth in conjunction with the inhibition potential of DMPP. In this study, for the first time the effect of two different injection depth (15 and 20 cm) on N₂O emissions and DMPP effect was tested. We simulated a below-root injector called “Premaister” (Premaister, Kotte Landtechnik, Rieste, Germany) in a laboratory experiment. This machine is a below-root injector specially developed for fertilizing maize with liquid organic fertilizers before sowing. The ratio of digestate to soil is a very important controlling factor for nitrification and denitrification and was simulated with the experimental setup.

Here we report results from a laboratory incubation experiment, which studied the combined effects of application technique and nitrification inhibition by DMPP on GHG effluxes following digestate applications to two soils. We tested the hypotheses that (i) deeper (20 cm) digestate injections into the soil increase direct GHG emissions compared with shallow injection (15 cm) and trailing hose application with shallow incorporation (5cm), (ii) DMPP lowers N₂O fluxes, (iii) the effect of DMPP differs according to the application technique, and (iv) the effect of DMPP is dependent on soil type. We also hypothesize (v) interactions between DMPP, application technique and soil type with respect to GHG emissions and N dynamics.

Materials and methods

Soil characterization and soil sampling

Two arable soils, a Gleysol and a Plaggic Anthrosol, from northwest Germany (52°48'N and 08°01'E) were used (Table 1). These soil types can be considered representative for the intensive feedstock production region in northwest Germany. Mean annual temperature at the sampling sites is 10.1°C and mean annual rainfall is 611 mm. Soils had been fertilized annually with 30 m³ ha⁻¹ pig slurry and maize had been grown in monoculture for the last two years. Before cultivation and fertilization in spring, cylindrical monoliths of undisturbed soil (40 cm high, 14.4 cm diameter) were extracted in acrylic glass tubes from each location. For each treatment, four monolith replicates were collected. The experiments were conducted at 12 °C according to typical air temperature when maize is fertilized with digestate in spring (Mühr 2007).

Digestate (dry matter 6.11 %, N_{total} 0.51 %, NH₄⁺-N 0.25 % and pH 7.5) from a local biogas facility was used as fertilizer in the experiment. It had been produced by fermentation of pig slurry together with maize and other plant material.

Table 1. Soil characteristics: C, N, nitrate and ammonium-N concentrations, bulk density and water content at field capacity.

Characteristics	Soil type	
	Gleysol	Plaggic Anthrosol
sand [% dm]	73.40	83.30
silt [% dm]	13.00	8.30
clay [% dm]	13.60	6.00
Corg [%]	1.70	2.40
Ntotal [%]	0.20	0.20
C/N	8.50	12.00
NO ₃ --N [mg/100 g]	5.95	5.00
NH ₄ +-N [mg/100 g]	0.18	0,43
pH	5.06	5.84
bulk density [g/cm ³]	1.28	1.27
H ₂ O vol. [%]**	28.11	21.82
WFPS [%]*	55.00	42.00

* water filled pore space (WFPS) at the beginning of the experiment

** determined by drying at 105 °C for 48 h

Microcosm experiment

Table 2 shows the experimental treatments simulating three application techniques (trailing hose + incorporation, injection depth 15 cm and injection depth 20 cm). The second (crossed) experimental factor was treatment with the nitrification inhibitor (with DMPP and without DMPP). The treatments were tested in two soils (Gleysol and Plaggic Anthrosol). For every treatment four replications were incubated in a randomized design.

Table 2. Experimental treatments.

Application technique	Treatment		Abbreviation
		Nitrification inhibitor	
Trailing hose + incorporation 5 cm	DMPP		TH+I5cm/+DMPP
	none		TH+I5cm/-DMPP
Injection depth 15 cm	DMPP		I15/+DMPP
	none		I15/-DMPP
Injection depth 20 cm	DMPP		I20/+DMPP
	none		I20/-DMPP
unfertilized and undisturbed control	none		control

After collection from the field, the soil cylinders were stored at 6 °C until incubation. For consistent air sampling, all soil cylinders needed to have the same headspace volume. To achieve equal headspace volumes of 1.625 L, the soil was pushed down in the acrylic glass tube using a piston and superfluous soil was cut from the bottom.

Soil cylinders were then installed in a microcosm system (Flessa and Beese 2000; Hantschel et al. 1994). Each soil cylinder was placed on a filter plate having a 0.45 µm polyamide membrane (Ecotech, Bonn, Germany) to control the matric potential. The soil monoliths were wetted via the filter plate with 20 mL of demineralized water to ensure hydraulic contact between the soil and the filter plate. The top of the soil cylinders were closed with a gastight cover having an inlet and an outlet port to enable a constant flow of fresh ambient air (20 mL min⁻¹) through the headspace (1.625 L). To adjust soil moisture to field capacity prior to fertilization, 100 mL 0.02 m CaCl₂ solution was first added to each soil cylinder from the bottom. Subsequently, soils were allowed to drain for three days at while a pressure of -100 hPa was set the suction plate. The gravimetric water contents at the end of incubations were 19 % in the Gleysol and 10 % in the Plaggic Anthrosol.

Fertilizer applications started after seven days of pre-incubation in the microcosm system. Each soil cylinder was fertilized with 255 mg total digestate N (156 kg N_{total} ha⁻¹). This corresponds to 125 mg NH₄-N (77 kg NH₄-N ha⁻¹) while the remainder was mostly organic N with traces of NO₃ (< 0.001 %). The nitrification inhibitor DMPP was added at a dose rate of 3.35 mg per fertilizer application.

For application of digestate to target depths, the soil cylinders were carefully pushed partly out of their acrylic glass tubes. The top 15 or 20 cm of each cylinder was cut off (I15 and I20 respectively) and the remainder pushed back into the acrylic glass tube. The soil portion that had been removed was sieved (5 mm). A furrow with defined shape and size (4.9 cm wide, 10 cm long and 2.6 cm deep) was created using a custom tool. The furrow has the form of a prism with 63 cm³ volume. Consequently, the contact area between manure and soil was 2 cm²/mL. This ratio is similar to that in field injection (Premaister, Kotte Landtechnik, Rieste, Germany). After addition of digestate, the removed soil was re-inserted. For treatment TH+I5 cm, 5 cm of top soil was cut off, sieved, mixed with 50 mL of digestate, and reinserted.

Preliminary tests with a commercial below-root injector (Premaister, Kotte Landtechnik, Rieste, Germany) show that the soil has a bulk density of 1.2 g/cm³ after the machine has passed. To achieve a similar degree of compaction in the laboratory, a metal piston (diameter 14.4 cm, weight 600 g) was allowed to fall once from a height of 20 cm.

Immediately after application of the digestate, the headspace above each column (a soil cylinder plus its acrylic glass tube) was closed and the column installed in the microcosm system for 51 days. The exhaust air from the columns flowed through septum-capped glass vials (20 mL), which were replaced for sampling (Well et al. 2006). The constant flow of fresh air through the headspace was adjusted to 250 mL min⁻¹ for the first 15 days after digestate application. This was done to enable measurement of NH₃ fluxes, which depend on air flow, over the period immediately following fertilization. After this, the air flow was reduced to 20 mL min⁻¹ in order to enable more precise detection of N₂O and CH₄. Over the first nine days after digestate application, the N₂O, CH₄ and CO₂ fluxes were measured daily. Thereafter, emissions were measured three times per week.

N₂O, CH₄ and CO₂ measurement

Gases were analyzed with a gas chromatograph (GC 2014, Shimadzu, Duisburg, Germany) modified as described previously (Loftfield et al. 1997). For parallel N₂O, CH₄ and CO₂ measurement the system is equipped with an electron capture detector (ECD) and a flame ionization detector (FID). Samples with N₂O concentration > 3000 ppb were additionally measured with a different gas chromatograph (GC 7890A, Agilent, Santa Clara, USA) with an ECD and a headspace auto-sampler (GC-PAL, CTC, Zwingen, Switzerland), because the setup of the Shimadzu system was optimized for low concentrations and did not allow quantification of high concentrations. For quality control, a sequence of ten control samples with ambient concentrations was measured at least weekly. Samples were measured only if the coefficient of variation of the peak areas was smaller than 3 % (usually it was < 2 %) during these tests. The GCs were calibrated for each sample run. Standard concentrations (4 mixtures in synthetic air) ranged from ambient to 10 times ambient. For measurements with the Agilent system additional standard concentrations up to 100 ppm N₂O were included as necessary.

NH₃ measurement

During the initial 15 days of NH₃ monitoring, H₂SO₄⁻ traps (70 mL, 0.01 mol in a 100 mL glass bottle) were added to the system. These were inserted in the exhaust air line downstream of the small vials for N₂O, CO₂ and CH₄ sampling, from the NH₄⁺ contents in the traps were measured with a Segmented Flow Analysis Systems (SFAS) (SKALAR, Breda NL) and a NH₃ electrode (Orion star A214, thermo science fisher, Waltham, USA) for all treatments over the first five days after fertilizer application.

At this point it should be noted that for ammonia no results are shown because the NH₃-N trapped in the fertilizer treatments was not different from the unfertilized controls. For this two explanations can be given. On the one hand injection and incorporation could have reduced NH₃ emissions completely, on the other hand the measurement technique could have been not suitable. Since completely reduction of NH₃ emissions by incorporation or injection is implausible (Huijsmans et al. 2003), we speculate that the latter was the case. For ammonia measurement air exchange in the soil core headspace and the contact of air and H₂SO₄ are very important. Kissel et al. (1977) and Panchras et al. (1988) show that an air flow rate of 14 - 15 exchange volumes min⁻¹ is required for an unaffected ammonia loss. In this study the air flow was 250 – 300 mL min⁻¹ and the headspace volume was 1.625 L. Resulting in an air flow rate of only 0.16 exchanges min⁻¹. Air flows of 24 L min⁻¹ are necessary to achieve the requested 15 exchange volumes min⁻¹ would have made the measurement of nitrous oxide fluxes impossible. In microcosm studys air flows of 20 – 25 mL min⁻¹ are used (Flessa and Beese 1995; Ruser et al. 2006).

NH₄⁺ and NO₃⁻ measurement

To analyze mineral N concentrations (NH₄⁺ + NO₃⁻) soil cylinders were pushed out of the acrylic glass cylinders at the end of the experiment and homogenized by soil mixing. Sub-samples were extracted in 0.0125 mol CaCl₂ in the ratio 1:4 (soil: CaCl₂ solution). Measurements were made using a Segmented Flow Analysis System (SFAS) (SKALAR, Breda, NL) according to VDLUFA (2002).

Data analyses

Emission fluxes (F) of N_2O , CO_2 and CH_4 were calculated from the difference between mass concentrations of these gases in the in-flowing (C_{in}) and out-flowing (C_{out}) air. Mass concentrations were calculated from molar concentrations based on the ideal gas law using:

$$C = 10^{-9} \frac{n M T_0}{V_m T}$$

C : mass concentration ($g\ m^{-3}$)

n : mole concentration (ppb)

M : molar mass of N or C in the atom; $28\ g\ mol^{-1}$ for N_2O and $12\ g\ mol^{-1}$ for CO_2 and CH_4

T_0 : $273.15\ K$

V_m : molar volume; $22.4\ m^3\ mol^{-1}$)

T : incubation temperature; $(273.15 + 12)\ K$

The mass flux was calculated as:

$$F = (C_{out} - C_{in}) \cdot Q / A$$

F : mass flux ($g\ d^{-1}\ ha^{-1}$)

C : concentration ($g\ m^{-3}$)

Q : air flow ($m^3\ d^{-1}$)

A : area (ha)

Fluxes (N_2O , CO_2 and CH_4) were monitored and cumulative values calculated over 51 days. Statistical analyses were conducted with the R statistical software (R Core Team 2014, version 3.1.1) and comprised analysis of variance (ANOVA) and Tukey's test. Typically for N_2O fluxes, treatments with higher fluxes exhibited an increased standard deviation between replicates. Thus a \log_{10} -transformation of cumulative fluxes was applied prior to statistical analysis.

Results

In the Gleysol, one of the four replicates of the control exhibited exceptionally high N_2O emissions and nitrate values. According to Dixon's Q-test, NO_3^- values of this column were an outlier (three times as high as for the other replicates and higher than all fertilized columns). Therefore it was excluded from further analysis.

Nitrous oxide emissions

The time course of N₂O flux was consistent for all treatments (Figure 1) with a first emission peak immediately after application and follow-up peaks occurring later during the incubation. In all treatments (including the control), emissions were somewhat elevated immediately after trial start, but declined within the next two to three days. Emissions peaked again at about day 10 and were more pronounced in treatments without DMPP in the Gleysol. In these treatments, the magnitude of peak emissions increased with injection/incorporation depth. A third period of increased N₂O fluxes starting from day 16 was observed for treatments without DMPP in the Plaggic Anthrosol. In this period, fluxes were particularly high for the I15/-DMPP treatment (36 g N/d/ha) and higher for the TH+15cm/-DMPP (9 g N/d/ha) treatment than for the I20/-DMPP treatment (5 g N/d/ha). For the I15/-DMPP treatment a fourth N₂O peak can be seen on day 32 (22 g N/d/ha).

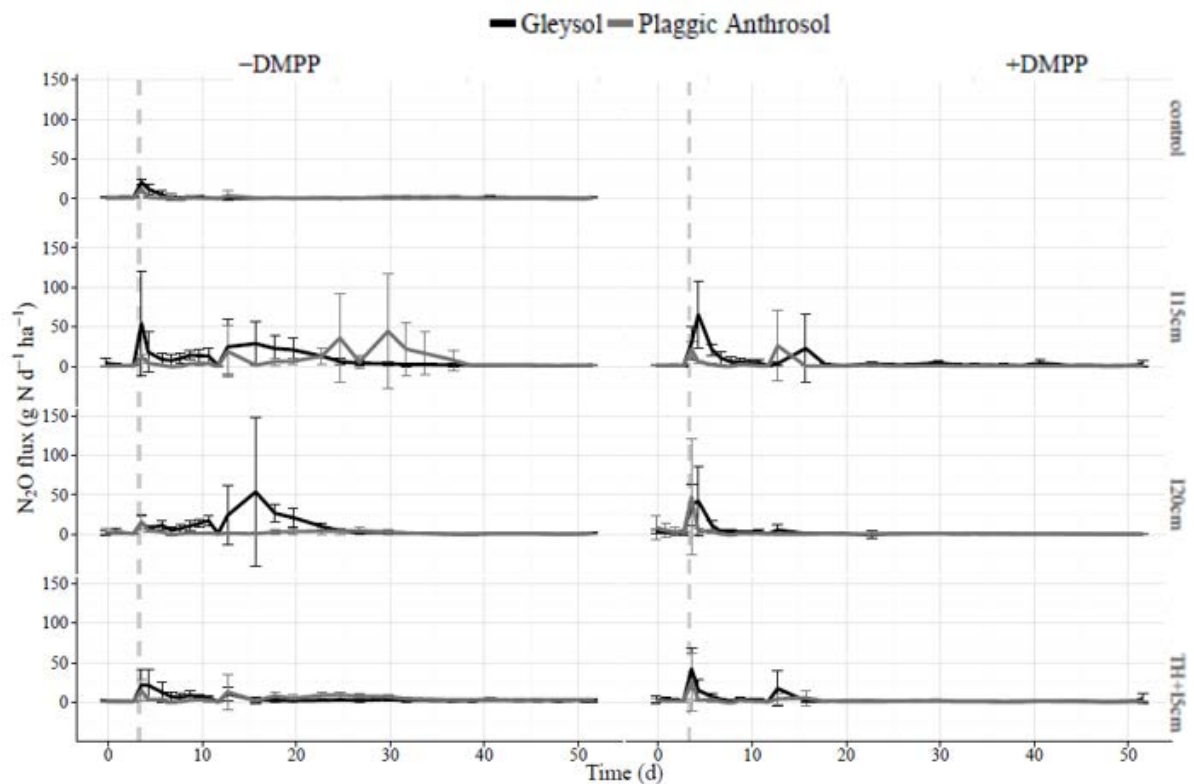


Figure 1. Mean nitrous oxide fluxes from Gleysol and Plaggic Anthrosol after digestate fertilization. Small lines depict standard deviation. Dashed vertical lines indicate application of digestate.

Cumulated N₂O fluxes from all fertilized treatments were significantly ($P < 0.01$) higher than from the controls (Figure 2) and ranged from 86 - 460 g N ha⁻¹ over 51 d. Significance of experimental factors on cumulated N₂O fluxes was tested with ANOVA. The statistical model's R² value was 0.65 and the adjusted R² value was 0.54.

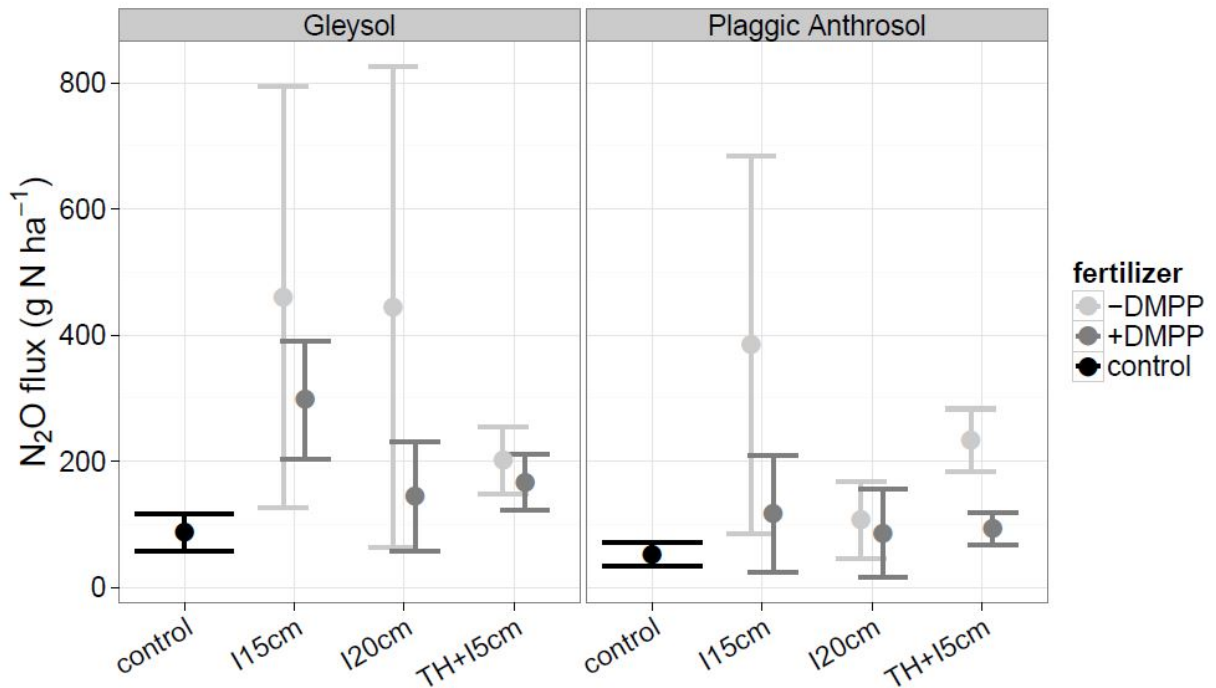


Figure 2. Cumulated nitrous oxide fluxes from the Gleysol and the Plaggic Anthrosol after digestate fertilization Error bars depict standard deviation.

Application technique had a significant ($P < 0.01$) effect on fluxes (Table 3) and emissions tended to be highest from the I15/ \pm DMPP treatments (116 – 460 g N ha⁻¹ over 51 d). Addition of the nitrification inhibitor resulted in a highly significant ($P < 0.001$) lowering of N₂O emissions. Emissions were significantly ($P < 0.01$) higher from the Gleysol (144 - 460 g N ha⁻¹ over 51 d) than from the Plaggic Anthrosol (144 - 460 g N ha⁻¹ over 51 d).

The interaction of application technique and soil was not quite significant ($P < 0.1$), but close, and the second-order interaction between all experimental factors was significant ($P < 0.05$). The latter results from the I20/-DMPP treatment exhibiting low emissions in the Plaggic Anthrosol. Interestingly, the interactions between addition of the nitrification inhibitor DMPP and application technique or soil were clearly not significant indicating that DMPP reduced N₂O emissions during the experimental period from both soils and regardless of how the digestate was applied.

Table 3. Analysis of variance testing significance of experimental factors with log-transformed cumulated N₂O fluxes as the response. a:b denotes an interaction between a and b. AT denotes application technique. The control was not included in the model.

Df	Su m	Sq	Mean	F value	Pr (>F)
AT	2	1.34501	0.67250	8.1658	0.001190 **
DMPP	1	2.20551	2.20551	26.7802	8.794e-06 ***
soil	1	0.77006	0.77006	9.3503	0.004189 **
AT : DMPP	2	0.05758	0,02879	0.3496	0.707338
AT : soil	2	0.46797	0.23399	2.8412	0.071501 .
DMPP : soil	1	0.01055	0.01055	0.1281	0.722480
AT : DMPP : soil	2	0.64080	0.32040	3.8904	0.029535 *
Residuals	36	2.96482	0.08236		

Significance codes: P < 0.001 '***' P < 0.01 '**' P < 0.05 '*' P < 0.1 '.'

Carbon dioxide and methane emissions

During the first 48 h after digestate application an increase in CO₂ emission was observed (data not shown). After the peak, CO₂ emissions declined to the level prior to digestate application. There were no significant differences in CO₂ emissions between the different treatments. Mean cumulated CO₂ fluxes were also not significantly different between the two soils or the treatments. All treatments exhibited a similar pattern of CH₄ flux with a first emission peak immediately after fertilization (data not shown). After this, fluxes soon declined to a level where no further CH₄ emission was detectable. Maximum CH₄ release was 12 h after fertilizer application.

The Gleysol I20 treatments with and without DMPP exhibited significantly higher (P < 0.001) CH₄ emission than any other treatment. All other treatments on the Gleysol were not significantly different.

In the Plaggic Anthrosol, treatments I15 and I20 exhibited significant differences from the control (P < 0.001), but TH+I5cm did not. There was no significant interaction between soil, application technique and DMPP.

Mineral N (NO₃⁻ and NH₄⁺)

After final sampling, NO₃⁻ contents of fertilized soil columns were between 140 and 218 kg NO₃-N ha⁻¹. The NH₄⁺ contents were between 0 and 54 kg NH₄-N ha⁻¹. In the soil cylinders not treated with DMPP, most of the NH₄⁺ had been converted to NO₃⁻, i.e. the level of NH₄⁺ in the soil was significantly (P < 0.05) lower than in DMPP treatments. This was observed in both soils.

Net nitrification was estimated as:

$$NN = N_2 - N_1$$

NN = net nitrification (NO_3^- -N kg ha^{-1})

$$N_1 = \text{NO}_3^- \text{-N}_{\text{start}} (\text{kg ha}^{-1})$$

$$N_2 = \text{NO}_3^- \text{-N}_{\text{end}} (\text{kg ha}^{-1})$$

Net nitrification showed significant ($P < 0.05$) differences between the control (Gleysol: 54 kg N ha^{-1} ; Plaggic Anthrosol: 58 kg N ha^{-1}) and the treatments (Gleysol: 118 kg N ha^{-1} I20/+DMPP; Plaggic Anthrosol: 194 kg N ha^{-1} I15/-DMPP) (Table 4). There were trends ($P < 0.1$) for differences between the application techniques and between treatments with and without DMPP.

Net mineralization was estimated as:

$$N_{\text{min}} = N_{\text{min}_2} - (N_{\text{min}_1} + N_{\text{fert}})$$

N_{min} = Net mineralization (NH_4^+ -N + NO_3^- -N kg ha^{-1})

$$N_{\text{min}_1} = \text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^- \text{_{start}} (\text{NH}_4^+ \text{-N} + \text{NO}_3^- \text{-N } \text{kg ha}^{-1})$$

$$N_{\text{min}_2} = \text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^- \text{_{end}} (\text{NH}_4^+ \text{-N} + \text{NO}_3^- \text{-N } \text{kg ha}^{-1})$$

$$N_{\text{fert}} = \text{fertilized } \text{NH}_4^+ \text{-N } (\text{NH}_4^+ \text{-N } \text{kg ha}^{-1})$$

$$(\text{Net mineralization} = \text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^- \text{_{end}} - (+ \text{NH}_4 \text{-N added}))$$

Net mineralization (Table 4) was significantly ($P < 0.05$) higher in the fertilized soil columns (Gleysol 52 kg N ha^{-1} TH+I5/+DMPP; Plaggic Anthrosol: 113 kg N ha^{-1} I15/-DMPP) than in the control (Gleysol: 31 kg N ha^{-1} ; Plaggic Anthrosol: 59 kg N ha^{-1}). DMPP treatments exhibited lower net mineralization than the treatments without DMPP. TH+I5cm/ \pm DMPP exhibited lower net mineralization than I15/ \pm DMPP or I20/ \pm DMPP (Tab. 4).

Both estimates of net N transformations exclude the N_2 loss by denitrification as well as the immobilization for NO_3^- -N. However, since changes in NO_3^- -N and NH_4^+ -N during the incubation were large, we consider these net nitrification values useful to interpret N dynamics.

Table 4. Mean net nitrification and net mineralization in two soils (Gleysol and Plaggic Anthrosol) after digestate fertilization, different small letters indicate significant differences ($P < 0.05$).

Soil	Treatment	Net nitrification (kg N ha ⁻¹)	Net mineralization (kg N ha ⁻¹)
Gleysol	Control	54 ^{ab}	31 ^{ab}
Gleysol	TH+15cm/-DMPP	174 ^{bc}	72 ^{bc}
Gleysol	I15/-DMPP	189 ^{bc}	94 ^{bc}
Gleysol	I20/-DMPP	165 ^{bc}	90 ^{bc}
Gleysol	TH+15cm/+DMPP	120 ^{ac}	52 ^{ac}
Gleysol	I15/+DMPP	132 ^{bc}	97 ^{bc}
Gleysol	I20/+DMPP	118 ^{ac}	79 ^{bc}
Plaggic Anthrosol	Control	59 ^a	-21 ^a
Plaggic Anthrosol	TH+15cm/-DMPP	178 ^c	103 ^{bc}
Plaggic Anthrosol	I15/-DMPP	194 ^{bc}	113 ^{bc}
Plaggic Anthrosol	I20/-DMPP	170 ^{bc}	90 ^{bc}
Plaggic Anthrosol	TH+15cm/+DMPP	123 ^{ac}	86 ^{bc}
Plaggic Anthrosol	I15/+DMPP	137 ^{bc}	110 ^{bc}
Plaggic Anthrosol	I20/+DMPP	122 ^{ac}	72 ^{bc}

The net mineralization shows that the mineral N content in the soil cylinders are increased during incubation due to mineralization of organic N. Only the control (- 21 kg N ha⁻¹) in the Plaggic Anthrosol shows losses in mineral N. There are no significant differences in net mineralization between the different application techniques.

Discussion

Nitrous oxide fluxes

Magnitude and dynamics

Good soil aeration prevents strong denitrification with associated high N₂O emissions from soils with high sand content (Müller & Clough 2013), which explains the lower N₂O emissions from the Plaggic Anthrosol compared to the Gleysol with higher moisture and clay content.

The N₂O emissions from the Gleysol and the Plaggic Anthrosol exhibit two or three N₂O peaks within the first 25 days after digestate application. In a laboratory and a field experiment with cattle slurry, Hatch et al. (2005) and Dittert et al. (2001) observed similar results. Dual pattern of N₂O peaks has been reported before (Köster et al. 2011), where the first peak could be explained with denitrification based on isotopomer values of emitted N₂O. It can be speculated that the first peak we observed can also be explained by microbial denitrification, because CO₂ fluxes were elevated in the first days after manure application, suggesting enhanced O₂ depletion by respiration. The second and third N₂O peaks are probably due to nitrification of digestate NH₄⁺-N.

A key factor affecting N₂O emissions is the soil water content (Müller & Clough 2013). In our experiment the H₂O contents (% grav.) were 19 % and 10 % in the Gleysol and the Plaggic Anthrosol, respectively, at the end of the experiment. This WFPS is relatively low and is clearly below the estimated ideal WFPS range for total N₂O fluxes (70 – 80 % WFPS) (Butterbach-Bahl et al. 2013) and even below the threshold for dominance of denitrification in total N₂O fluxes (approx. 60 % WFPS) (Davidson et al. 1991).

Moreover, the availability of soil organic C and O₂ are very important for total denitrification (Butterbach-Bahl et al. 2013). Denitrification may have been locally enhanced through labile organic C in the soil volume reached by the digestate (Flessa and Beese 1995; Müller and Clough 2013). The N₂O/N₂ ratio of denitrification is influenced by several factors, e.g. with an increasing effect by an increase in pH or NO₃⁻ concentration and an opposite effect by increasing availability of organic C (Müller and Clough 2013; Bakken et al. 2012). Consequently, the digestate may influence the N₂O/N₂ ratio in both directions due to the supply of labile organic C and production of high local NO₃⁻ concentration due to nitrification. Finally, synthesis of the N₂O reductase is generally delayed compared to enzymes of previous denitrification steps which is one of the reasons for high N₂O/N₂ ratios when denitrification events are induced (Bergstermann et al. 2011). Thus a high N₂O/N₂ ratio induced by pH and NO₃⁻ effects in combination with the onset of enhanced total denitrification probably caused the first N₂O peak. In this study soils were acidic (pH 5.8 and 5.0 of Plaggic Anthrosol and Gleysol, respectively). Hence, low soil pH probably inhibited N₂O reduction also in the control treatments which might explain their substantial N₂O fluxes despite the fact that low water contents were not very favorable for denitrification.

Application technique

The higher effect of DMPP on injection depth reducing emissions in the Gleysol can be explained by the fact that N₂O emissions from this soil were higher. Mechanical soil treatment favors N₂O emissions, in particular after fertilization (Chatskikh and Olesen 2007). This can be attributed to the break-down of aggregates, which increases organic matter turnover thereby creating anaerobic micro-sites in combination with a change in gas diffusivity. In this study, sandy soils were chosen where aggregation is typically poor. Differences in N₂O release resulting from different application techniques can be explained based on conditions in the injection furrow or in the soil-digestate mixing zone promoting denitrification. Easily degradable organic C increase microbial respiration by creating anoxic ‘hot spots’ in the injection slit (Flessa and Beese 2000) meanwhile the organic fraction of the digestate supplies abundant electron donors for denitrification. Together with the occurrence of coupled nitrification-denitrification (Wrage et al. 2001), i.e. denitrification of NO₃⁻ formed during nitrification of digestate NH₄⁺-N, this can lead to extreme N₂O production from both, nitrification and denitrification (Nielsen et al. 1998). Homogeneous mixing with a large soil volume (trailing hose + incorporation) as well as distinct contact zones between digestate and soil (injection) might both favor creation of anaerobic microsites due to O₂ consumption during respiration of labile organic C from digestate. Which of the two application techniques leads to highest N₂O fluxes may vary depending on the specific interaction of diffusivity, respiration and microbial availability of C and N. Higher N₂O fluxes after slit injection in loamy soil (Flessa and Beese 2000) were probably due to more intense but also localized O₂ depletion compared to incorporation. In our study, however, higher diffusivity of the sandy soils might be the reason why the application technique had no clear effect on N₂O fluxes. But we could

not decipher the combination of processes leading to observed N₂O fluxes because denitrification and its N₂O/N₂ ratio were not measured in our study (Bakken et al. 2012). Thus we can't rule out that there were differences in gross N₂O production which were masked by opposite trends in N₂O reduction.

Our hypothesis was that deeper injection increase direct GHG emissions compared to shallower ones. An injection of anhydrous ammonia in 30 cm show 21 % more N₂O emissions compared to an injection in 10 cm (Breitenbeck and Bremner 1986). We found a significant effect of the application technique with trends of highest fluxes in the treatment with 15 cm injection depth. The trend of higher N₂O fluxes in the injection treatments in comparison to trailing hose + incorporation is consistent with Flessa and Beese (2000) who found that N₂O emissions clearly depended on the application technique. Thus our data confirm that injection can enhance N₂O fluxes, but not a general increase in N₂O flux with deeper injections. But it must be noted that the application technique could only have a limited influence on N₂O emissions because the environmental parameters (WFPS and soil type) lead to relatively low N₂O emissions.

Overall DMPP effect

The nitrification inhibitor DMPP was chosen to reduce N₂O emission after digestate application. The effect of DMPP on N₂O emissions is significant (P < 0.001). The N₂O reduction potential is between 17 and 70 % (TH+15cm/+DMPP and I20/+DMPP). Among the tested variables, the nitrification inhibitor DMPP had the highest influence on N₂O emissions. In line with previous studies (Akiyama et al. 2010; Menendez et al. 2012) our results thus confirm our hypothesis of N₂O flux mitigation by amending digestates with DMPP.

In the first hours after fertilization there was no N₂O inhibition effect of DMPP. In contrast, the second emission peak on 10th day after fertilizer application was clearly reduced by DMPP. Beltran-Rendon et al. (2011) showed that the effect of DMPP on ammonium oxidizing bacteria began four days after DMPP application. This time lag might explain why we did not observe any DMPP effect during 4 to 6 days after fertilization

DMPP interactions with the application technique and soil type

Neither soil type nor the application technique exhibited a significant interaction with the effect of DMPP within the entire data-set. N₂O fluxes results from coupled nitrification-denitrification (Wrage et al. 2001) is inhibited by DMPP. This explains why the reduction of N₂O emissions by DMPP was different in the two soils, where the higher DMPP effect in the Gleysol must be attributed to its higher N₂O fluxes. Moreover, the missing interaction between DMPP and application technique is probably due to the limited impact from application technique on N₂O emissions. Overall, this illustrates that DMPP is most effective under conditions favoring N₂O fluxes from coupled nitrification-denitrification, e.g. when liquid organic fertilizer is injected to loamy soil which has been reported previously (Flessa and Beese 2000).

Soil type impact on the effectiveness of DMPP

The effect of nitrification inhibitors are influenced by soil type and texture. Pasda et al. (2001), Barth et al. (2008) and Wu et al. (2007) show in their studies with a sandy and a loamy soil that DMPP achieved the greatest effect on sandy soils. This effect can be explained by binding of DMPP on soil particles and organic components in soil. Hence, because both of our soils were high in sand content, pronounced DMPP effects are expected. However, a lowering of the

DMPP effect in the Gleysol due to its higher clay content could not be seen because its N₂O flux in absence of DMPP was higher, which favored the DMPP effect as discussed above.

Emission factors

Short time N₂O emission factor (*SE*) were calculated as $SE = 100 \% \cdot (F_{N_2O, \text{ fertilized}} - F_{N_2O, \text{ control}}) / \text{mineral N fertilizer}$. *SEs* tended to be higher for the Gleysol than for the Plaggic Anthrosol, but the differences were not significant. *SEs* of the DMPP treatments were lower than without DMPP treatment. Generally the *SEs* calculated for 51 days are lower than the IPCC tier-1 emission factor (*EF*) of 1.0 % (0.3 – 3,8 %) (IPCC 2006; IPCC 2011) (Table 5). However, it should be noted that IPCC *EFs* are based on field measurements over at least one full year, whereas our data are from a short-term lab study and our *SEs* can thus not be directly compared to IPCC-*EFs* without considering long term effects (see next section).

Table 5. Short time emission factors for the Gleysol and the Plaggic Anthrosol after digestate fertilization.

Soil	Treatment	Fertilizer	SE (%)	SD (%)
Gleysol	I15	+DMPP	0.07	0.05
Gleysol	I15	-DMPP	0.29	0.19
Gleysol	I20	+DMPP	0.08	0.05
Gleysol	I20	-DMPP	0.33	0.21
Gleysol	TH+I5cm	+DMPP	0.04	0.02
Gleysol	TH+I5cm	-DMPP	0.05	0.03
Plaggic Anthrosol	I15	+DMPP	0.08	0.05
Plaggic Anthrosol	I15	-DMPP	0.38	0.24
Plaggic Anthrosol	I20	+DMPP	0.06	0.04
Plaggic Anthrosol	I20	-DMPP	0.05	0.03
Plaggic Anthrosol	TH+I5cm	+DMPP	0.02	0.01
Plaggic Anthrosol	TH+I5cm	-DMPP	0.04	0.03

DMPP effects in previous field studies and reasons for smaller effects in our study

In a field trial Weiske et al. (2001) observed a N₂O reduction potential of 49 % by DMPP addition to the manure. Also, Liu et al. (2013) were able to demonstrate a significant N₂O reduction by the addition of DMPP to manure. Wolf et al. (2014) and Parkin and Hartfield (2008) show no reduced N₂O emissions in treatments with nitrification inhibitor in comparison to treatments not treated with nitrification inhibitors in annual field trials. But Pfab et al. (2012) and Liu et al. (2013) show that fertilization treatments with addition of the nitrification inhibitor DMPP show lower annual N₂O fluxes.

Lower water content in our study and thus relatively low N₂O from denitrification of NO₃⁻ from nitrified digestate might be the reason why we did not observe clearly reduced N₂O fluxes in all variants treated with DMPP. Moreover it should be noted that our short-term lab study can't be directly compared to field studies. It did not cover the full range of conditions in the field, i.e. no plants, constant moisture, constant temperature, no leaching, no solar radiation, but conditions were chosen to mimic the phase directly after maize fertilization and seeding where plants are still absent and average temperature 10 – 12 °C and moisture is often close to field capacity. In the field, these factors are subject to wide seasonal fluctuations and strongly affect

N₂O emissions (Liu et al., 2013; Sanz-Cobena et al. 2012; Pfab et al., 2012). Frost-thaw cycles in winter are responsible for a large part of annual emissions (Jungkunst et al. 2006), whereas fertilization with addition of nitrification inhibitors is done in spring. The effects of nitrification inhibitors lasts for 6 – 20 weeks dependent on soil temperature (Pfab et al. 2012). After harvest soil mineralizable N in soil can be higher due to nitrification inhibitors, because of higher N plant uptake and thus more N is in crop residues (Pfab et al. 2012). This can favor mineralization in winter.

All together, these results illustrate that it is still unknown if and under which conditions nitrification inhibitors reduce N₂O emissions only for short time after digestate application and what might lead to positive mitigation effect for a longer period.

Carbon dioxide and methane fluxes

The initial sharp CO₂ peak present in all treatments can be explained by soil disturbance with an initial enhancement of organic matter mineralization due to the disturbance. This could have induced denitrification irrespective of fertilizer effects and thus explain N₂O fluxes in the control.

Dendooven et al (1998) reported no significant differences in CO₂ emissions between injection and surface manure applications which is similar to our findings.

In accordance to Chadwick and Pain (1997) it can be assumed that most of the CH₄ emitted derived from the manure itself. Larger injection depths result in less oxygen supply which is in accordance with the slightly higher CH₄ emissions observed in our study after deeper injection.

Inhibition of nitrification by DMPP

Analyses of mineral N (NH₄⁺ and NO₃⁻) after the completion of the experiment indicate that the addition of DMPP delayed the conversion of NH₄⁺ to NO₃⁻ as expected. Treatments with DMPP had significantly ($P < 0.001$) higher NH₄⁺ concentrations than the treatments without DMPP with more NH₄⁺ remaining in the soil. In the treatments without DMPP, most of the NH₄⁺ was converted into NO₃⁻. These findings are independent of application technique and soil. They confirm the potential lowering of N₂O fluxes due to delayed nitrification (Zerulla et al. 2001) and thus explain the observed N₂O mitigation in our DMPP treatments.

Zerulla et al. (2001), Yu et al. (2007) and Pfab et al. (2012) confirm this delayed nitrification in both field and laboratory experiments. Wu et al. (2007) show that the effect of DMPP is soil specific. In this study no significant soil influences on net nitrification N can be detected. However, the two soils tested here were relatively similar in their properties.

As discussed above, we assume that some of the emitted N₂O originated from nitrification. The question arises if a substantial contribution from nitrification could be explained in view of our estimates of net nitrification. Assuming that all N₂O was from nitrification, we can calculate a maximum N₂O yield of nitrification from the ratio of total N₂O flux / net nitrification, giving a range of 0.5 - 3.8 %. This is in range of N₂O yields from nitrification determined in different studies (0.04 - 0.45 %, Well et al. 2008; Grant 1995 and Granli and Bockman 1994) which thus shows that a substantial contribution from nitrification to the N₂O flux is not in contradiction to our observed rates of net nitrification

Conclusions

For the first time, the effect of DMPP on N₂O emissions after digestate application with different injection depths and trailing hose + incorporation was tested. In the period immediately after fertilization (day 5 – 51) DMPP significantly ($P < 0.001$) reduced N₂O emissions by up to 86 % compared to treatments without DMPP regardless of injection depth. Hence, the results of this incubation study indicate that use of the nitrification inhibitor can be expected to mitigate short-term N₂O emissions from digestate application independent of application technique. However, although the application technique had a significant ($P < 0.01$) influence on N₂O emissions highest fluxes were not observed from treatments with deepest injection. Still, the results confirm that higher N₂O fluxes can be expected after injection than after trailing hose application and incorporation.

Since our study was conducted with two sandy soils with relatively low denitrification potential during a short period, transferability to other soils should be tested in a next step including further soils as well as year-round field measurements.

Acknowledgements:

We thank Thomas Kruthoff for building special tools and equipment for our study, Dominique Olbrich for technical assistance and Kerstin Gilke and Andrea Oehns-Rittgerodt for gas analyses.

Literature

- Akiyama H, Yan X, Yagi K. 2010. Evaluation of effectiveness of enhanced-efficiency fertilizers as mitigation options for N₂O and NO emissions from agricultural soils: meta-analysis. *Glob Change Biol.* 16 (6):1837-1846.
- Bakken LR, Bergaust L, Liu B, Frostegård Å. 2012. Regulation of denitrification at the cellular level: a clue to the understanding of N₂O emissions from soils. *Philos T Roy Soc B.* 367(1593):1226-1234.
- Barth G, von Tucher S, Schmidhalter U. 2008. Effectiveness of 3,4-Dimethylpyrazole Phosphate as Nitrification Inhibitor in soil as influenced by inhibitor concentration, application form, and soil matric potential. *Pedosphere.* 18(3):378-385.
- Beltran-Rendon D, Rico-Fragozo K, Farfan-Caceres L, Restrepo-Diaz H, Hoyos-Carvajal L. 2011. The effect of nitrification inhibitor 3, 4-dimethylpyrazole phosphate (DMPP) on nitrifying organism populations under in vitro conditions. *Agr Sci. Sciences,* 2(03):198.
- Bergstermann A, Cárdenas L, Bol R, Gilliam L, Goulding K, Meijide A, Scholefield D, Vallejo A, Well R. 2011. Effect of antecedent soil moisture conditions on emissions and isotopologue distribution of N₂O during denitrification. *Soil Biol Biochem.* 43(2):240-250.
- Bouwman AF. 1996. Direct emission of nitrous oxide from agricultural soils. *Nutr Cycl Agroecosys.* 46(1):53-70.
- Breitenbeck GA, Bremner JM. 1986.: Effects of rate and depth of fertilizer application on emission of nitrous oxide from soil fertilized with anhydrous ammonia. *Biol Fert Soils.* 2(4):201-204.
- Butterbach-Bahl K, Baggs E M, Dannenmann M, Kiese R, Zechmeister-Boltenstern S 2013. Nitrous oxide emissions from soils: how well do we understand the processes and their controls?. *Philos T R Soc B.* 368(1621):20130122.

- Chadwick DR, Pain BF. 1997. Methane fluxes following slurry applications to grassland soils: Laboratory experiments. *Agr Ecosyst Environ.* 63(1):51-60.
- Chatskikh D, Olesen JE. 2007. Soil tillage enhanced CO₂ and N₂O emissions from loamy sand soil under spring barley. *Soil Till Res.* 97(1):5-18.
- Clemens J, Vandre R, Kaupenjohann M, Goldbach H. 1997. Ammonia and nitrous oxide emissions after landspreading of slurry as influenced by application technique and dry matter-reduction. II. Short term nitrous oxide emissions. *J Plant Nutr Soil Sc.* 160(4):491-496.
- Cole CV, Duxbury J, Freney J, Heinemeyer O, Minami, K, Mosier A, Paustian K, Rosenberg N, Sampson N, Sauerbeck D, Zhao Q. 1997. Global estimates of potential mitigation of greenhouse gas emissions by agriculture. *Nutr Cycl Agroecosys.* 49(1-3):221-228.
- Davidson EA, Rogers JE, Whitman WB. 1991. Microbial production and consumption of greenhouse gases: methane, nitrogen oxides, and halomethanes. Washington D.C. (USA). JE. Rogers, WB Whitman. Fluxes of nitrous oxide and nitric oxide from terrestrial ecosystems. p. 219-235.
- Dendooven L, Bonhomme E, Merckx R, Vlassak K. 1998. Injection of pig slurry and its effects on dynamics of nitrogen and carbon in a loamy soil under laboratory conditions. *Biol Fertil Soils.* 27(1):5-8.
- Dittert K, Bol R, King R, Chadwick D, Hatch D. 2001. Use of a novel nitrification inhibitor to reduce nitrous oxide emission from 15N-labelled dairy slurry injected into soil. *Rapid Commun Mass Sp.* 15(15):1291-1296.
- Erisman JW, Galloway J, Seitzinger S, Bleeker A, Butterbach-Bahl K. 2011. Reactive nitrogen in the environment and its effect on climate change. *Curr Opin Environ Sustainability.* 3(5):281-295.
- Flessa H, Beese F. 2000. Laboratory Estimates of Trace Gas Emissions following Surface Application and injection of Cattle Slurry. *J Environ Qual.* 29(1):262-268.
- Flessa H, Beese F. 1995. Effects of sugarbeet residues on soil redox potential and nitrous oxide emission. *Soil Sci Soc Am J.* 59(4):1044-1051.
- Freney JR. 1997. Strategies to reduce gaseous emissions of nitrogen from irrigated agriculture. *Nutr Cycling Agroecosyst.* 48(1-2):155-160.
- Granli T, Boeckman OC. 1994. Nitrous oxide from agriculture. *Norweg J Agr Sci.*
- Grant RF. 1995. Mathematical modelling of nitrous oxide evolution during nitrification. *Soil Biol Biochem.* 27(9):1117-1125.
- Groot JC, Van Der Ploeg JD, Verhoeven FP, Lantinga EA. 2007. Interpretation of results from on-farm experiments: manure-nitrogen recovery on grassland as affected by manure quality and application technique. 1. An agronomic analysis. *NJAS- NJAS-Wagen J Life Sc.* 54(3): 235-254.
- Hantschel R, Flessa H, Beese F. 1994: An automated microcosm system for studying soil ecological processes. *Soil Sci Soc Am J.* 58(2):401-404.
- Hatch D, Trindadde H, Cardenas L, Carneiro J, Hawkins J, Scholefield D, Chadwick D. 2005. Laboratory study to the effect of two nitrification inhibitors on greenhouse gas emissions from a slurry-treated arable soil: impact of diurnal temperature cycle. *Biol Fertil Soils.* 41(4):225-232.
- Huijsmans JFM, Hol JMG, Vermeulen GD. 2003. Effect of application method, manure characteristics, weather and field conditions on ammonia volatilization from manure applied to arable land. *Atmos Environ.*, 37(26):3669-3680.
- IPCC. 2011. IPCC Expert Meeting on HWP, Wetlands and Soil N₂O. [Geneva (Switzerland)]. Eds. Eggleston HS, Srivastava N, Tanabe K, Baasansuren J, Fukuda M. Meeting Report

- of the IPCC Expert Meeting on HWP, Wetlands and Soil N₂O, Geneva, Switzerland, 19-21 October, 2010, Pub. IGES, Japan 2011.
- IPCC. 2007. Climate Change Synthesis Report [Internet]. c2007. [Geneva (Switzerland)]: IPCC; [Cited 08.10.2013]. Available from: http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr.pdf.
- IPCC 2006. IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. 1st ed. Vol. 4. [Geneva (Switzerland)]: Agriculture, Forestry and Other Land Use.
- Jungkunst HF, Freibauer A, Neufeldt H, Bareth G. 2006. Nitrous oxide emissions from agricultural land use in Germany—a synthesis of available annual field data. *J Plant Nutr Soil Sci.* 169(3):341-351.
- Jarvis SC, Hatch DJ, Pain BF, Klarenbeek JV. 1994. Denitrification and the evolution of nitrous oxide after the application of cattle slurry to a peat soil. *Plant Soil.* 166(2): 231-241.
- Kissel DE, Brewer HL, Arkin GF. 1977. Design and test of a field sampler for ammonia volatilization. *Soil Sci Soc Am J.* 41 (6):1133- 1138.
- Köster JR, Cardenas L, Senbayram M, Bol R, Well R, Butler R Mühling KH, Dittert K. 2011. Rapid shift from denitrification to nitrification in soil after biogas residue application as indicated by nitrous oxide isotopomers. *Soil Biol Biochem.* 43(8):1671-1677.
- Küstermann B, Munch JC, Hülsbergen KJ. 2013. Effects of soil tillage and fertilization on resource efficiency and greenhouse gas emissions in a long-term field experiment in Southern Germany. *Eur J Agron.* 49:61-73.
- Liu C, Wang K, Zheng X. 2013. Effects of nitrification inhibitors (DCD and DMPP) on nitrous oxide emission, crop yield and nitrogen uptake in a wheat-maize cropping system. *Biogeosci.* 10(4):2427-2437.
- Lofffield N, Flessa H, Augustin J, Beese F. 1997. Automated Gas Chromatographic System for rapid analysis of the atmospheric trace gases methane, carbon dioxide, and nitrous oxide. *J Environ Qual.* Vol. 26(2):560-564.
- Menendez S, Barrena I, Setien I, Gonzalez-Murua C, Estavillo JM. 2012. Efficiency of nitrification inhibitor DMPP to reduce nitrous oxide emissions under different temperature and moisture conditions. *Soil Biol Biochem.* 53:82-89.
- Mooleki SP, Schoenau JJ, Hultgreen G, Wen G, Charles JL. 2002. Effect of rate, frequency and method of liquid swine manure application on soil nitrogen availability, croppperformance and N use efficiency in east-central Saskatchewan. *Can J Soil Sci.* 82 (4):457-467.
- Mühr B. Climadata Osnabrück [Internet]. c2014. Karlsruhe (Germany): [cited 2014 Jun 14]. Available from <http://www.klimadiagramme.de/Deutschland/osnabrueck2.html>.
- Müller C, Clough TJ. 2013. Advances in understanding nitrogen flows and transformations: gaps and research pathways. *J Agric Sci.* 152(S1):34-44.
- Nielsen TH, Revsbech NP. 1998. Nitrification, denitrification, and N-liberation associated with two types of organic hot-spots in soil. *Soil Biol. Biochem.* 30(5):611-619.
- Nyord T, Sogaard HAT, Hansen MN, Jensen LS. 2008. Injection methods to reduce ammonia emission from volatile liquid fertilisers applied to growing crops. *Biosystems Eng.* 100(2):235-244.
- Panchras H, Yusop MK. 1988 Effect of air-flow rates on laboratory measurement of NH₃ volatilization. *Pertanika.* 11(2):232-325.
- Parkin TB, Hatfield JL. 2010. Influence of nitrapyrin on N₂O losses from soil receiving fall-applied anhydrous ammonia. *Agric Ecosyst Environ.* 136(1):81-86.

- Pasda G, Hähndel R, Zerulla W. 2001: Effect of fertilizers with the new nitrification inhibitor DMPP (3,4-dimethylpyrazole phosphate) on yield and quality of agricultural and horticultural crops. *Biol Fertil Soils*. 34(2):85-97.
- Perälä P, Kapuinen P, Esala M, Tyynelä S, Regina K. 2006. Influence of slurry and mineral fertiliser application techniques on N₂O and CH₄ from barley field in southern Finland. *Agric Ecosyst Environ*. 117(1):71-78.
- Pfab H, Palmer I, Buegger F, Fiedler S, Müller T, Ruser R. 2012 Influence of a nitrification inhibitor and of placed N-fertilization on N₂O fluxes from a vegetable cropped loamy sand. *Agric Ecosyst Environ*. 150:91-101.
- R Core Team. R: A language and environment for statistical computing [Internet]. 2014. Vienna (Austria): R Foundation for Statistical Computing;[cited 2014 May 23]. Available from <http://www.R-project.org/>
- Richardson D, Felgate H, Watmough N, Thomson A, Baggs E. 2009 Mitigating release of the potent greenhouse gas N₂O from the nitrogen cycle – could enzymic regulation hold the key? *Trends Biotechnol*. 27(7):388-396.
- Ruser, R., Flessa, H., Russow, R., Schmidt, G., Buegger, F., & Munch, J. C. (2006). Emission of N₂O, N₂ and CO₂ from soil fertilized with nitrate: effect of compaction, soil moisture and rewetting. *Soil Biol Biochem*. 38(2):263-274.
- Sanz-Cobena A, Sanchez-Martin L, Garcia-Torres L, Vallejo A. 2012. Gaseous emissions of N₂O and NO and NO₃-leaching from urea applied with urease and nitrification inhibitors to a maize (*Zea mays*) crop. *Agric Ecosyst Environ*. 149:64-73.
- Skiba U, Smith KA, Fowler D. 1993 Nitrification and denitrification as sources of nitric oxide and nitrous oxide in a sandy loam soil. *Soil Biol Biochem* 25(11):1527-1536.
- Thomsen IK, Pedersen AR, Nyord T, Petersen SO. 2010 Effects of slurry pre-treatment and application technique on short-term N₂O emissions as determined by new non linear approach. *Agric Ecosyst Environ*. 136(3):227-235.
- VDLUFÄ -Association of German agricultural research and investigation institution. 2002. Analysis of soils. 3rd part delivery. Darmstadt (Germany): VDLUFÄ Verlag. Methode A 6.1.4.1, ribbon 1, Determination of mineral nitrogen (nitrate and ammonium) in soil profiles (Nmin laboratory method) (Original in German).
- Velthof GL, Mosquera J. 2011. The impact of slurry application technique on nitrous oxide emissions from agricultural soils. *Agric Ecosyst Environ*. 140(1):298-308.
- Vitousek PM, Aber, JD, Howarth RW, Likens GE, Matson PA, Schindler DW, Schlesinger WH, Tilman GD. 1997. Human alterations of the global nitrogen cycle: sources and consequences. *Ecol Appl*. 7(3):737-750.
- Webb J, Sorensen P, Velthof GL, Amon B, Pinto M, Rodhe L, Reid JE. 2013. An Assessment of the Variation of Manure Nitrogen. Efficiency Throughout Europe and an Appraisal of Means to Increase Manure N Efficiency. *Adv Agron* 119:371-442.
- Webb J, Pain B, Bittman S, Morgan J. 2010. The impacts of manure application methods on emissions of ammonia, nitrous oxide and on crop response -A review. *Agric Ecosyst Environ*. 137(1):39-46.
- Weiske A, Benckiser G, Herbert T, Ottow JCG. 2001. Influence of the nitrification inhibitor 3,4-dimethylpyrazole phosphate (DMPP) in comparison do dicyandiamide (DCD) on nitrous oxide emissions, carbon dioxide fluxes and methane oxidation during 3 years of repeated application in field experiments. *Biol Fertil Soils*. 34(2):109-117.
- Well R, Butterbach-Bahl K 2010. Nitrous oxide and climate change. London (GB): Earthscan Publications, Smith Keith publisher.. Indirect emissions of N₂O from N deposition and leaching of agricultural N. p.162-189.

- Well R, Flessa H, Xing L, Xiaotang J, Romheld V. 2008. Isotopologue ratios of N₂O emitted from microcosms with NH₄⁺ fertilized arable soils under conditions favoring nitrification. *Soil Biol Biochem.* 40(9):2416-2426.
- Well R, Kurganova I, Lopes de Gerenyu V, Flessa, H. 2006. Isotopomer signatures of soil emitted N₂O under different moisture conditions - a microcosm study with arable loess soil. *Soil Biol Biochem.*, 38(9):2923-2933.
- Wiesler F. 1997. Agronomical and physiological aspects of ammonium and nitrate nutrition of plants. *J Plant Nutr Soil Sci.*, 160(2):227-238.
- Wolf U, Fuß R, Höppner F, Flessa H. 2014. Contribution of N₂O and NH₃ to total greenhouse gas emission from fertilization: results from a sandy soil fertilized with nitrate and biogas digestate with and without nitrification inhibitor. *Nutr Cycling Agroecosyst.* 100(1):1-14.
- Wrage N, Velthof GL, Van Beusichem ML, Oenema O. 2001. Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide. *Soil Biol Biochem.* 33(12):1723-1732.
- Wu SF, Wu L H, Shi QW, Wang ZQ, Chen X Y, Li YS. 2007. Effects of a new nitrification inhibitor 3, 4-dimethylpyrazole phosphate (DMPP) on nitrate and potassium leaching in two soils. *J Environ Sci.* 19(7):841-847.
- Yu QG, Chen YX, Ye Z, Tian GM, Zhang ZJ. 2007. Influence of DMPP (3,4-dimethyl pyrazole phosphate) on nitrogen transformation and leaching in multi-layer soil columns. *Chemosphere.* 69(5):825-831.
- Zerulla W, Barth T, Dressel J, Erhardt K, Horchler von Locquenghien KH, Pasda G, Räder M, Wissemeyer AH. 2001. 3,4-Dimethylpyrazole phosphate (DMPP) – a new nitrification inhibitor for agriculture and horticulture, *Biol Fertil Soils.* 34(2):79-84.

3.3 Phosphate fertilizer value of heat treated sewage sludge ash

SEVERIN, M., BREUER, J., REX, M., STEMANN, J., ADAM, C., VAN DEN WEGHE, H. UND KÜCKE, M. (2014): Phosphate fertiliser value of heat treated sewage sludge ash, *Plant Soil and Environment*, Vol. 60, No. 12: 555- 561

3.4 Phosphatlöslichkeiten und Phosphatdüngewirkung von Stoffen aus der Klärschlammaufbereitung - Betrachtung unterschiedlicher Aufbereitungsverfahren

SEVERIN, M., AHL, C., KÜCKE, M., VAN DEN WEGHE, H. UND GREEF, J. M. (2013): Phosphatlöslichkeiten und Phosphatdüngewirkung von Stoffen aus der Klärschlammaufbereitung - Betrachtung unterschiedlicher Verfahren, in *Landbauforschung Applied Agricultural and Forestry Research*, Vol. 63 No. 3, p. 235-244

4 Einfluss der Wirtschaftsdüngerapplikation auf Stickstoffverluste (NH₃, N₂O, und NO₃) und Erträge im Feldversuch

Ein weiterer Teil der Untersuchungen wurde in einem Feldversuch durchgeführt. Von dem Feldversuchsstandort wurde aus der Ackerkrume der Versuchsboden für einen Teil der Mikrokosmenversuche gewonnen. In diesem Kapitel werden die Versuchsdurchführung und die Versuchsergebnisse beschrieben. Die Diskussion der Ergebnisse erfolgt in Kapitel 5.1.2.2 und 5.1.5.

In dem Feldversuch wurde untersucht, wie sich eine Injektion von Gülle (mit und ohne dem Nitrifikationsinhibitor Entec® (flüssig)) und Gärrest in 15 cm Tiefe gegenüber einer Schleppschlauchausbringung von Gülle und Gärrest auf die N_{min}-Gehalte (NH₄-N und NO₃-N), die Emissionsfreisetzung (NH₃, N₂O, CO₂ und CH₄), die Erträge und die Erntequalität von Silomais auswirkt.

In einer weiteren Variante wurde ein Unterfußinjektor (Premaister - Kotte Landtechnik) so modifiziert, dass eine Gülleausbringung in zwei Arbeitstiefen (10 und 20 cm) vertikal übereinander möglich war. Die Anlage von zwei übereinander liegenden Gülledepots sollte dazu beitragen, die Maispflanze über einen langen Zeitraum (von der Blattbildung bis zur Blüte) gleichmäßig mit Nährstoffen zu versorgen.

4.1 Material und Methoden

In Kooperation mit der Firma Kotte Landtechnik (Kotte Landtechnik, Malgarterstraße 36, D-49597 Rieste) wurde unter praxisüblichen Bedingungen ein Feldversuch mit Silomais im niedersächsischen Rieste (52,48°; 7,98°) angelegt. Der Bodentyp wurde als Plaggenesch der von Podsol unterlagert war angesprochen [Bodentextur: 83 % Sand, 8 % Schluff, 6 % Ton; Nährstoffgehalte: NH₄-N unterhalb der Bestimmungsgrenze (0 - 30 cm), NO₃-N 18 kg/ha (0 - 30 cm), N_{total} 0,14 %, organische Substanz 3,7 %, C/N 15, pH 4,9, 12 mg P^{100 g Boden} (P-CAL), 16 mg K^{100 g Boden} (K-CAL)].

Zur Versuchsanlage wurden Parzellen mit einer Größe von 30 x 3 m (3 m Arbeitsbreite) angelegt. Die Versuchsanlage erfolgte in randomisierten Blöcken in Vierfacher Wiederholung. Es wurden in jeder Variante mit Ausnahme der Kontrolle 135 kg Stickstoff bzw. ca. 30 m³ Gülle (3,3 % TM, 14,6 % N_{total} in TM, 9,2 % NH₄-N in TM) oder Gärrest (7,5 % TM, 5,9 % N_{total} in TM, 2,1 % NH₄-N in TM) ausgebracht. Bei der Kontrolle wurden keine Düngung und Bodenbearbeitung vorgenommen.

Insgesamt wurden sieben Versuchsvarianten angelegt (Tab. 8).

Tabelle 8: Versuchsvarianten im Überblick

Bezeichnung	Abkürzung
Injektion 15 cm Gärrest	I15-GA
Injektion 15 cm Gülle	I15-GU
Injektion 15 cm Gülle DMPP	I15-GU DMPP
Injektion 10 + 20 cm, 2 Bänder übereinander	I10+20
Kontrolle ohne Düngung	Kontrolle
Schleppschlauch + Einarbeitung Gärrest	S+E GA
Schleppschlauch + Einarbeitung Gülle	S+E GU

Bei den Injektionsvarianten wurden Gülle bzw. Gärrest mit einem Unterfußinjektor (Premaister, Kotte Landtechnik) in 15 cm Tiefe in den Boden injiziert. Bei den Varianten Schleppschlauch + Einarbeitung wurden Gülle bzw. Gärrest mit dem Schleppschlauch ausgebracht. Die Einarbeitung erfolgte direkt nach der Ausbringung mit einem Grubber (20 cm Bodentiefe). In einer weiteren Variante wurde Gülle vor der Injektion mit 6 l Entec® (flüssig) (Wirkstoff DMPP, EuroChem Agro, Reichskanzler-Müller-Straße 23, D-68165 Mannheim) vermischt und mit dem Premaister in 15 cm Tiefe injiziert.

Bei der Variante „Injektion 10 + 20 cm“ wurde ein „Kotte Premaister“ modifiziert, sodass zeitgleich zwei Güllerbänder vertikal übereinander in 10 und 20 cm abgelegt werden konnten (Abb. 12 und 13).



Abbildung 12: Kotte Premaister modifiziert mit zwei Ablagetiefen in 10 und 20 cm (eigene Aufnahme)

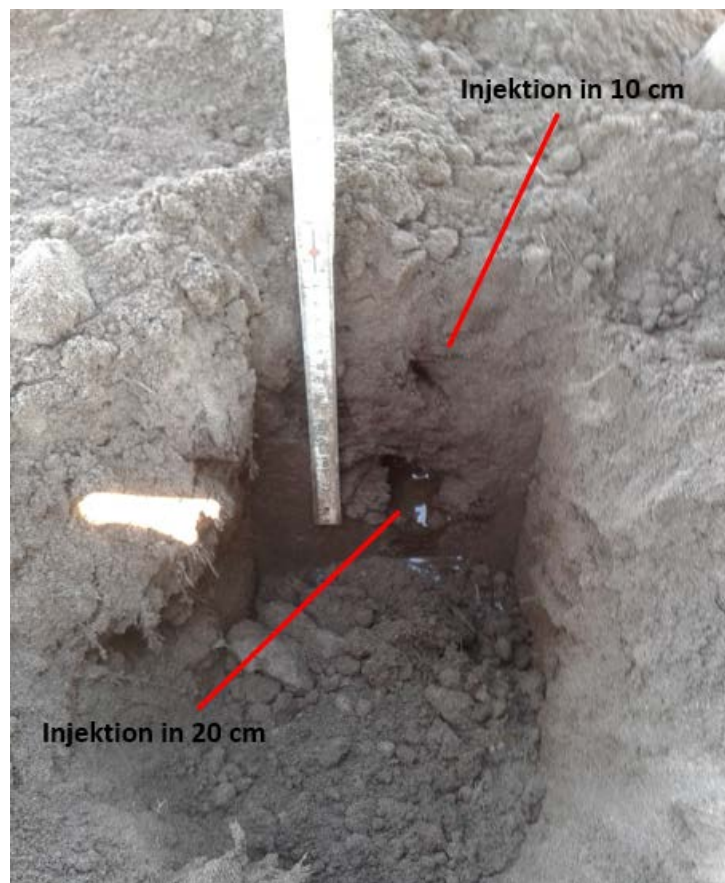


Abbildung 13: Güllebänder des modifizierten Kotte Premaister in 10 und 20 cm (eigene Aufnahme)

Die Gülleausbringung wurde am 16.04.2014 durchgeführt, 7 Tage später erfolgte die Maisaussaat (Sorte Aventura, 10 Körner m²). Die Reihenweite bei der Aussaat betrug 75 cm. Bei der Versuchsanlage wurde auf die Gabe von mineralischen Düngemitteln verzichtet, weil die Pflanzenernährung vollständig aus dem Bodenvorrat sowie aus Gülle und Gärrest sichergestellt werden sollte.

4.1.1 Bodenuntersuchungen

Die Bodenbeprobungen wurden immer auf dem ersten Drittel einer Versuchsparzelle durchgeführt. Sowohl die Proben für die Grundnährstoffe (P, K und Mg) und den pH-Wert als auch die N_{min}-Proben wurden in einer Tiefe von 0 - 30 cm entnommen. Die Probenahme wurde nach dem Zick-Zack-Schema durchgeführt (MINISTERIUM FÜR LÄNDLICHE ENTWICKLUNG, UMWELT UND VERBRAUCHERSCHUTZ DES LANDES BRANDENBURG 2009). Es wurden auf jeder Parzelle fünf Einzelproben zu einer Mischprobe für die Analytik vereinigt. Die Bodenproben wurden nach *VDLUFA* (2002 und 1997) und *DIN ISO 13878* (1998) untersucht.

4.1.2 NH₃-Messung

Die NH₃-Messung erfolgte nach der Dräger Tube Methode, die von *PACHOLSKI* (2003) ausführlich beschrieben wird. Die Messeinheit setzt sich aus vier Messbechern (jeweils 250 cm³ Volumen), einem Probenahmegestell und einem Messgerät (Dräger X-Act 5000) zusammen (Abb. 14).

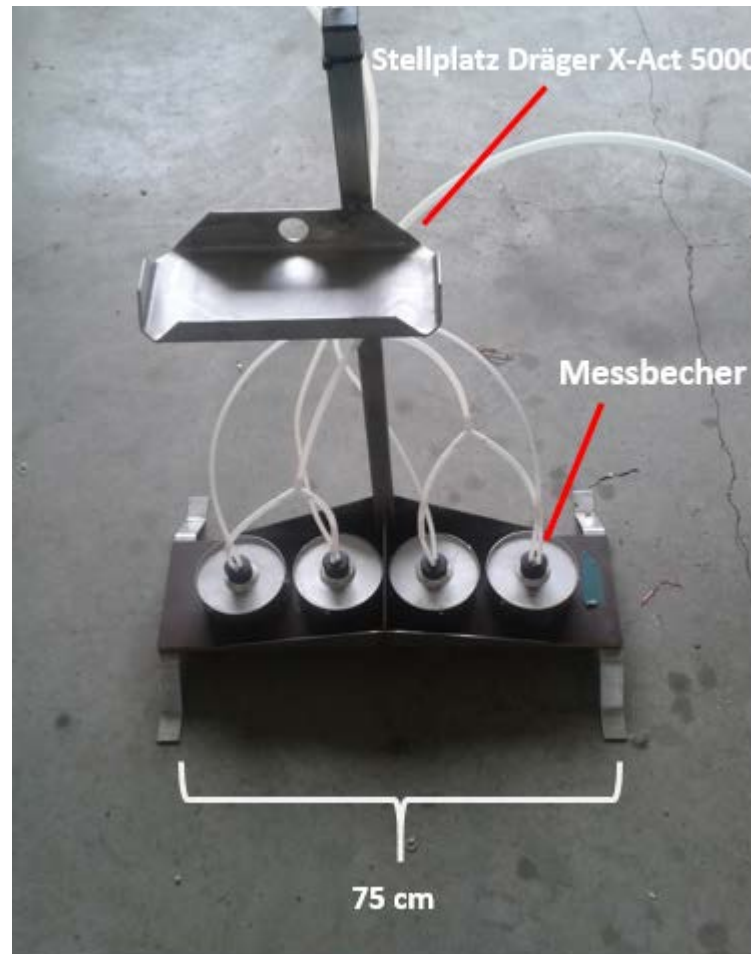


Abbildung 14: Dräger Tube Messeinheit modifiziert für Maisreihenversuche (eigene Aufnahme)

Zur Beprobung wurde die Messapparatur mit einem der äußeren Messbecher quer auf die Mitte einer Maisreihe gesetzt. Die Probenahme erfolgte gleichzeitig auf und zwischen der Maisreihe. Die Messbecher mit einem Abstand von 18,75 cm zueinander wurden zur Messung 2 cm in den Boden gedrückt. Damit wurden Undichtigkeiten des Messsystems minimiert. Mit einem Dräger X-Act 5000 (Drägerwerk, Lübeck, Deutschland) wurde die in den Messbechern befindliche Luft zur Analyse durch ein Drägerröhrchen gesaugt. Hierbei wurden die Messbecher und die Luftschläuche vor der Beprobung einmal mit Luft gespült. Dadurch wurden NH_4 -Verschleppungen vermieden und das in den Messbechern und Schläuchen befindliche Totvolumen wurde abgesaugt. Für die Beprobung wurden Drägerröhrchen im Messbereich von 0,35 - 3,0, 2,0 - 30 und 5,0 - 100 ppm NH_3 eingesetzt.

In den ersten vier Stunden nach der Substratapplikation wurde in einstündigen Intervallen beprobt. Im Zeitraum 4 - 24 Stunden nach der Ausbringung wurde die

Beprobung in vierstündigen Intervallen wiederholt. Danach wurde die Beprobungszeit bis 36 Stunden nach der Applikation auf sechsstündige Beprobungsintervalle ausgedehnt.

4.1.3 N₂O-Messung

Die N₂O-, CO₂- und CH₄-Probenahme erfolgte mit Hauben (Höhe x Länge x Breite: 51,5 x 78 x 78 cm), die für die Probenahme auf einen Rahmen gesetzt und nach jeder Beprobung von der Probenahme­fläche entfernt wurden (closed chamber Methode) (zitiert in LEICK 2003 und SMITH ET AL. 1995). Über einen definierten Zeitraum (0, 20, 40 und 60 min nach Haubenschluss) wurden Gasproben aus der Haube gesammelt. Zur Probenahme wurden Glasvials (20 ml) genutzt, die über eine elektrische Pumpvorrichtung mit Luft aus der Messhaube gefüllt wurden. Die gewonnenen Proben wurden mit einem Gaschromatographen (GC 2014, Shimadzu, Duisburg, Deutschland) auf ihren N₂O-, CO₂- und CH₄-Gehalt analysiert. Weitere Angaben zur Probenanalytik sind den begutachteten Publikationen zu entnehmen. Die Probenahme erfolgte über einen Zeitraum von 68 Tagen, wobei in den ersten 14 Tagen täglich beprobt wurde. Danach wurde die Probenahme in länger werdenden Intervallen durchgeführt (Tab. 9).

Tabelle 9: Zeitpunkte der N₂O-Probenahme

Nr.	Datum
1	17.04.2014
2	18.04.2014
3	19.04.2014
4	20.04.2014
5	21.04.2014
6	22.04.2014
7	23.04.2014
8	24.04.2014
9	25.04.2014
10	26.04.2014
11	27.04.2014
12	28.04.2014
13	29.04.2014
14	30.04.2014
15	05.05.2014
16	08.05.2014
17	13.05.2014
18	15.05.2014
19	20.05.2014
20	22.05.2014
21	27.05.2014
22	03.06.2014
23	11.06.2014
24	17.06.2014
25	25.06.2014

Die Probenahme erfolgte täglich zur selben Uhrzeit.

4.1.4 Erträge und Erntequalität

Die Ernte der Versuchspartzen wurde mit einem Feldversuchshäcksler durchgeführt, der für Parzellenversuche ausgelegt war. Mit dieser Maschine wurden von jeder Parzelle zwei Maisreihen auf den ersten 10 m der 30 m langen Versuchspartzelle gehäckselt.

Zur Beurteilung der Maisqualität wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

- Trockensubstanz (VDLUFA 1976).
- Rohprotein, NIR-Verfahren (VDLUFA 2004).

- Rohfaser (NIR-Verfahren) (VDLUFA 2004).
- Stärke (NIR Verfahren) (VDLUFA 2004).
- Rohasche (NIR-Verfahren) (VDLUFA 2004).
- Rohfett (NIR-Verfahren) (VDLUFA 2004).
- Die Berechnung der NEL (Netto-Energie-Lacatation) erfolgte nach *DLG* (2013).

4.2 Ergebnisse

Während der gesamten Versuchslaufzeit wurden zwei Niederschlagsereignisse mit mehr als 20 mm Niederschlag pro Tag registriert (Abb. 15).

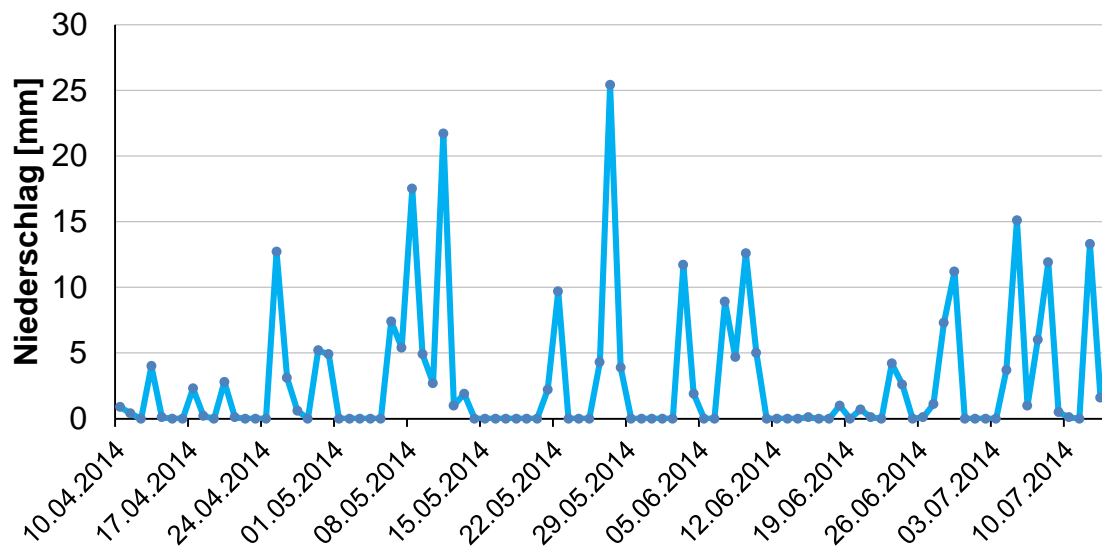


Abbildung 15: Niederschlag im Tagesdurchschnitt (mm) am Standort Rieste

Die durchschnittlichen Tagestemperaturen stiegen im Versuchszeitraum kontinuierlich an (Abb. 16).

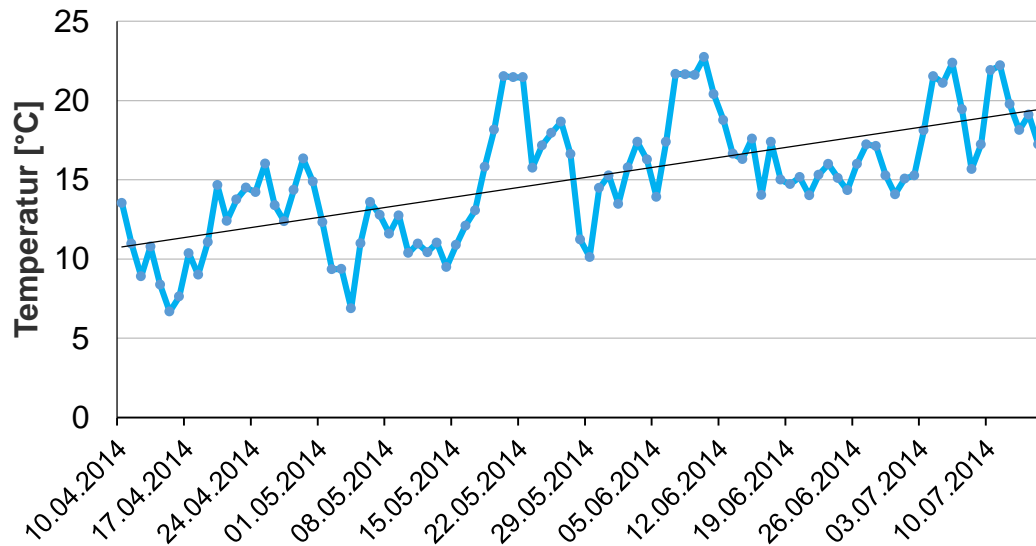


Abbildung 16: Temperatur im Tagesdurchschnitt (°C) am Standort Rieste

4.2.1 Bodenuntersuchungen

Die N_{\min} -Gehalte wurden vor Versuchsbeginn (18.03.2014), im laufenden Versuch (26.06.2014; Abb. 17) und nach der Ernte (09.10.2014, Abb. 18) untersucht.

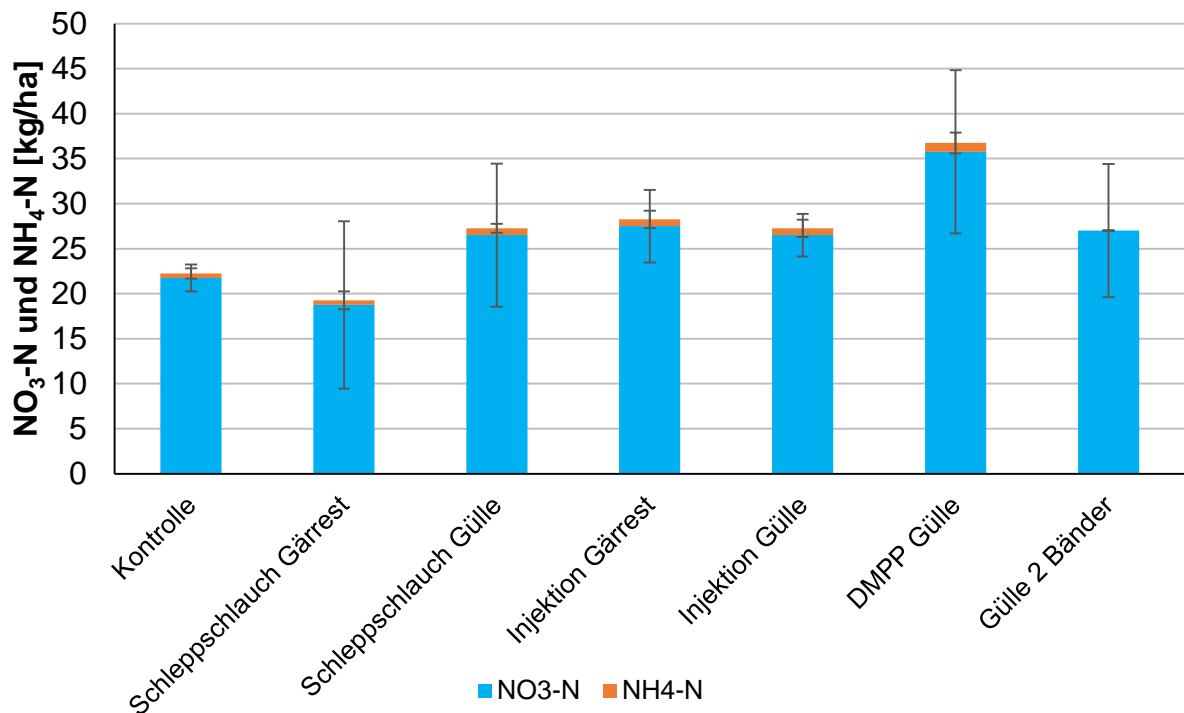


Abbildung 17: N_{\min} - NO_3 -N und NH_4 -N (kg/ha) von sieben Versuchsvarianten, Probenahme 26.06.2014 (Mittelwert und Standardabweichung)

Der N_{\min} -Gehalt hat von der zweiten zur dritten Beprobung zugenommen. Nach der Ernte zeigte die mit Entec[®] (flüssig) behandelte und injizierte Gülle höhere N_{\min} -Gehalte (58 kg/ha N_{\min}) als der Durchschnitt aller anderen gedüngten Varianten (43 kg/ha N_{\min}). Allerdings ist dieser Unterschied nicht statistisch abgesichert (Abbildung 18).

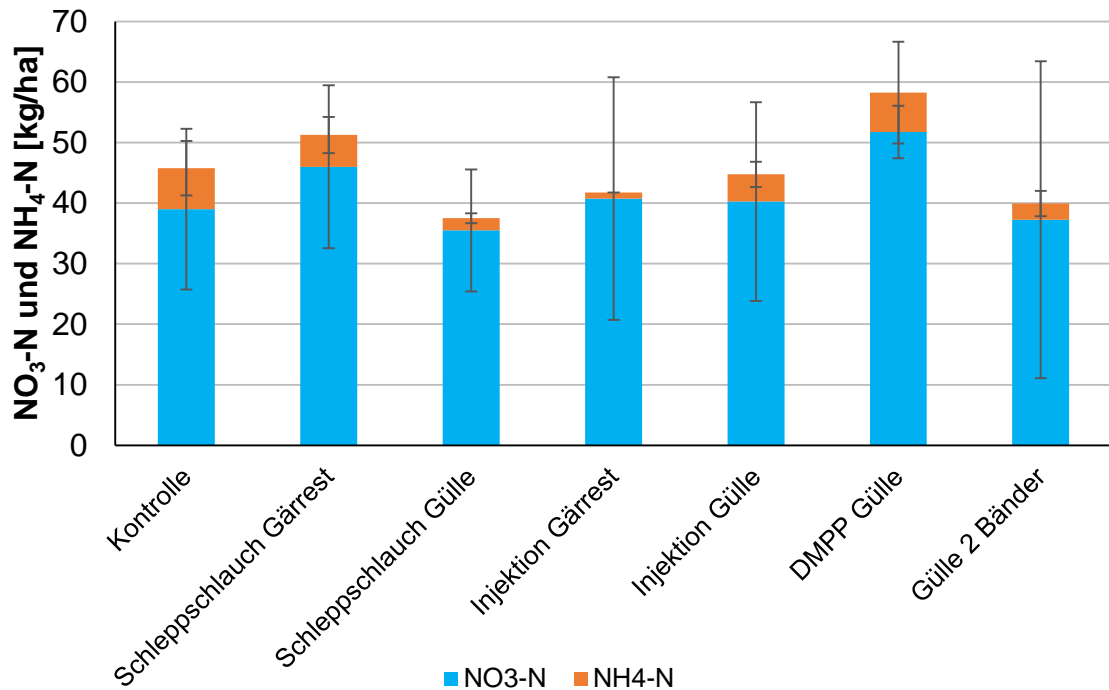


Abbildung 18: N_{\min} - NO₃-N und NH₄-N (kg/ha) von sieben Versuchsvarianten, Probenahme 09.10.2014 (Mittelwert und Standardabweichung)

4.2.2 Emissionen (NH₃, N₂O, CO₂ und CH₄)

Nach der Schleppschlauchausbringung oder der Injektion von Gülle und Gärrest wurden keine messbaren NH₃-Emissionen freigesetzt.

Die N₂O-Flüsse zeigten drei Peaks (Tag 10 - 20; Tag 25 - 35 und Tag 45 - 60). Die Variante I10+I20 zeigte zwei N₂O-Peaks (536 und 580 µg N/h/m²), die deutlich über denen der Kontrolle (120 und 40 µg N/h/m²) lagen. Bei der Variante S+E GA (360 µg N/h/m²) und I15-GU (352 µg N/h/m²) gab es jeweils einen größeren N₂O-Peak. Zum Ende des Versuchs zeigte die Variante S+E GU einen N₂O-Peak in Höhe von 632 µg N/h/m². Bei allen anderen Varianten waren die N₂O-Flüsse über den gesamten Versuchszeitraum kleiner als 200 µg N/h/m² (Abb. 19 und 20).

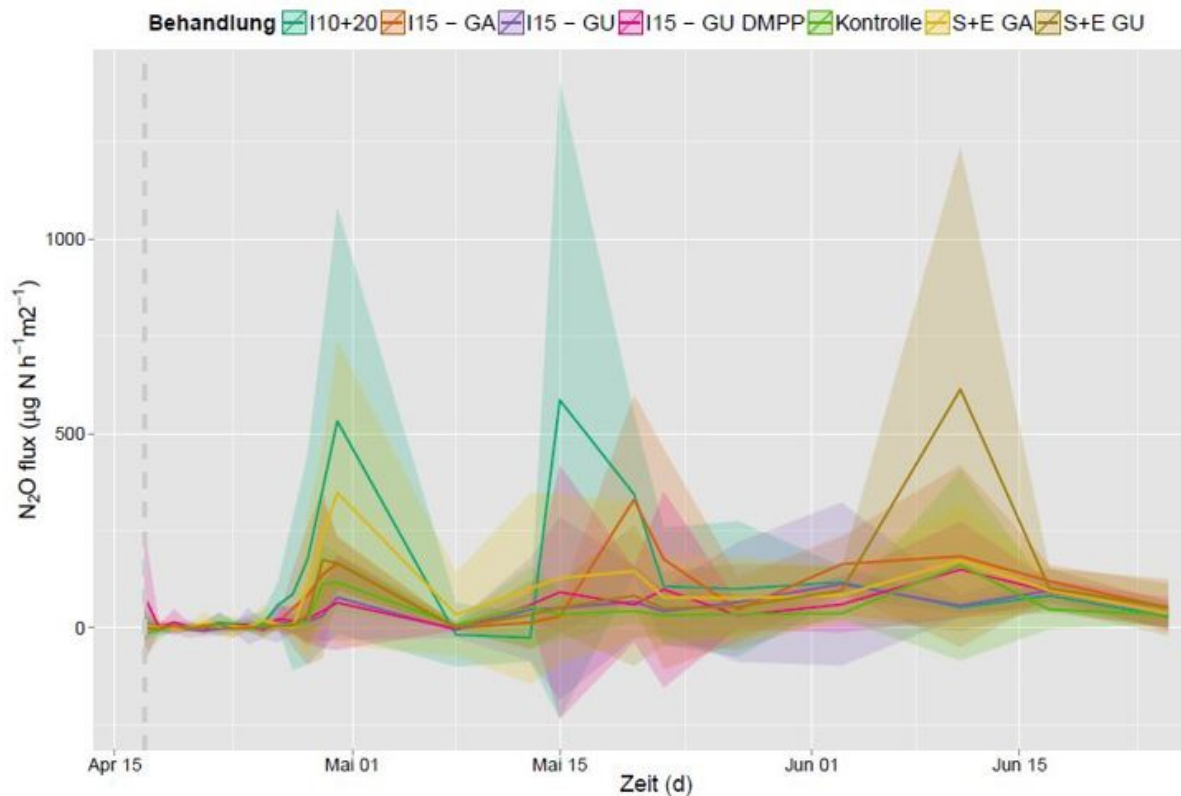


Abbildung 19: Gesamtdarstellung der N₂O-Flüsse (µg N/h/m²) im Zeitverlauf von der Düngung bis zum 68. Tag nach Versuchsanlage (Mittelwert und Standardabweichung)

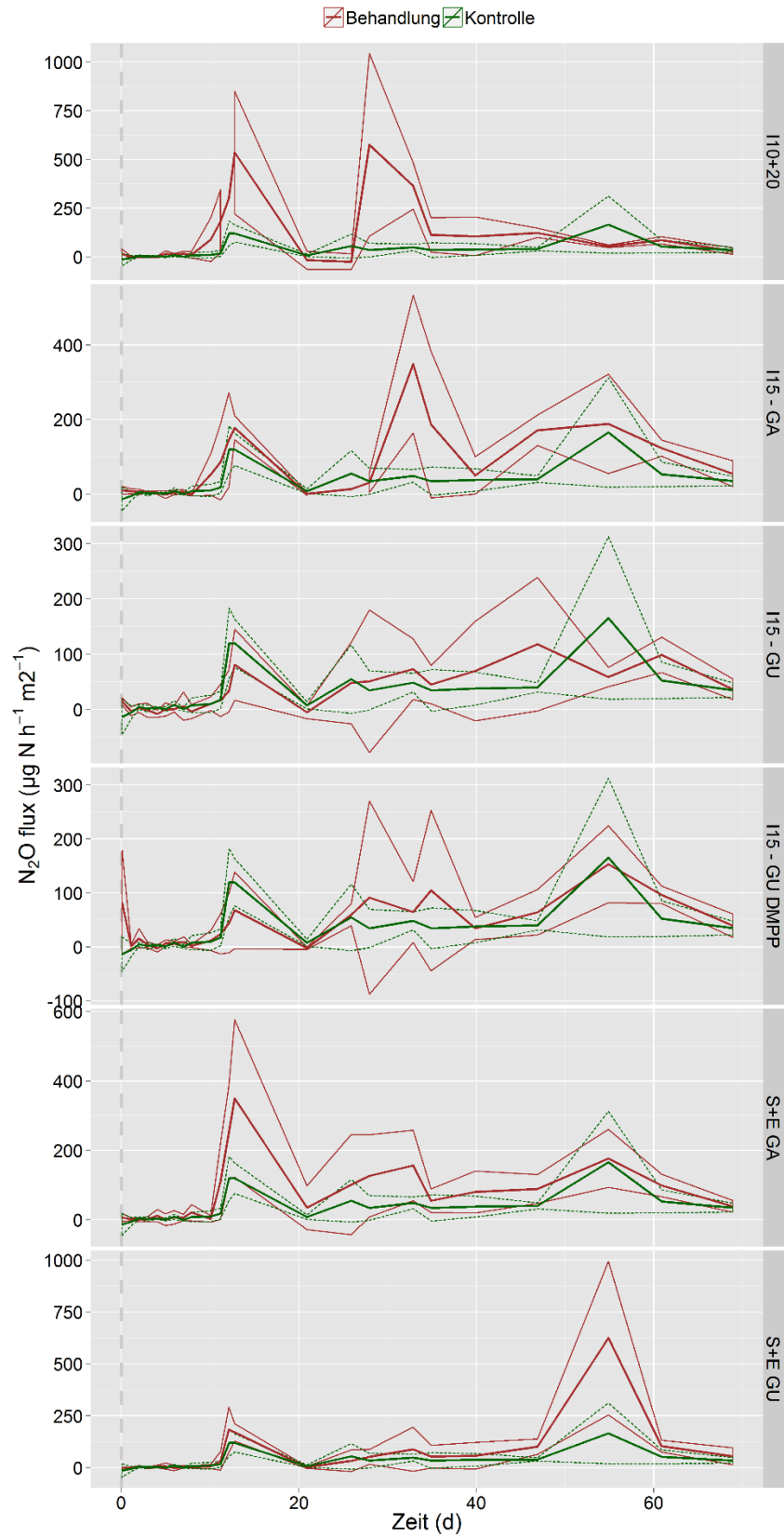


Abbildung 20: Einzeldarstellung der N_2O -Flüsse ($\mu\text{g N/h/m}^2$) im Zeitverlauf von der Düngung bis zum 68. Tag nach Versuchsanlage (Mittelwert und Standardabweichung)

Die Gülleinjektion in zwei Bändern übereinander in 10 und 20 cm (\emptyset 153 $\mu\text{g N/h/m}^2$) setzte höhere N_2O -Emissionen frei als die Gülleinjektion in 15 cm Tiefe (\emptyset 64 $\mu\text{g N/h/m}^2$) (Abb. 21).

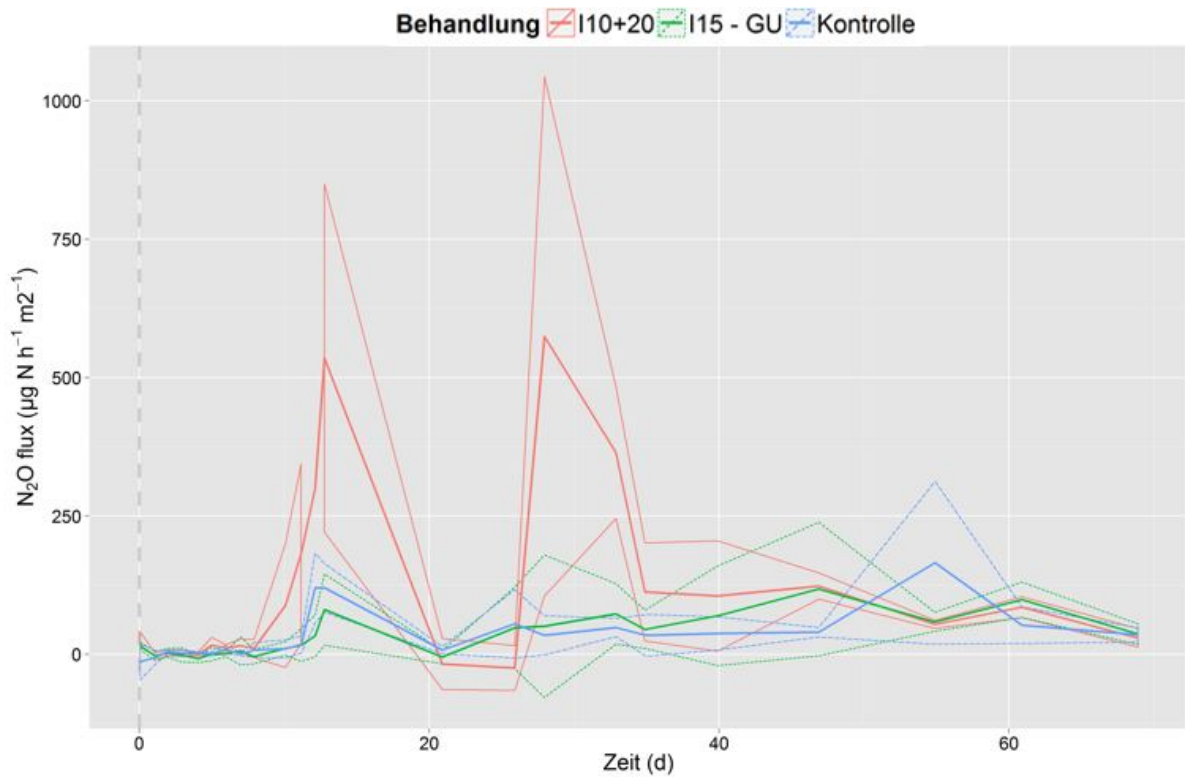


Abbildung 21: Einzeldarstellung der N_2O -Flüsse ($\mu\text{g N/h/m}^2$) im Zeitverlauf, Variante I10+20 gegenüber I15-GU und der Kontrolle (Mittelwert und Standardabweichung)

Die mit Entec® (flüssig) injizierte Gülle (\emptyset 70 $\mu\text{g N/h/m}^2$) setzte geringfügig höhere N_2O -Emissionen frei, als die nicht mit Entec® (flüssig) (\emptyset 64 $\mu\text{g N/h/m}^2$) behandelte Vergleichsvariante (Abb. 22). Im Vergleich zu allen gedüngten Varianten konnte Entec® (flüssig) die N_2O -Emissionen um 33 % reduzieren.

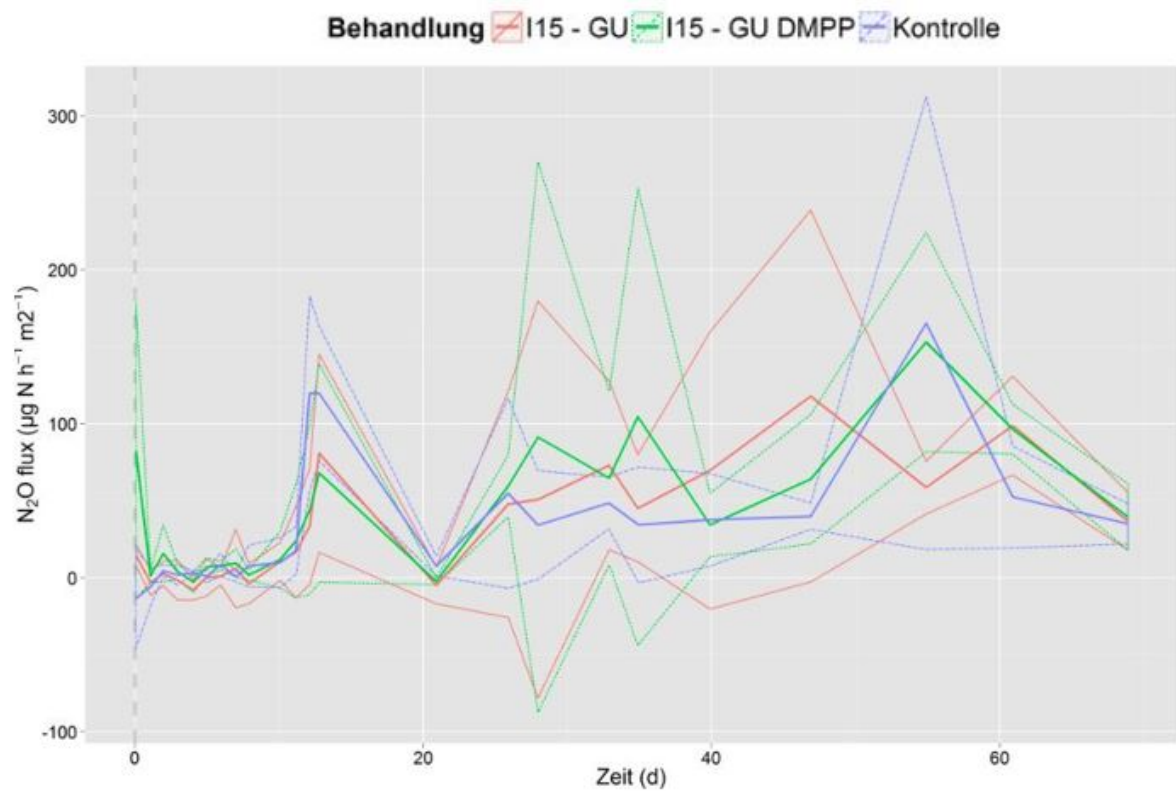


Abbildung 22: Einzeldarstellung der N₂O-Flüsse (µg N/h/m²) im Zeitverlauf, Variante I15-GU DMPP gegenüber I15-GU und der Kontrolle (Mittelwert und Standardabweichung)

Bei der Betrachtung der durchschnittlichen N₂O-Flüsse (Ø 52 - 153 µg N/h/m²) über den gesamten Versuchszeitraum zeigten sich aufgrund der hohen Standardabweichung keine signifikanten Unterschiede zwischen den untersuchten Varianten. In der Tendenz setzen die Gärrest Injektion, die Gülleinjektion in zwei Bändern und die beiden Schleppschlauchvarianten die höchsten N₂O-Emissionen frei (Abb. 23).

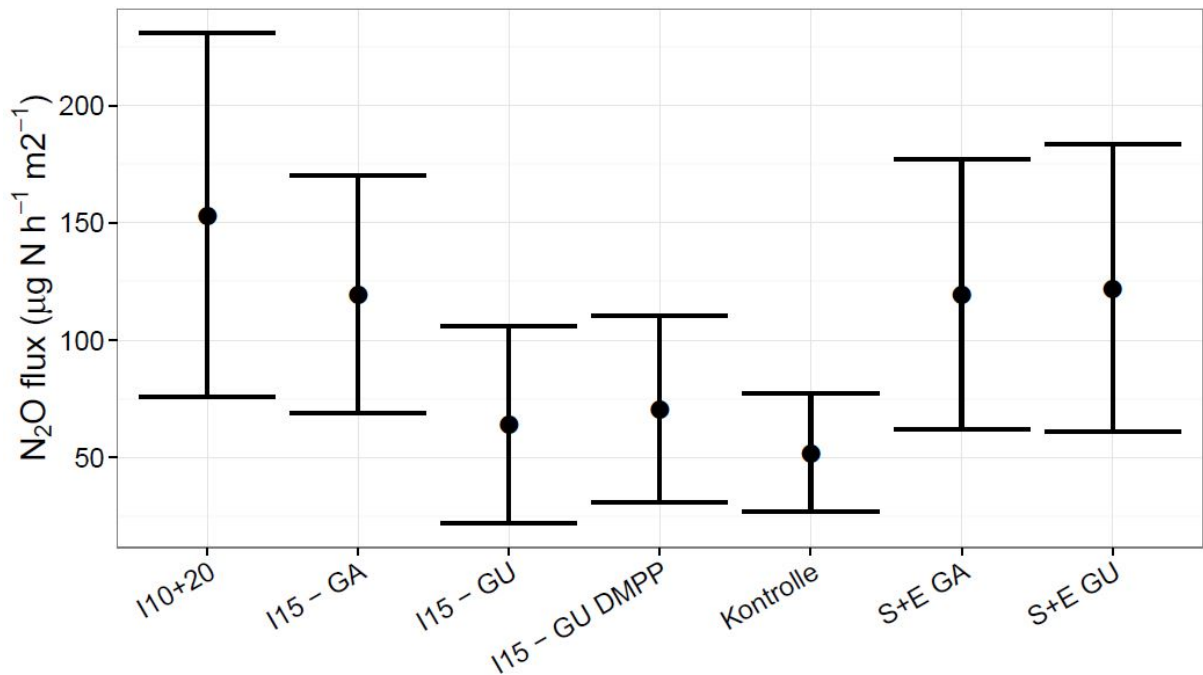


Abbildung 23: Durchschnittliche N₂O-Emissionen (µg N/h/m²) im Zeitverlauf von der Düngung bis zum 68. Tag nach Versuchsanlage (Mittelwert und Standardabweichung)

Nach Aufsummierung der durchschnittlichen Flüsse über den gesamten Versuchszeitraum kann ein Kurzzeit Emissionsfaktor für die unterschiedlichen Varianten berechnet werden. Der berechnete Faktor $[(N_{2O_{gedüngt}}/N_{2O_{ungedüngt}})/\text{Stickstoffgabe}]$ liegt zwischen 0,14 und 1,22 % (I15-GU und I10+20). Dieser Wert ist mit dem Faktor für direkte N₂O-Emissionen von IPCC (2006) (1,0 %) vergleichbar.

Direkt nach der Gülle- und Gärrestausbringung stiegen bei allen Varianten die CO₂-Emissionen (42 – 284 mg C/h/m²) an. Zwischenzeitlich fielen die Flüsse unter die genannten Werte ab und stiegen dann vom 10. - 68. Tag nach Versuchsstart kontinuierlich an (Abb. 24).

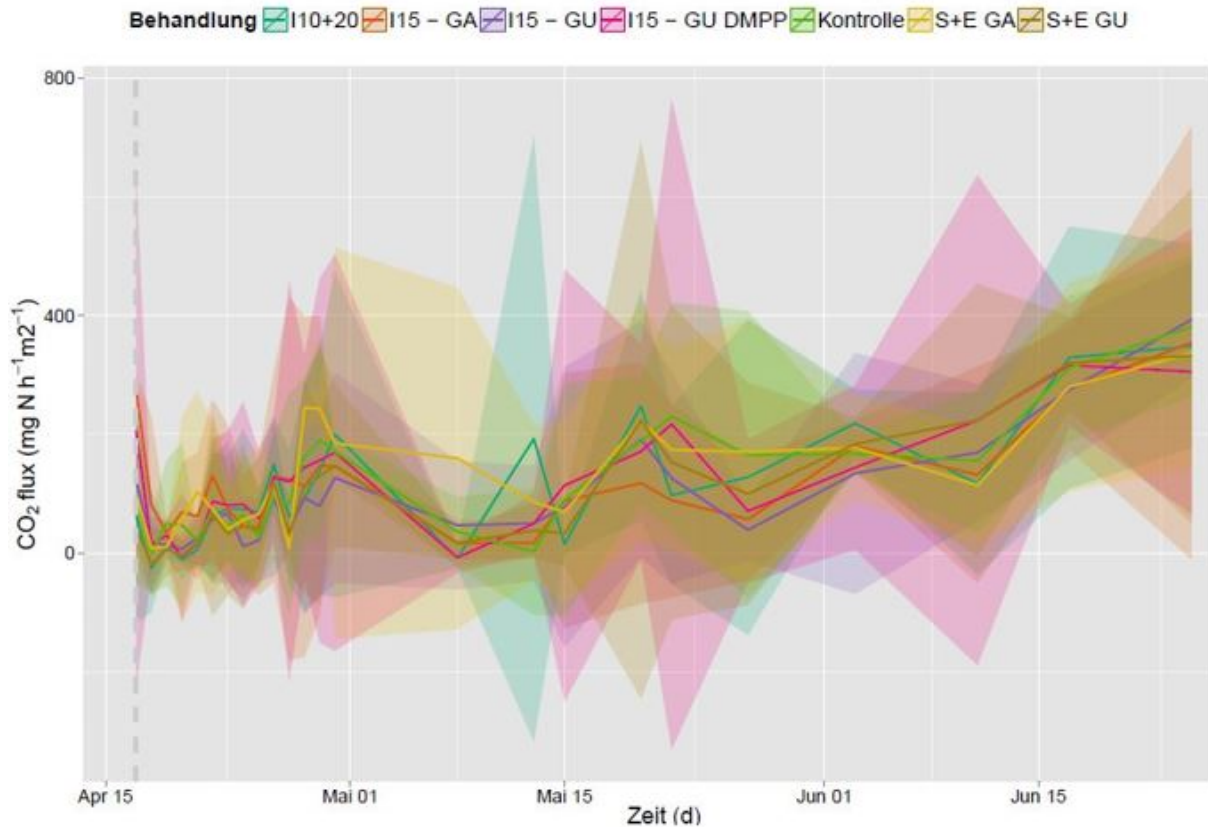


Abbildung 24: Gesamtdarstellung der CO₂-Flüsse (mg C/h/m²) im Zeitverlauf von der Düngung bis zum 68. Tag nach Versuchsanlage (Mittelwert und Standardabweichung)

Die durchschnittlichen CO₂-Flüsse lagen über die gesamte Versuchsdauer zwischen durchschnittlich 149 und 188 mg C/h/m². Die Messwerte der untersuchten Varianten unterschieden sich nicht signifikant voneinander (Abb. 25).

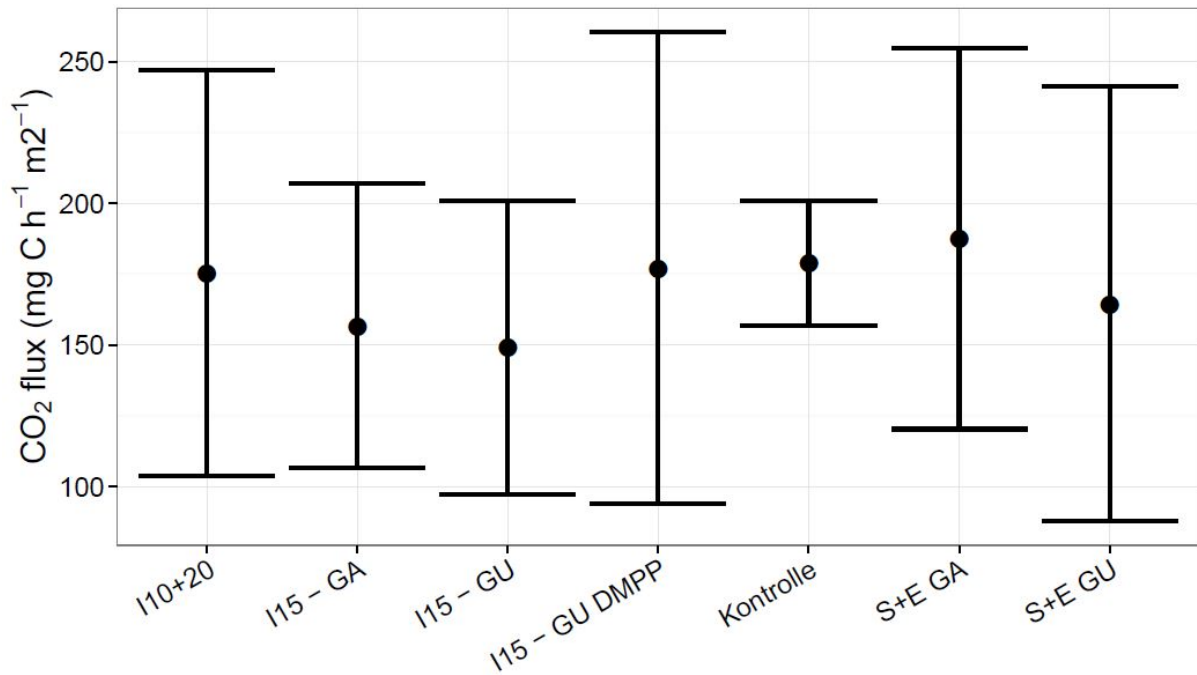


Abbildung 25: Durchschnittliche CO₂-Flüsse (mg C/h/m²) im Zeitverlauf von der Düngung bis zum 68. Tag nach Versuchsanlage (Mittelwert und Standardabweichung)

Über einen großen Teil der Versuchsdauer wurde CH₄ vom Boden aufgenommen (maximal 73 mg C/h/m²; I15-GU) (Abb. 26).

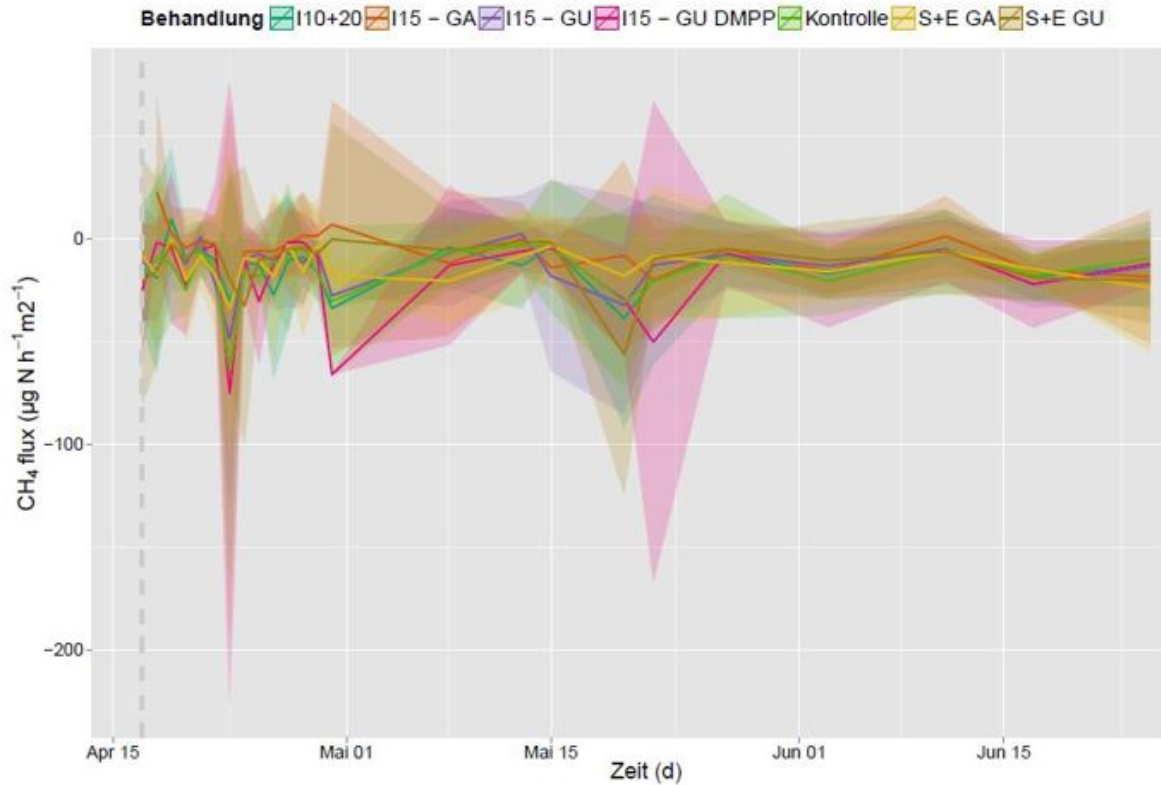


Abbildung 26: Gesamtdarstellung der CH₄-Emissionen (µg C/h/m²) im Zeitverlauf von der Düngung bis zum 68. Tag nach Versuchsanlage (Mittelwert und Standardabweichung)

Die durchschnittlichen CH₄-Aufnahmen lagen zwischen -19 - -10 µg C/h/m² (Abb. 27). Der Zusatz von DMPP zur Gülle (-19 µg C/h/m²) führte zu einer leicht erhöhten CH₄-Aufnahme des Bodens im Vergleich zu allen anderen Varianten.

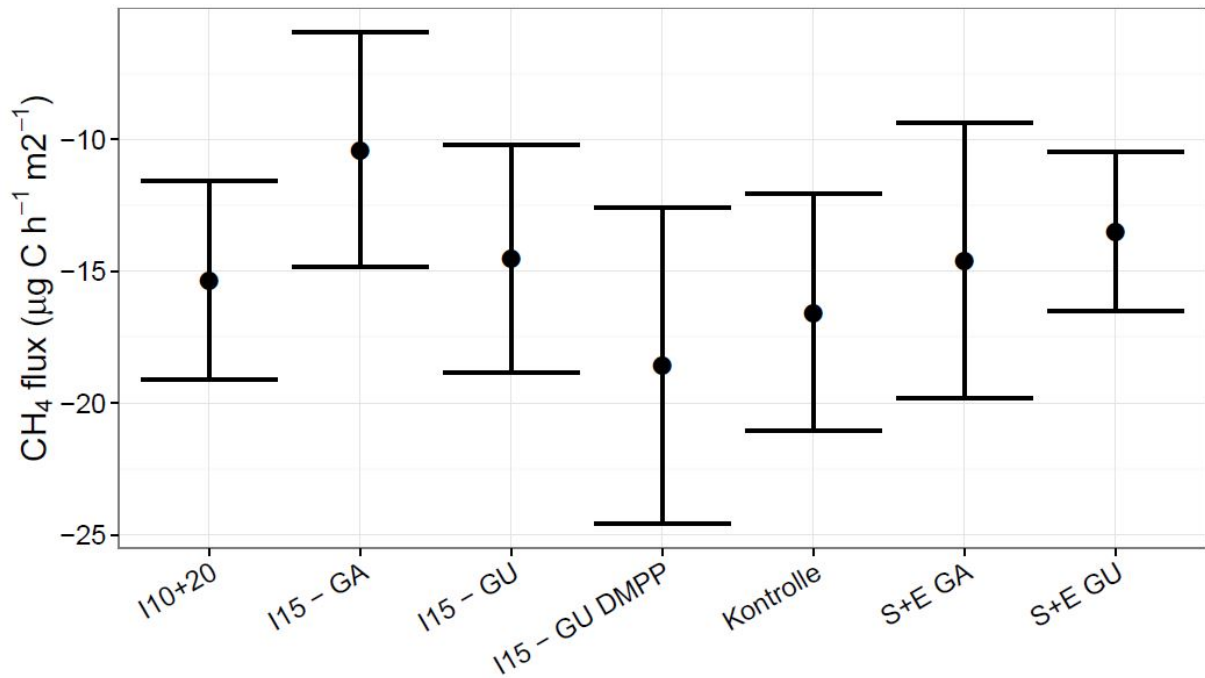


Abbildung 27: Durchschnittliche CH₄-Emissionen (µg C/h/m²) im Zeitverlauf von der Düngung bis zum 68. Tag nach Versuchsanlage (Mittelwert und Standardabweichung)

4.2.3 Erträge und Erntequalität

Die mittleren Frischmasseerträge aller Versuchsvarianten lagen zwischen 537 und 620 dt/ha. Die mittleren Trockenmasseerträge lagen zwischen 197 und 225 dt/ha. Die unterschiedlichen Substratapplikationstechniken zeigten keine signifikanten Einflüsse auf die Erträge (Abb. 28).

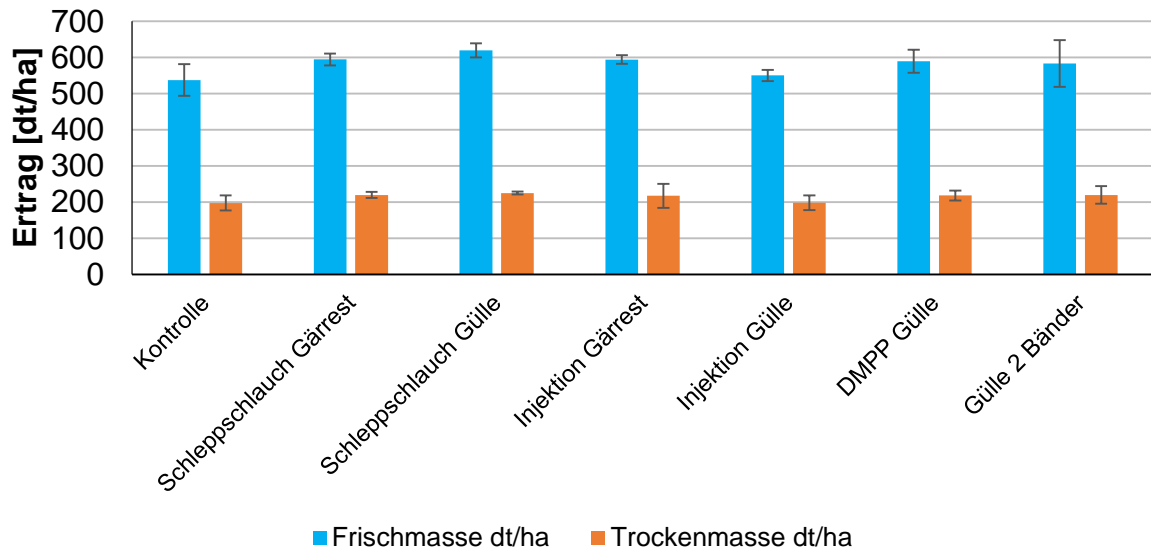


Abbildung 28: Silomaiserträge Frischmasse (FM) (dt/ha) und Trockenmasse (TM) (dt/ha) von sieben Versuchsvarianten, Ernte 09.10.2014 (Mittelwert und Standardabweichung)

Die ungedüngte Kontrolle zeigte geringere Erträge, lag aber dennoch auf einem Ertragsniveau, das sich nicht signifikant von den anderen Varianten unterscheidet.

Die Erntequalität wurde nicht von den unterschiedlichen Applikationstechniken und Substraten beeinflusst. Die Rohfaser-, Stärke- und Rohproteingehalte der untersuchten Maisproben unterschieden sich nicht signifikant voneinander (Abb. 29 - 31).

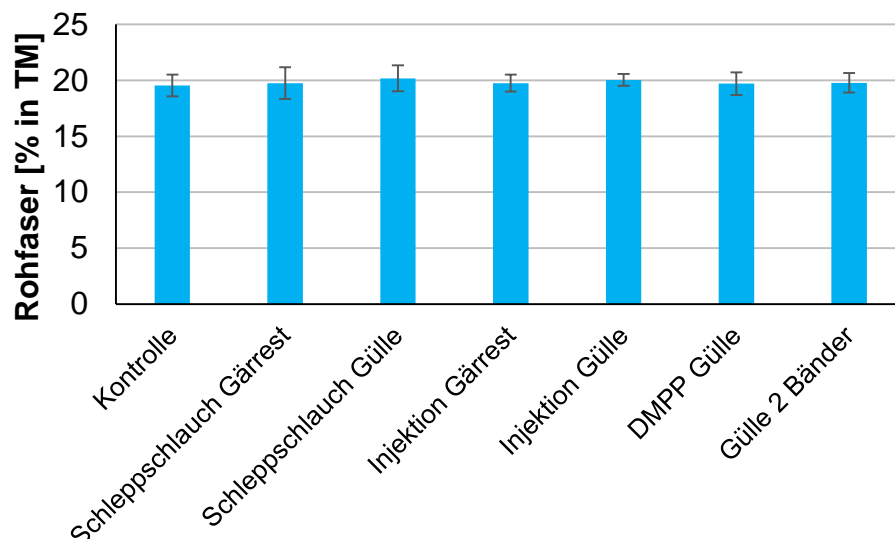


Abbildung 29: Rohfasergehalte (% in TM) von sieben Versuchsvarianten (Mittelwert und Standardabweichung)

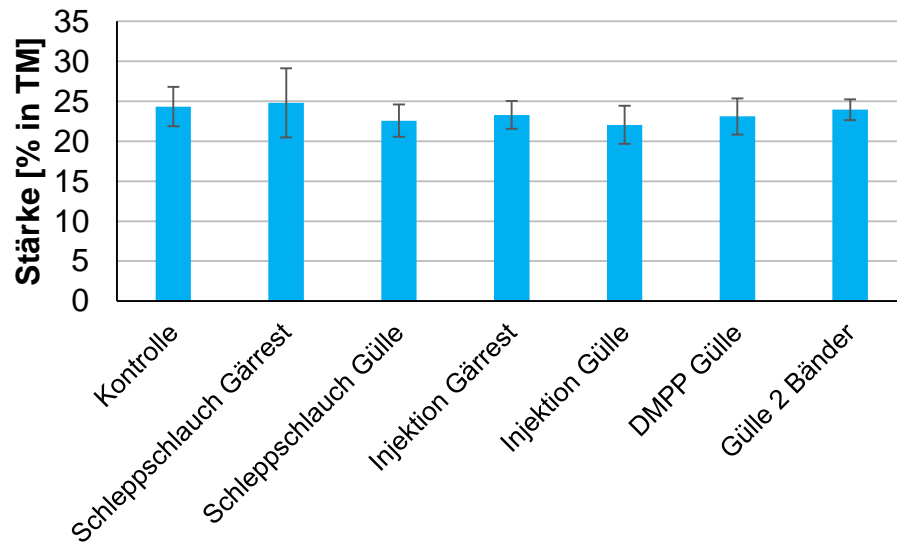


Abbildung 30: Stärkegehalte (% in TM) von sieben Versuchsvarianten (Mittelwert und Standardabweichung)

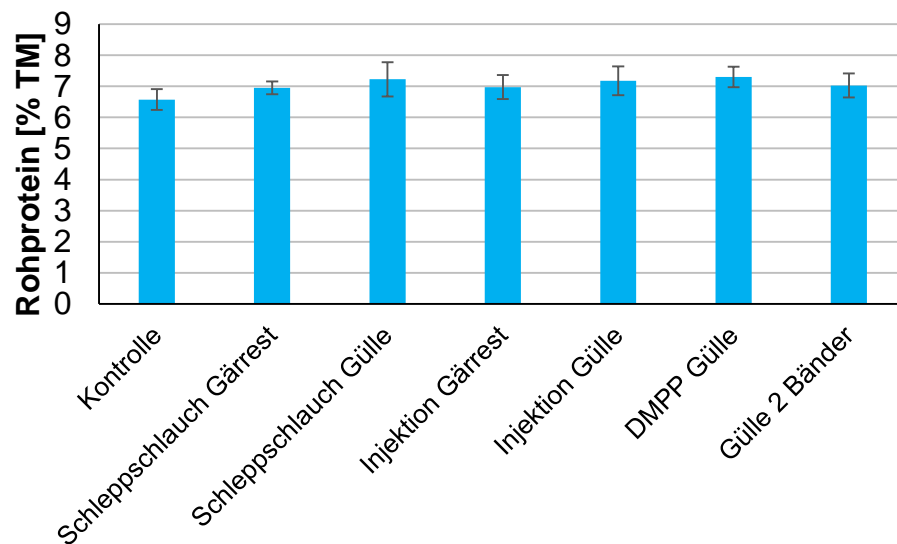


Abbildung 31: Rohproteingehalte (% in TM) von sieben Versuchsvarianten (Mittelwert und Standardabweichung)

Die daraus resultierende Netto-Energie-Laktation (NEL) zeigte zwischen den Varianten keine signifikanten Unterschiede (Abb. 32).

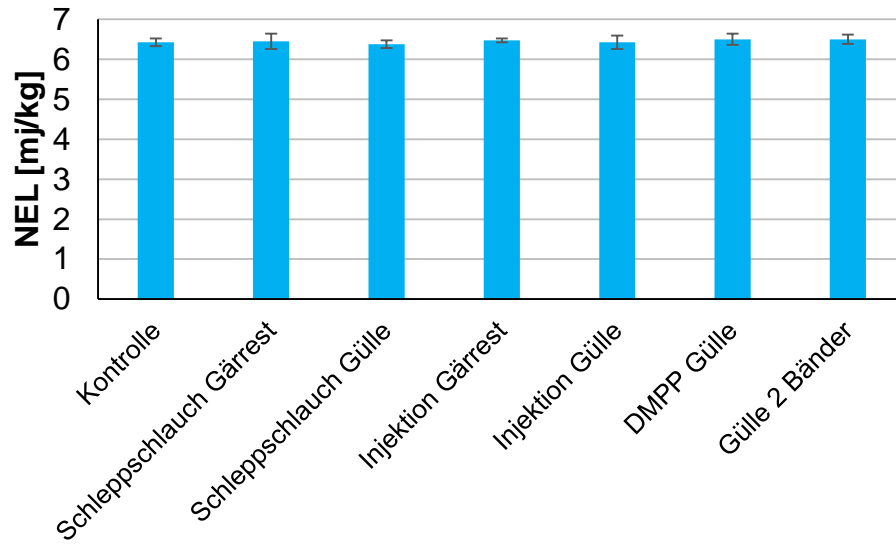


Abbildung 32: Netto-Energie-Laktation (NEL) Gehalte (MJ/kg) von sieben Versuchsvarianten (Mittelwert und Standardabweichung)

5 Diskussion

Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war es, Technologien zur Minimierung von Stickstoff- und Phosphorverlusten aus dem Nährstoffkreislauf hinsichtlich ihrer Minderungspotentiale zu bewerten.

Die nachstehende Diskussion geht zuerst auf unterschiedliche Optionen zur Vermeidung von Stickstoffverlusten bei der Wirtschaftsdüngerausbringung ein. Im Anschluss daran werden Verfahren und deren Möglichkeiten zum P-Recycling aus Klärschlamm diskutiert. Abschließend werden beide Eingriffsmöglichkeiten in den Nährstoffkreislauf nebeneinander betrachtet.

5.1 Stickstoff

5.1.1 Evaluierung methodischer Versuchsansätze

In dieser Arbeit wurden die Einflussfaktoren auf die Emissionen (NH_3 , N_2O , CH_4 und CO_2) nach der Wirtschaftsdüngerapplikation in mehreren Labor- und in einem Feldversuch untersucht.

Die Messung von NH_3 -, N_2O -, CO_2 - und CH_4 -Emissionen wurde im Mikrokosmenversuch in einem Durchflusssystem durchgeführt. Systeme dieser Art ermöglichen es, aufgrund des geringen Beprobungsaufwandes, im Vergleich zu Haubenmessungen im Feld viele Versuchsvarianten parallel zu untersuchen. Außerdem kann ein kleines Probenahmeintervall eingehalten werden (FLESSA UND BEESE 2000 und HANTSCHHEL ET AL. 1994).

Im Feldversuch wurden zur N_2O -, CO_2 - und CH_4 -Beprobung closed chambers eingesetzt. Durch diese Art der Methodik wird die zu beprobende Umgebung nur geringfügig gestört. Außerdem können bei der Nutzung von closed chambers sehr geringe Flüsse beprobt werden (IFA und FAO 2001).

Zur Reduzierung von Beprobungsfehlern wurden die Messhauben auf Rahmen gesetzt, die 10 cm tief in den Boden eingelassen wurden. Nach DAVIDSON ET AL. (2002) können hierdurch Undichtigkeiten zwischen Boden und Bodenrahmen auf ein Minimum reduziert werden. In der Haube wurde die Luft durch einen Ventilator gleichmäßig vermischt, so dass eine homogene Gasprobe aus der Haube entnommen werden konnte.

Zur Minimierung von tageszeitlichen Schwankung wurde die Probenahme immer vormittags durchgeführt. Die räumliche Variabilität der Messung wurde auf ein Minimum reduziert, indem vier Messwiederholungen durchgeführt wurden. Nach *BAKER ET AL.* (2003) soll der Probenahmezeitraum zur Reduzierung des Probenahmefehlers minimiert werden. Die Probenahme wurde mit vier Gasentnahmen aus einer Haube innerhalb einer Stunde in einem minimalen Zeitrahmen gehalten. Dadurch konnten äußere Einflüsse auf die Probenahme reduziert werden. Die Beprobung wurde in den ersten Tagen nach der Düngung täglich durchgeführt. Später wurde die Beprobung auf wöchentliche Intervalle ausgedehnt. Dies ist nach *FLESSA ET AL.* (2002) ausreichend, wenn auf der Beprobungsfläche keine grundlegenden Veränderungen stattfinden.

Die Messung der im Labor- und Feldversuch gesammelten Gasproben erfolgte mit einem Gaschromatographen, modifiziert nach *LOFTFIELD ET AL.* (1997). Die Messung der Gasproben mit einem Gaschromatographen ist nach *FERCH* (2003) und *GREATOREX* (2000) eine der genauesten Messmethoden für die Erfassung von N_2O , CO_2 und CH_4 Konzentrationen.

Des Weiteren sollten in allen Versuchen die NH_3 -Emissionen nach der Gülle- und Gärrestapplikation quantifiziert werden. In dem ersten Mikrokosmenversuch wurden bei einem Durchfluss von 20 ml/min Absorptionsfallen (70 ml, 0,01 mol H_2SO_4) zur Beprobung von NH_3 -Emissionen eingesetzt. Ein Durchfluss zwischen 20 - 50 ml/min hat sich für Mikrokosmenversuche mit dem Ziel der N_2O -, CO_2 - und CH_4 -Probenahme etabliert (*FLESSA UND BEESE 2000* und *HANTSCHSEL ET AL. 1994*). Aus diesem Grund wurde für die eigenen Untersuchungen ein Durchfluss von 20 ml/min ausgewählt. Die NH_3 - bzw. $\text{NH}_4\text{-N}$ -Analytik wurde mit einem Segmented Flow Analysis System (SFAS) (*SKALAR, Breda, Niederlande*) und parallel dazu mit einer NH_3 -Elektrode (*Orion star A214, thermo science fisher, Waltham, USA*) durchgeführt, sodass systematische Messfehler ausgeschlossen werden konnten. In dieser Versuchsanordnung konnten bei den gedüngten Varianten, gegenüber der ungedüngten Kontrolle, keine erhöhten NH_3 -Emissionen festgestellt werden. Mögliche Fehlerursachen, wie die NH_4 -Absorption in den luftführenden Leitungen und im Mikrokosmos, wurden überprüft und konnten als Fehlerquelle ausgeschlossen werden.

In einem zweiten Versuch wurde der Luftstrom von 20 auf 250 ml/min erhöht. Dies war in den ersten Tagen nach der Düngerapplikation möglich, weil in diesem Zeitraum keine erhöhten N₂O-Konzentrationen der gedüngten Varianten gegenüber der Kontrolle erwartet wurden. Auch in diesem Versuchsansatz zeigten die gedüngten Varianten gegenüber der ungedüngten Variante keine erhöhten NH₃-Emissionen.

Nach *KISSEL ET AL.* (1977) muss für eine ungestörte NH₃-Beprobung die im Headspace der Mikrokosmen befindliche Luft bis zu 15-mal pro Minute ausgetauscht werden. In den vorliegenden Untersuchungen waren diese sehr hohen Luftdurchsätze aufgrund der parallel stattfindenden N₂O-, CO₂- und CH₄-Probenahme nicht gewährleistet. Dies ist die Ursache für die fehlerhafte Beprobung. Es kann geschlussfolgert werden, dass die Messungen der NH₃-Emissionen in den Mikrokosmenversuchen fehlerhaft sind, weil die zu messenden NH₃-Emissionen durch eine zu geringe Luftaustauschrate nicht erfasst werden konnten.

Im Nachgang zu diesen Versuchen wurden 50 ml Gülle, vergleichbar mit den vorherigen Mikrokosmenversuchen, in einen Mikrokosmos injiziert. Bei zwei weiteren Varianten wurde Gülle oberflächlich ausgebracht und eingearbeitet bzw. oberflächlich ausgebracht und nicht eingearbeitet. Die NH₃-Emissionsmessung erfolgte in diesem Fall photoakustisch mit einem online Messsystem von California Analytical Instruments Inc. (INNOVA 1312, Kalifornien, Vereinigte Staaten von Amerika). Bei diesem System wurde ein Durchfluss von 350 ml/min eingestellt. Es konnten NH₃-Konzentrationen von maximal 14 mg/m³/min (Injektion), 52 mg/m³/min (Applikation mit sofortiger Einarbeitung) bis hin zu 107 mg/m³/min (oberflächliche Applikation ohne Einarbeitung) gemessen werden. Die maximalen NH₃-Emissionen wurden in den ersten sechs Stunden nach der Gülleapplikation gemessen. Diese Daten zeigen, dass bei höheren Durchflüssen und mit einer anderen Messtechnik NH₃-Messungen zu Ergebnissen führen und Variantenunterschiede sichtbar werden.

Eine Messung mit dem photoakustischen System wäre arbeitstechnisch aufgrund der sehr hohen Anzahl an Versuchsvarianten im Mikrokosmenversuch nicht umsetzbar gewesen. Die mit der Absorptionsfalle erzielten Ergebnisse (NH₃-Messung) aus dem Mikrokosmenversuch sind nicht für weitere Berechnungen nutzbar. Im Rahmen der durchgeführten Laborversuche konnte festgestellt werden, dass die Messung von

NH₃-Emissionen mit Absorptionsfallen im Mikrokosmenversuch aufgrund der äußeren Umstände - geringe Luftaustauschraten und ungeeignete Messtechnik - nicht möglich war.

Für die Emissionsmessung im Mikrokosmenversuch sollte die Beprobung von N₂O, CO₂ und CH₄ von der NH₃-Beprobung getrennt werden. Die Einstellung von angepassten Luftaustauschraten für N₂O, CO₂, CH₄ und NH₃ wäre somit möglich. NH₃- und N₂O-, CO₂- und CH₄-Emissionen könnten nacheinander mit unterschiedlichen Durchflussgeschwindigkeiten gemessen werden. Eine Alternative hierzu ist der Einsatz von photoakustischer Messtechnik in Folgeversuchen.

Die Erfassung von NH₃-Emissionen im Feldversuch erfolgte mit der Drägertube-Methode (PACHOLSKI 2003). Hierbei wurden keine erhöhten NH₃-Emissionen der gedüngten gegenüber der ungedüngten Variante gemessen. Durch die Injektion und die sofortige Einarbeitung nach der Applikation wurde kein NH₃ freigesetzt, weil NH₃ in Form von NH₄-N an Bodenpartikel gebunden und somit nicht gasförmig freigesetzt wurde (CLAASSEN 1991).

Die im Mikrokosmen- und Feldversuch auf dem Plaggenesch gewonnen Ergebnisse können in ihrer Aussage verglichen werden. Alle auf diesem Boden durchgeführten Versuche zeigen, dass die Applikationstechnik keinen Einfluss auf die Emissionsfreisetzung (N₂O, CH₄ und CO₂) hat. Es ist festzustellen, dass die im Feldversuch (95 µg N/h/m²) gemessenen N₂O-Emissionen um ein zehnfaches höher sind als die N₂O-Emissionen im Mikrokosmenversuch (9 µg N/h/m²).

5.1.2 Einfluss von Boden, Applikationstechnik, Wirtschaftsdünger und Nitrifikationsinhibitor auf Stickstoffverluste (NH₃, N₂O und NO₃-N) und Silomaisertrag

5.1.2.1 Laborversuch

An Hand zweier unabhängiger Laborversuche wurde gezeigt, dass der Boden (Bodentextur, Bodenfeuchtigkeit, Bodenkohlenstoffgehalt) ($P < 0,001$), der Zusatz von Nitrifikationsinhibitoren ($P < 0,001$) zu Gülle und Gärrest und die Applikationstechnik ($P < 0,01$) einen Einfluss auf die N₂O-Freisetzung haben können. Die Tiefe der Gülle- und Gärrestinjektion hatte nur bei dem untersuchten Erd-Niedermoorboden einen

Einfluss ($P < 0.01$) auf die freigesetzten N_2O -Emissionen. Die Gärrest- und Gülleinjektion in 20 cm Tiefe (943 und 725 $\mu\text{g N/h/m}^2$) setzt auf diesem Boden deutlich höhere N_2O -Emissionen frei als die Injektion in 15 cm Tiefe (548 und 390 $\mu\text{g N/h/m}^2$) oder die Schleppschlauchausbringung mit Einarbeitung (283 und 319 $\mu\text{g N/h/m}^2$). Auf Böden mit einem geringen Bodenkohlenstoffgehalt (Gley: 1,7 % C_{org} ; Plaggenesch: 2,4 % C_{org}) und einem geringen Wassergehalt (Gley: 28 % H_2O vol.; Plaggenesch: 21 % H_2O vol.) hatten die unterschiedlichen Applikationstechniken nur einen sehr geringen Einfluss auf die Freisetzung von N_2O -Emissionen (Gley: \emptyset 25 - 113 $\mu\text{g N/h/m}^2$ und Plaggenesch: \emptyset 11 - 18 $\mu\text{g N/h/m}^2$). Aufgrund der geringen N_2O -Emissionen die vom Gley und vom Plaggenesch ausgehen, konnten in einem ersten Versuch keine unterschiedlichen Einflüsse der Applikationstechnik auf N_2O -Emissionen festgestellt werden. In einem zweiten Versuch konnte gezeigt werden, dass die Injektion unabhängig von der Injektionstiefe zu leicht höheren N_2O -Emissionen führt als die Schleppschlauchapplikation.

Die Unterschiede ($P < 0.5$) zwischen den beiden Substraten, Gülle und Gärrest, werden nur deutlich, wenn die Untersuchung auf einem Boden mit hohem C_{org} -Gehalt durchgeführt wird (Erd-Niedermoor gegenüber Gley und Plaggenesch). Bei Böden die sich nur wenig in ihrer Zusammensetzung unterscheiden (Gley und Plaggenesch) wird dieser Unterschied nicht deutlich. Mit steigendem Bodenwassergehalt (Gley: 28 % H_2O vol.; Plaggenesch: 21 % H_2O vol.; Erd-Niedermoor: 49 % H_2O vol.) und steigendem Bodenkohlenstoffgehalt (Gley: 1,7 % C_{org} ; Plaggenesch: 2,4 % C_{org} ; Erd-Niedermoor 13 % C_{org}) nehmen die freigesetzten N_2O Emissionen zu. *BEAUCHAMP* (1997) und *MORKEN UND SAKSHAUG* (1998) können diese Ergebnisse bestätigen. Der Nitrifikationsinhibitor DMPP kann die N_2O -Emissionen auf dem Gley und dem Plaggenesch bezogen auf das Applikationsverfahren durchschnittlich um bis zu 45 % reduzieren. *WEISKE ET AL. 2001*, *SKIBA ET AL. 1993*, *AKIYAMA ET AL. 2010*, *PFAB ET AL. 2012* und *MENENDEZ ET AL. 2012* zeigten ähnliche Einflüsse des Nitrifikationsinhibitors DMPP auf N_2O Emissionen.

Bei der Betrachtung der N_{min} -Gehalte bestätigt sich in allen Versuchen, dass es keinen Einfluss der Applikationstechnik auf den N_{min} -Gehalt gibt. Bei den Varianten mit Zusatz

des Nitrifikationsinhibitors DMPP können höhere $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalte am gesamten N_{min} -Gehalt festgestellt werden als bei allen anderen gedüngten Varianten.

CO_2 - und CH_4 -Emissionen wurden nicht signifikant von den unterschiedlichen Applikationstechniken beeinflusst.

5.1.2.2 Feldversuch

Eine Injektion oder sofortige Einarbeitung von Wirtschaftsdüngern kann NH_3 -Emissionen unter die Bestimmbarkeitsgrenze reduzieren. Durch die Vermischung mit Bodenpartikeln wird $\text{NH}_4\text{-N}$ im Boden gebunden und nicht gasförmig freigesetzt (CLAASSEN 1991). Der Feldversuch bestätigt, dass es auf dem im Mikrokosmenversuch genutzten Plaggenesch keinen signifikanten Einfluss der Applikationstechnik auf die N_2O -Freisetzung gibt.

Bei der Injektion erfolgt im Unterschied zum Schleppschlauch nur eine Bodenstörung direkt um den Injektionsbereich herum. Die Nährstoffgabe erfolgt konzentriert in einen begrenzten Bereich. Durch die konzentrierte Ablage von Gülle und Gärrest bei der Injektion entstehen sogenannte „hot spots“ die zu einer erhöhten Nitrifikation und Denitrifikation führen (FLESSA und BEESE 2000). Bei der Gülleinjektion in zwei Bändern (I10+20: \emptyset 153 $\mu\text{g N/h/m}^2$) übereinander bildeten sich zwei „hot spots“, die gegenüber der Injektion in 15 cm Tiefe zu höheren N_2O -Emissionen (\emptyset 64 $\mu\text{g N/h/m}^2$) führte.

Der Nitrifikationsinhibitor Entec[®] (flüssig) mit dem Wirkstoff DMPP zeigte bei einem direkten Vergleich zur Gülleinjektion ohne Nitrifikationsinhibitor keinen Einfluss auf N_2O -Emissionen im Feldversuch (Vergleich I15-GU: \emptyset 64 $\mu\text{g N/h/m}^2$ gegenüber I15-GU DMPP: \emptyset 71 $\mu\text{g N/h/m}^2$). Im Vergleich zu allen gedüngten Varianten konnte der Nitrifikationsinhibitor die N_2O -Emissionen um durchschnittlich 33 % reduzieren. Die freigesetzten N_2O -Emissionen lagen insgesamt auf einem niedrigen Niveau (Kontrolle: \emptyset 52 $\mu\text{g N/h/m}^2$). Dadurch bedingt war das N_2O -Minderungspotential sehr begrenzt (KÜSTERMANN ET AL. 2013; FRENEY 1997 und MENENDEZ ET AL. 2012).

Die N_2O -Peaks waren nach Niederschlägen erhöht. Dies ist durch die verbesserten Bedingungen für die Nitrifikation und Denitrifikation zu erklären (HOLLEMANN UND WIBERG 1995 und GISI ET AL. 1997). Des Weiteren begünstigten im Feldversuch auch

die steigenden Lufttemperaturen, die die Bodentemperaturen anstiegen ließen, die N₂O-Freisetzung (HOLLEMANN UND WIBERG 1995 und GISI ET AL. 1997).

Die Entstehung von CO₂- und CH₄-Emissionen kann von der Applikationstechnik (Schleppschlauch + Einarbeitung und Injektion) (CHATSKIKH UND OLESEN 2007) und dem ausgebrachten Substrat (Gülle und Gärrest) beeinflusst werden (CHADWICK UND PAIN 1997). In den eigenen Untersuchungen hatten die unterschiedlichen Applikationstechniken keinen signifikanten Einfluss auf die CO₂- und CH₄-Freisetzung. Die zwischenzeitlichen Peaks sind auf Witterungseinflüsse (Lufttemperatur und Niederschlag) und deren Einfluss auf die Mikroorganismenaktivität zurückzuführen (DAVIDSON ET AL. 1998 und BUYANOVSKY ET AL. 1986).

Der Applikationsvorgang und die Einarbeitung von Gülle und Gärrest fördern durch eine Bodendurchlüftung die CO₂-Freisetzung. Die Bodenatmung und die damit verbundene CO₂-Freisetzung ist abhängig von der Bodentemperatur und dem Bodenwassergehalt. Mit steigender Bodentemperatur und gleichzeitig steigendem Bodenwassergehalt nimmt die Respiration von Bodenmikroorganismen zu (DAVIDSON ET AL. 1998 und BUYANOVSKY ET AL. 1986).

Das Substrat setzte in den eigenen Versuchen in den ersten Stunden nach der Ausbringung CH₄ frei. Danach wird CH₄ vom Boden aufgenommen. Der CH₄-Fluss in den Boden ist von biotischen und abiotischen Faktoren abhängig. Die Diffusion von CH₄ in den Boden wird durch physikalische Prozesse gesteuert. Durch methanotrophe Bakterien, die CH₄ aus der Atmosphäre aufnehmen, gelangt CH₄ durch Diffusion in den Boden. Nach Niederschlagsereignissen ist der Boden eine Methansenke. Es kommt im Boden zu einem Porenschluss und Methan kann nicht aus dem Boden diffundieren. Die CH₄-Aufnahme in den Boden ist nach Niederschlägen aufgrund der reduzierten Diffusion begrenzt. Die CH₄-Aufnahme des Bodens durch methanotrophe Bakterien nimmt bei Trockenstress ab (MOSIER ET AL. 1997 und KOLB 2011).

Der Feldversuch bestätigt auch bei der Betrachtung der N_{min}-Gehalte die Ergebnisse aus den Mikrokosmenversuchen. Der Nitrifikationsinhibitor Entec[®] (flüssig) mit dem Wirkstoff DMPP kann die Umwandlung von NH₄-N zu NO₃-N verlangsamen. Die N_{min}-Gehalte nach der Ernte sind in der DMPP-Variante tendenziell höher als in allen

anderen Varianten. Bei der Betrachtung der N_{\min} -Gehalte bestätigt sich in allen Versuchen, dass es keinen Einfluss der Applikationstechnik auf den N_{\min} -Gehalt gibt. Bei den Varianten mit Zusatz des Nitrifikationsinhibitors DMPP können höhere NH_4 -N-Gehalte am gesamten N_{\min} -Gehalt festgestellt werden. Damit wird die Wirkung des Nitrifikationsinhibitors DMPP nachgewiesen.

Die Erträge (Frischmasse \varnothing 537 - 620 dt/ha bzw. Trockenmasse \varnothing 197 und 225 dt/ha) im Feldversuch lagen über den Durchschnittserträgen der letzten Jahre (Silomais Frischmasse: 474 dt/ha, Durchschnitt 2011 - 2013 in Niedersachsen) (MAISKOMITEE 2014). Die unterschiedlichen Applikationstechniken und der Nitrifikationsinhibitor zeigten keinen Einfluss auf die Erträge, weil über den gesamten Versuchszeitraum eine hohe Nährstoffnachlieferung aus dem Boden gegeben war. Bei den untersuchten Qualitätsparametern waren aufgrund der optimalen Nährstoffversorgung der Maispflanzen keine Variantenunterschiede zu erkennen. Die ungedüngte Kontrolle zeigte gegenüber den gedüngten Varianten keine signifikanten Mindererträge.

5.1.3 Praxisnaher Ansatz zur ökonomischen Bewertung von Applikationsverfahren

In dieser Arbeit wurde der Einfluss von zwei Ausbringungstiefen von Wirtschaftsdüngern auf NH_3 und N_2O -Emissionen und mineralische Stickstoffgehalte im Boden in zwei Labor- und einem Feldversuch untersucht. Die Injektion von Gülle und Gärrest in 15 und 20 cm Tiefe führte auf dem untersuchten Plaggenesch und auf dem Gley nur in einem der beiden durchgeführten Mikrokosmenversuche zu leicht erhöhten N_2O -Emissionen gegenüber der Schleppschlauchausbringung. Bei dem untersuchten Erd-Niedermoorboden führte die Gärrestinjektion in 20 cm Tiefe zu höheren N_2O -Emissionen gegenüber einer Schleppschlauchausbringung mit direkter Einarbeitung.

Für die Applikation von Wirtschaftsdüngern ist ein Kosten-Nutzen-Vergleich zwischen den Applikationstechniken angebracht. Hierbei soll die Wirtschaftsdüngerinjektion im Vergleich zur Schleppschlauchapplikation mit Einarbeitung betrachtet werden. Des Weiteren soll berechnet werden, wieviel die Wirtschaftsdüngerapplikation im Vergleich zur Ausbringung von mineralischen Düngemitteln kostet und welche Düngekosten eingespart werden können.

Nach *UPPENKAMP* (2007) kann bei der Bodenbearbeitung mit einem Kraftstoffverbrauch von 0,5 - 1,5 l/ha pro Zentimeter Bodentiefe ausgegangen werden. Somit könnten bei einer Verringerung der Injektionstiefe von 20 auf 12 cm zwischen 4 und 12 l/ha Kraftstoff (5,20 - 15,60 €, Stand: Juli 2014) eingespart werden.

Allerdings sollte auch beachtet werden, dass eine Wirtschaftsdüngerablage über einer Tiefe von unter 12 cm (ab Bodenoberkante) nicht sinnvoll erscheint, weil der Maiskeimling durch eine zu flache Ablage Salzschäden erleiden kann (*LAURENZ* 2012).

Zum Aufzeigen monetärer Vorteile einzelner Applikationsverfahren wurde, unter der Annahme einer Gülleausbringmenge von 30 m³/ha, die Schleppschauchausbringung mit sofortiger Einarbeitung gegenüber der Injektion (12 - 15 cm) von Wirtschaftsdüngern im Maisanbau verglichen. Die Substratinjektion in zwei Bändern übereinander wurde aufgrund fehlender langfristiger Erfahrungsgrößen nicht in diese Berechnung einbezogen. In beiden Fällen wird von einem durchschnittlichen Schlepper (176 kW) ausgegangen, der ein Güllefass mit 24 m³ Fassungsvermögen mit einem Schleppschauch mit 24 m Arbeitsbreite zieht. Die Einarbeitung erfolgt beim Schleppschauch innerhalb von vier Stunden nach der Ausbringung mit einem Grubber (6 m Arbeitsbreite, 15 cm Einarbeitung). Hinsichtlich des Injektors wird von einem Güllefass (30 m³) mit angebautem Unterfußinjektor (6 m Arbeitsbreite und 12 cm Injektionstiefe) ausgegangen. Bei beiden Verfahren wird Mastschweinegülle (Mastschweinegülle 3 % TM, 4,2 kg/m³ Gesamt N in FM, 3,3 kg/m³ NH₄-N in FM, 0,86 kg/m³ P in FM, 2,49 kg/m³ K in FM, 0,7 kg/m³ MgO in FM) ausgebracht (beispielhafte Annahmen nach *LAURENZ* 2009). Die Berechnungen beinhalten die Arbeitserledigungskosten (Gehälter, fixe und variable Maschinenkosten) und die Mehrwertsteuer (Tab. 10).

Tabelle 10: Verfahrenskosten Schleppschauch und Injektion (Kosten nach *JANSSEN* 2014)

Kostenverursacher	Schleppschauchausbringung	Injektion (12 cm)
	[€/ha]	[€/ha]
Arbeitserledigungskosten	61,60	51,00
Grubber	20,00	-
Injektor	-	20,00
MwSt. [19 %]	15,49	9,69
Gesamtkosten [€/ha]	97,09 €	80,69 €

Bei der Applikation von Wirtschaftsdüngern müssen neben den Verfahrenskosten auch Nährstoffverluste durch NH₃-Ausgasung hinzuberechnet werden, die sich aus jedem der betrachteten Verfahren ergeben. Mit 30 m³ Gülle werden 100 kg NH₄-N ausgebracht. Dabei werden der Schleppschlauchausbringung mit anschließender Einarbeitung 17 kg NH₄-N/ha Verluste und der Injektion 2 kg NH₄-N/ha Verluste angerechnet (MISSELBROOK ET AL. 2002) (Tab. 11).

Tabelle 11: Monetäre Bedeutung von NH₃-Verlusten verschiedener Gülleapplikationsverfahren

Applikationstechnik	NH ₃ -Verluste [kg TAN]	KAS N [€/kg]	Verlust [€/ha]
Schleppschlauch mit Einarbeitung	17	1,10	18,70
Injektion	2	1,10	2,20

Berechnungsgrößen nach: HUIJSMANS ET AL. (2003), HUIJSMANS ET AL. (1997), MISSELBROOK ET AL. (2002), MALGERYD (1998), SMITH ET AL. (2000) UND PAHL ET AL. (2001) und AGRARMARKT NRW (2015)

Des Weiteren muss beachtet werden, dass die Phosphatverfügbarkeit bei der Ausbringung mit dem Schleppschlauch im ersten Jahr nach der Applikation geringer ist als die der Injektion. Dadurch ergeben sich für das Verfahren Schleppschlauch Abzüge für die Phosphatverfügbarkeit. Diese errechnen sich aus dem P-Gehalt der Gülle (0,86 kg/m³ P) multipliziert mit einer 50 % igen Wirksamkeit (50 % schlechtere P-Verfügbarkeit bei der Schleppschlauchausbringung) und dem aktuellen Marktpreis für P-Düngemittel (BROEKER 2011).

Aufgrund geringerer Verfahrenskosten, geringerer Stickstoffverluste und Vorteilen bei der Phosphatverfügbarkeit hat die Injektion eine höhere monetäre Vorzüglichkeit als die Schleppschlauchausbringung (Tab. 12).

Tabelle 12: Vorzüglichkeit der Injektion gegenüber dem Schleppschlauch mit sofortiger Einarbeitung (Nährstoffpreise nach AGRARMARKT NRW 2015)

Kostenverursacher	Schleppschlauch mit Einarbeitung [€/ha]	Injektion [€/ha]
Verfahrenskosten	97,09	80,69
Verluste Stickstoff	18,70	2,20
Abzüge Phosphat	25,50	-
Gesamtkosten [€/ha]	141,29 €	82,89 €

In einem weiteren Schritt sollen die Kosten (Verfahrenskosten und Düngemittelkosten) der organischen mit der mineralischen Düngung verglichen werden. Zur Vergleichbarkeit beider Verfahren wird von einer beispielhaften Ausbringung von 30 m³ Gülle ausgegangen. Die Nährstoffmenge in 30 m³ Gülle wird als Berechnungsgrundlage für die Düngemenge mit mineralischen Düngemitteln genutzt. Bei Mastschweinegülle wird von einem N-Mineraldüngeräquivalent von 85 % (79 % im Düngjahr und 6 % im Folgejahr) ausgegangen (LAURENZ 2009). Die im Vergleich zum mineralischen Dünger nicht anrechenbaren 15 % Stickstoff werden der Wertigkeit der Gülle abgezogen.

Der mineralische Dünger wird von einem Anhängeschleuderstreuer mit 4,0 m³ Fassungsvermögen und 24 m Arbeitsbreite ausgebracht. Hinsichtlich der Ausbringungskosten wird von 1280 kg/ha Düngemittel ausgegangen, die in drei Überfahrten mit einem Düngerstreuer ausgebracht werden. Beim Vergleich der reinen Verfahrenskosten, zwischen der Ausbringung von organischen und mineralischen Düngemitteln, kann gezeigt werden, dass die Ausbringungskosten für mineralische Düngemittel deutlich geringer sind, als die von organischen Düngemitteln (Tab 13).

Tabelle 13: Vergleich der Verfahrenskosten für die Düngemittelausbringung zwischen der mineralischen und der organischen Düngung

Kostenverursacher	organische Düngemittel [€/ha]*		mineralische Düngemittel [€/ha]**
	Schleppschauch mit Einarbeitung	Injektion	Schleuderstreuer
Verfahrenskosten	97,09	80,69	43,02
Verluste Stickstoff	18,70	2,20	-
Gesamtkosten [€/ha]	115,79 €	82,89 €	43,02 €

*Berechnungen nach JANSSEN (2014)

**Datengrundlage KTBL (2005)

Bei der Ausbringung von 30 m³ Gülle werden die in Tabelle 14 dargestellten Nährstoffe ausgebracht.

Tabelle 14: Ausgebrachte Nährstoffmenge (kg/ha) bei der Ausbringung von 1 und 30 m³ Mastschweinegülle

Gülemenge [m ³ /ha]	Gesamt N [kg/ha]	NH ₄ -N [kg/ha]	P [kg/ha]	K [kg/ha]	MgO [kg/ha]
1	2,38	1,09	0,86	4,34	0,75
30	71,4	32,64	25,83	130,37	22,44

Der Nährstoffwert von 30 m³ Gülle entspricht umgerechnet in mineralische Düngemittel 303,02 €/ha (Tab. 15). Hierbei wurde unterstellt, dass nur 85 % des Stickstoffs aus der Gülle im ersten Jahr nach der Ausbringung anrechenbar sind.

Tabelle 15: Berechnung der mineralischen Düngung bezogen auf 30 m³/ha Nährstoffe aus der Gülleausbringung (Düngemittelpreise nach *AGRARMARKT NRW* 2015)

Düngemittel	Düngerpreis [€/t]	Düngung [kg/ha]	Kosten [€/ha]
Harnstoff (46 % N)*	355,00	131,94	46,84
TSP (20 % P)	410,00	131,46	53,89
Korn Kali (25 % K und 10 % MgO)	415,00	523,6	217,29
MgO		52,36	
Gesamtpreis			318,02
Wert Gülle**			303,02

*Kalkulation Stickstoffdüngung auf Basis einer Mineraldüngeräquivalenten von 85 % bei Gülle

** Gesamtpreis abzüglich Kosten MgO, die mineralisch mit Korn Kali ausgebracht werden, aber nicht in Gülle enthalten sind

Der Marktpreis von Gülle unterscheidet sich regional sehr stark. Von Regionen mit einem hohen Wirtschaftsdüngeranfall muss Wirtschaftsdünger in Regionen mit einer negativen Nährstoffbilanz exportiert werden. Es müssen mindestens 10 €/m³ gezahlt werden, damit die Gülle 100 km verbracht wird (KÜHN 2006). Wenn der Wirtschaftsdünger in der Region genutzt werden kann, spielen die höheren Ausbringungskosten keine große Rolle, weil diese wesentlich günstiger sind als der Transport über große Distanzen. Aus diesem Grund sollte die Nutzung von Wirtschaftsdüngern zur bedarfsgerechten Grunddüngung in Regionen mit starkem Wirtschaftsdüngeranfall Vorrang haben.

Die ökonomische Verfahrensbewertung zeigt einen ersten praxisnahen Ansatz zur Verfahrensbewertung und muss zur Anwendung auf die Praxis an die jeweilige Betriebsstruktur und die dazugehörigen Betriebszweige angepasst werden.

5.1.4 Ökonomische Bewertung des Einsatzes von Nitrifikationsinhibitoren

Durch den Einsatz von DMPP konnten im Feldversuch (Laufzeit 176 Tage, Boden: Plaggenesch) die N_{\min} -Gehalte nach der Wirtschaftsdüngerausbringung im Boden nach der Ernte um 15 kg/ha N_{\min} -N gegenüber allen gedüngten Varianten gesteigert werden. Dies ist mit *DIEZ LOPEZ ET AL.* 2008 vergleichbar. Im Mikrokosmenversuch konnten die N_2O -Emissionen der mit DMPP behandelten Varianten auf dem Plaggenesch im Durchschnitt aller gedüngten Varianten über zwei Böden um 45 % reduziert werden. Die N_2O -Emissionen konnten im Feldversuch durch DMPP um durchschnittlich 33 % reduziert werden. Im Feldversuch konnte der Zusatz von DMPP bei der Gülleinjektion die Maiserträge um 20 dt/ha gegenüber der Gülleinjektion ohne DMPP Zusatz steigern. *HOFMAIR* (2000) geht von Ertragssteigerungen zwischen 2 - 5 dt/ha aus. In den folgenden Beispielrechnungen sollen die Angaben von *HOFMAIR* (2000) genutzt werden, weil der eigene Feldversuch nicht über mehrere Jahre wiederholt wurde und die Ertragsunterschiede nicht statistisch abgesichert sind.

Der Nitrifikationsinhibitor Entec[®] (flüssig) enthält 62,5 g DMPP/l. Die Aufwandmenge ist abhängig von der Berührungsfläche zwischen Wirkstoff, Wirtschaftsdünger und Boden. Bei einer Wirtschaftsdüngerapplikation mit dem Schleppschlauch und anschließender Einarbeitung mit dem Pflug (Arbeitstiefe 30 cm) wird eine Aufwandmenge von 8 l/ha Entec[®] (flüssig) (30,40 €) empfohlen. Bei einer Einarbeitungstiefe von 20 cm (Grubber) werden 6 l/ha Entec[®] (flüssig) (22,80 €) eingesetzt. Wohingegen bei der Injektion von Wirtschaftsdüngern nur 4 l/ha (15,20 €) Entec[®] (flüssig) verwendet werden, weil die Berührungsfläche zwischen Wirkstoff, Wirtschaftsdünger und Boden hier am geringsten ist (*BERWINKEL* 2014)

Nach *IPCC* (2006) gehen ca. 1 % des gedüngten Stickstoffs als direkte N_2O -Emissionen verloren. Hinzu kommen weitere indirekte N_2O -Verluste, die auf die NO_3 -N-Auswaschung zurückzuführen sind. Bei einer Düngung mit 150 kg N könnte DMPP die N_2O -N Verluste von 1,5 auf 0,825 kg N_2O -N/ha absenken (Wirkung DMPP 45 %, Durchschnitt aus eigenen Untersuchungen auf einem Plaggenesch).

In zwei Beispielberechnungen sollen an Hand der eigenen Ergebnisse und Literaturangaben der Einsatz des Nitrifikationsinhibitors DMPP unter der Annahme von 150 kg/ha N-Düngung und dem Anbau von Silo- und Körnermais bewertet werden. Abhängig von der Aufwandmenge des Nitrifikationsinhibitors und der Maisverwertung ergeben sich durch den Einsatz von DMPP monetäre Vorteile (Tab. 16 und 17).

Tabelle 16: Monetäre Bewertung des Einsatzes von Entec® (flüssig) bei der Wirtschaftsdüngerinjektion im Silomaisanbau

Parameter	Menge	Parameterkosten	[€/ha]
N ₂ O-N	0,6 kg N ₂ O-N	1,10 €/kg*	0,88
NO ₃ -N	15 kg N _{min} /ha	1,10 €/kg*	16,50
Mehrertrag Silomais	5 dt/ha	2,30 €/dt**	11,50
Kosten DMPP Injektion	4 l/ha	3,80 €/l	15,20
Vorteil			13,68 €/ha

*AGRARMARKT NRW (2015)

**MAISKOMITEE (2015)

Tabelle 17: Monetäre Bewertung des Einsatzes von Entec® (flüssig) bei der Wirtschaftsdüngerabfuhr mit dem Schleppschlauch und Einarbeitung mit dem Grubber im Körnermaisbau

Parameter	Menge	Parameterkosten	[€/ha]
N ₂ O-N	0,6 kg N ₂ O-N	1,10 €/kg*	0,88
NO ₃ -N	15 kg N _{min} /ha	1,10 €/kg*	16,50
Mehrertrag Körnermais	5 dt/ha	8,96 €/dt**	44,80
Kosten DMPP Injektion	6 l/ha	3,80 €/l	22,80
Vorteil			39,38 €/ha

*AGRARMARKT NRW (2015)

**MAISKOMITEE (2015)

Die verlustmindernde Wirkung von DMPP setzt den Anbau von Zwischenfrüchten voraus. Ansonsten kommt es durch den angereicherten N_{min}-Gehalt zur NO₃-N Auswaschung während des Winterhalbjahres.

5.1.5 Einordnung von Strategien zur Verminderung von Stickstoffverlusten (NH₃, N₂O und NO₃-N) bei der Wirtschaftsdüngerabfuhr

In dieser Arbeit wurden zwei wesentliche Strategien betrachtet, um Stickstoffverluste bei der Wirtschaftsdüngerabfuhr zu reduzieren. Die Höhe von Stickstoffverlusten ist abhängig vom Standort, durch die Applikationstechnik und den Einsatz von

Nitrifikationsinhibitoren zu beeinflussen. Alle im Feldversuch untersuchten Applikationstechniken konnten NH_3 -Emissionen unter die Bestimmbarkeitsgrenze reduzieren.

Eine Einarbeitung von Wirtschaftsdüngern nach der Applikation ist vorgeschrieben. Darüber hinaus sollte die Injektion von Wirtschaftsdüngern durchgeführt werden, wenn standortbedingt keine erhöhten N_2O -Emissionen durch die Injektion zu erwarten sind. Die Injektion von flüssigen organischen Wirtschaftsdüngern hat das Ziel, NH_3 -Verluste bei der Ausbringung zu reduzieren und die im Dünger enthaltenen Nährstoffe näher an der Pflanzenwurzel zu platzieren. Mit Gülle als Unterfußdünger lassen sich Mineraldüngemittel einsparen. Dadurch kann die betriebliche N- und P-Bilanz entlastet werden. Somit trägt das Verfahren zum Boden-, Klima-, und Wasserschutz bei. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens ist die Geruchsreduktion bei der Ausbringung. Diese hat eine positive Auswirkung auf die Akzeptanz der Landwirtschaft, besonders in dicht besiedelten Regionen (ANONYM 2008 und LAURENZ 2012).

Die Injektion von Gülle und Gärrest in 20 cm Tiefe in den Erd-Niedermoorboden im Laborversuch zeigte, gegenüber allen anderen Varianten, signifikant ($P < 0,01$) erhöhte N_2O -Emissionen aufgrund erhöhter Anteile organischer Substanz und einer erhöhten FK gegenüber den beiden anderen untersuchten Böden. Dies lässt die Vermutung zu, dass auch im Freiland auf Moorstandorten aufgrund höherer Anteile an leicht verfügbarem organischen Bodenkohlenstoff und höheren Bodenwassergehalten erhöhte N_2O -Emissionen nach Wirtschaftsdüngerinjektion freigesetzt werden (BEAUCHAMP 1997, WEIER ET AL. 1993 und SWERTS ET AL. 1996). Eine erhöhte Bodenfeuchtigkeit auf Anmoor- oder Graslandstandorten im Frühjahr - zum Zeitpunkt der Düngung - fördert eine erhöhte Denitrifikation. Auf diesen Standorten können durch den Einsatz der Schleppschlauchapplikation die Entstehung von N_2O -Emissionen eingeschränkt werden, weil die Einarbeitung nicht unter vollständigem Sauerstoffabschluss stattfindet, wie es bei der Injektion gegeben ist.

Da es auf den anderen untersuchten Böden ($< 3\% \text{ C}_{\text{org}}$; $< 30\% \text{ H}_2\text{O vol.}$) zwischen den Applikationstechniken, nur geringe Einflüsse der Applikationstechnik auf die Höhe der freigesetzten N_2O -Emissionen gab, kann auf Standorten mit einem geringen Anteil an organischer Substanz und einem niedrigem Wassergehalt die Injektionstechnik für

die Wirtschaftsdüngerapplikation zur Reduzierung von NH_3 -Verlusten eingesetzt werden, ohne N_2O -Emissionen deutlich zu erhöhen.

Sowohl im Mikrokosmen- als auch im Feldversuch konnte gezeigt werden, dass der Nitrifikationsinhibitor DMPP die Umwandlung von $\text{NH}_4\text{-N}$ zu $\text{NO}_3\text{-N}$ reduzieren kann und der N_{min} -Gehalt nach Versuchsende bei den mit DMPP behandelten Varianten um 16 % (6 - 26 %) erhöht war. Die Wirkung des Nitrifikationsinhibitors auf die Freisetzung von N_2O -Emissionen kann im Mikrokosmenversuch eindeutig bestätigt werden (45 % N_2O -Reduktionspotential). Im Feldversuch konnte der Nitrifikationsinhibitor die N_2O -Emissionen gegenüber allen gedüngten Varianten mit Ausnahme der Gülleinjektion reduzieren. Die Reduktion der N_2O -Emissionen lag im Durchschnitt bei 33 %.

Allerdings muss auch beachtet werden, dass es derzeit nur wenige Untersuchungen zur anuellen Wirkung von Nitrifikationsinhibitoren gibt. *PFAB ET AL. (2012)* und *LIU ET AL. (2013)* konnten in ihren Versuchen zeigen, dass die Wirkung von Nitrifikationsinhibitoren bezogen auf ein ganzes Jahr eingeschränkt ist. Durch den Einsatz von Nitrifikationsinhibitoren wird Stickstoff im Boden stabilisiert. Im Winterhalbjahr, wenn keine Stickstoffaufnahme über die Vegetation erfolgt, kann dieser Stickstoff besonders bei Frost-Tau-Zyklen im Boden nitrifiziert und denitrifiziert werden, sodass N_2O entsteht (*JUNGKUNST ET AL. 2006*). Aus diesem Grund sollten, zur effizienten Verwertung von überschüssigem N_{min} -Stickstoff im Boden, Winterzwischenfrüchte angebaut werden.

In den eigenen Untersuchungen hat die Gülle- und Gärrestinjektion nicht zu Ertragsvorteilen gegenüber der Schleppschlauchausbringung geführt. Ähnliche Ergebnisse können *NYORD ET AL. (2012)* bestätigen. Allerdings konnten in der Studie von *NYORD ET AL. (2012)* höhere Rohproteingehalte bei Winterweizen in den Varianten mit Injektionsdüngung festgestellt werden.

Die durchgeführten Berechnungen zur Vorzüglichkeit einzelner Verfahren zeigen, dass die Injektion auf Grundlage von Praxisdaten kostengünstiger ist als die Nutzung der Schleppschlauchausbringung mit Einarbeitung innerhalb von vier Stunden nach der Wirtschaftsdünger- ausbringung. Hinzu kommen bei der Schleppschlauchapplikation Stickstoffverluste, die auf das Gesamtverfahren

angerechnet werden müssen. Bei der direkten Einarbeitung nach der Ausbringung von Gülle oder Gärrest wurden in den eigenen Untersuchungen nicht messbare NH_3 -Emissionen freigesetzt. Auf die Praxis bezogen muss aber mit Verlusten gerechnet werden, weil in den meisten Fällen nicht direkt im Anschluss an die Schleppschlauchausbringung eingearbeitet wird.

5.2 Phosphor

5.2.1 Evaluierung methodischer Versuchsansätze

Die Düngewirkung von unterschiedlichen thermochemisch aufbereiteten Klärschlammaschen wurde in einem Freilandgefäßversuch untersucht. Bei der Versuchsdurchführung im Gefäßversuch konnte eine homogene Nährstoffversorgung aller Versuchsvarianten sichergestellt werden.

Die im Versuch untersuchten Düngeprodukte wurden im Labor hergestellt. Aus diesem Grund war es zum Zeitpunkt der Versuchsanstellung nicht möglich größere Düngemengen für einen Feldversuch bereitzustellen.

5.2.2 Düngewirkung von aufbereiteten Klärschlammaschen

Die thermochemische Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm hat zum Ziel, die Zufuhr bedenklicher Nebenbestandteile, Schadstoffe und Krankheitserreger in den Boden, bei direkter Klärschlammverwertung, zu vermeiden. Die in dieser Untersuchung durchgeführten Versuche zur Düngewirkung von Phosphaten aus dem Phosphorrecycling aus Klärschlammasche zeigen, dass Verfahren zur Verfügung stehen, mit denen hochwirksame P-haltige Düngemittel aus Klärschlämmen und Klärschlammaschen gewonnen werden können.

Eine gute Düngewirkung ergibt sich aufgrund einer hohen Neutralammoncitratlöslichkeit des im Düngemittel vorhandenen Phosphats (SCHNUG UND KRATZ 2009). Die P-Löslichkeiten der untersuchten Düngeprodukte wurden vor der Düngung analysiert und im Gefäßversuch evaluiert. Es besteht eine Korrelation ($r = 0,63$) zwischen der P-Aufnahme und der Neutralammoncitratlöslichkeit. Die mineralische Zusammensetzung der Phosphatdüngemittel wurde in einem zweiten Schritt röntgendiffraktometrisch untersucht. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Mineralstrukturen von TSP ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$) sehr ähnlich zu denen von thermochemisch aufbereiteten Klärschlammaschen ($\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$ und $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \times 0,05\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) sind. Bei einer hohen Übereinstimmung der mineralischen Zusammensetzung eines Recyclingprodukts mit herkömmlichen Phosphatdüngemitteln kann auf eine gute Löslichkeit und eine hohe Pflanzenverfügbarkeit geschlossen werden (REX ET AL. 2013).

Zur weiteren Bewertung der thermochemisch behandelten Klärschlammaschen kann deren „Relative Agronomische Effizienz“, $RAE = (\text{Ertrag Testdünger} / \text{Ertrag Standarddünger})$ berechnet werden (KRATZ UND SCHNUG 2008). Als Standarddünger dient in diesem Fall Triplesuperphosphat ($RAE = 100$). Die RAE für die beiden untersuchten „Glüphosphate“ beträgt über alle Stufen hinweg 102 % („Glüphosphat 1“) und 109 % („Glüphosphat 2“). Die Klärschlammasche, die in glühender Konverterschlacke aufgeschlossen wurde, hat eine RAE von 96 %. Die mittlere RAE über alle untersuchten Produkte liegt bei 103 %. Die unbehandelte Klärschlammasche hat eine RAE von 21 % und liegt mit ihrer RAE damit deutlich unter der von thermochemisch behandelten Klärschlammaschen. Somit ist die Ertragswirksamkeit der untersuchten Produkte vergleichbar mit der von TSP.

5.2.3 Verfahrenstechnische Einordnung des P-Recyclings aus Klärschlammaschen

Bei dem Phosphorrecycling aus Klärschlamm kann unterschieden werden zwischen der P-Rückgewinnung direkt aus dem Abwasserstrom der Kläranlage und der Rückgewinnung von Phosphaten aus Klärschlammasche.

Bei direkt aus dem Abwasserstrom gewonnenen Phosphaten handelt es sich um Magnesium-Ammonium-Phosphate (MAP, Struvit), die im sogenannten „Seaborne-Verfahren“ hergestellt werden. Durch die Zugabe von Schwefelsäure zum Klärschlamm und anschließender Zentrifugation zur Trennung der festen von der flüssigen Phase, entsteht unter der Zugabe von Magnesiumoxid ein amorphes Gemisch aus Calciumphosphaten, Magnesiumammoniumphosphaten und Magnesiumphosphaten. Die aus dem Seaborne Verfahren resultierenden Düngeprodukte weisen eine hohe Löslichkeit in Neutralammoncitratlösung auf und können je nach Herkunft des verwendeten Klärschlammes eine Düngewirkung auf dem Niveau von TSP erzielen (CABEZA ET AL. 2011). Bezogen auf das Verfahren ist die P-Ausbeute aus dem aufgeschlossenen und gefällten Klärschlamm mit weniger als 50 % gering. Bei Herstellungskosten zwischen 9 - 16 €/kg P kann davon ausgegangen werden, dass Seaborne Produkte gegenüber TSP oder sonstigen konventionellen mineralischen P-Düngemitteln nicht wettbewerbsfähig sind (ZESSNER ET AL. 2013 und JUNG ET AL. 2003). Die hohen Verfahrenskosten sprechen gegen eine flächendeckende Klärschlammverwertung nach diesem Prinzip.

Ein anderes Verfahren, das Phosphor aus unaufbereitetem Klärschlamm recycelt ist das Mephrecverfahren. Hierbei wird getrockneter Klärschlamm in Briketts gepresst und bei 1450 °C verbrannt. Dabei werden alle organischen Bestandteile zerstört und Schwermetalle können abgeschieden werden. Die Phosphorausbeute bezogen auf den Kläranlagenzulauf beträgt 70 %. Damit ist dieses Verfahren effizienter als nasschemische Verfahren. Allerdings ist die Produktqualität der Düngeprodukte nicht vergleichbar mit der von Produkten aus der nasschemischen Herstellung. Die Löslichkeit ist geringer (23 % NAC Löslichkeit) und das Endprodukt ist nicht homogen. Vorteil von Produkten aus diesem Herstellungsverfahren ist deren sehr geringe Schwermetallbelastung.

Eine weitere Option für ein P-Recycling bieten chemisch oder thermochemisch aufbereitete Klärschlammaschen. Hinsichtlich der enthaltenen Schwermetallgehalte liegen unbehandelte Klärschlammaschen oft über den Grenzwerten der Abfallklärschlammverordnung (MATTENBERGER ET AL. 2010). Aufgrund einer zukünftigen Einstufung von Klärschlammaschen nach der Düngemittelverordnung können keine unbehandelten Klärschlammaschen ausgebracht werden.

Bei dem P-Recycling aus Klärschlammasche sollten Aschen aus der Monoverbrennung genutzt werden, da ansonsten die P-Verfügbarkeit im daraus resultierenden Produkt eingeschränkt ist und Schwermetalle angereichert vorliegen können. Verfahren, die bei dem Phosphorrecycling Klärschlammasche aus der Monoverbrennung nutzen, weisen ein P-Rückgewinnungspotential von 60 - 90 % bezogen auf den Kläranlagenzulauf auf (ZESSNER ET AL. 2013).

Eine einfache Möglichkeit zur Herstellung eines P-Düngemittels aus Klärschlammasche ist der Aufschluss von Klärschlammasche in Schwefel- oder Phosphorsäure. Die Phosphatlöslichkeit dieser Produkte liegt im oberen Bereich (90 % Wasser und Neutralammoncitratlöslichkeit). Die Herstellungskosten dieser Produkte setzen sich zusammen aus den Kosten für Klärschlammasche und den Kosten für Schwefelsäure und Phosphorsäure. Die Kosten für Schwefel- und Phosphorsäure sind tendenziell zunehmend, so dass sich die Herstellungskosten langfristig erhöhen. Die Herstellungskosten liegen zwischen 1,20 - 4,40 €/kg P (PINNEKAMP ET AL. 2011). Der Aufschluss von Klärschlammasche mit Schwefel- oder Phosphorsäure mag bei einer

ersten Betrachtung eine Vorzüglichkeit gegenüber anderen Verfahren haben. Es sollte aber auch beachtet werden, dass die pflanzenverfügbaren Phosphatanteile dieser Produkte zum Teil aus der Phosphorsäure stammen. Somit handelt es sich bei genauer Betrachtung nicht um ein reines Recyclingprodukt, sondern um ein Recyclingprodukt mit Zusatz von sehr gut pflanzenverfügbaren Phosphaten.

Weitere Verfahren bereiten Klärschlammasche durch den Zusatz von Additiven (Na, Ca und Si) auf. Daneben kann Klärschlammasche thermochemisch in glühender Konverterschlacke aufgeschlossen werden. Mit Verfahren dieser Art können P-Recyclingprodukte mit einer hohen P-Löslichkeit (86 - 106 % NAC-Löslichkeit) hergestellt werden. Durch die thermochemische Behandlung werden schwer lösliche $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ Verbindungen zu $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$ und $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \times 0,05\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ umgewandelt. Eine röntgendiffraktometrische Untersuchung der mineralischen Matrix ergab für die in dieser Studie untersuchten Produkte eine sehr hohe mineralische Ähnlichkeit mit der von TSP ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$). Das deutet darauf hin, dass die mineralische Zusammensetzung einen entscheidenden Einfluss auf die P-Verfügbarkeit hat. Des Weiteren wird bei diesen Verfahren die organische Substanz vollständig durch zweimalige Verbrennung (Monoverbrennung und Anschlussverfahren) zerstört. Die Schwermetallgehalte der P-Recyclingprodukte werden auf ein Minimum reduziert. Organische Schadstoffe und Krankheitserreger können durch Verfahren dieser Art vollständig eliminiert werden.

Die Marktpreise für Produkte aus der thermochemischen Aufbereitung mit chemischen Additiven würden bei großtechnischer Produktion zwischen 2,50 und 3,50 €/kg P liegen (BREUER 2015). Damit liegen die Herstellungskosten bzw. späteren marktfähigen Preise dieser Produkte geringfügig über dem Preisniveau von konventionellen mineralischen Düngern (PINNEKAMP 2007 und BREUER 2015). Bei der Nutzung von P-Recyclingdüngern, die aus Konverterschlacke und Klärschlammasche hergestellt werden, würden die Preise bei 2,15 €/kg P liegen. Damit sind die Produktpreise mit denen von TSP vergleichbar (Tab. 18) (AGRARMARKT NRW 2015).

Tabelle 18: Übersicht verschiedener Klärschlammrecyclingverfahren im Hinblick auf P_{total} , P_{WNA} , P_{NAC} , P_{H_2O} und Preis (Preise angelehnt an JUNG ET AL. 2003, PINNEKAMP ET AL. 2011, AGRARMARKT NRW 2015 UND BREUER 2015)

Verfahren	P_{total} [%]*	P_{WNA} [%]*	P_{NAC} [%]*	P_{H_2O} [%]*	Preis [€/kg P]**
unaufbereitete KSA	4,07 - 9,03	34 - 62	54	0,1	+ 0,02 - 0,1
Seaborne (nasschemisch)	15,72	95		14,61	9,00 - 16,00
thermochemisch	5,14		90		2,50 - 3,50
KSA + Konverterschlacke	1,64		106,4		2,15
Säureaufschluss	5,14	90		89,61	1,20 - 4,40
TSP (20 % P)	19,49	> 80	102,6	> 80	2,15

* aus eigenen Untersuchungen entnommen

** Fracht frei Landwirt

WNA = Wasser- und Neutralammoncitratlöslichkeit

NAC = Neutralammoncitratlöslichkeit

H₂O = Wasserlöslichkeit

Beim Vergleich der derzeitigen P-Recyclingverfahren ist davon auszugehen, dass sich thermochemische Verfahren durchsetzen werden, weil die hergestellten Produkte eine sehr hohe Düngewirkung haben, die Schwermetallgrenzwerte nicht überschreiten und hygienisch einwandfrei sind.

In Zukunft müssen Verfahrensschwächen behoben und eindeutige rechtliche Regelungen zum Einsatz von P-Recyclingdüngemitteln geschaffen werden. Dies sollte durch eine Verfahrensverbesserung und nicht durch eine Verdünnung der Produkte mit mineralischen Düngemitteln erfolgen.

P-Recyclingprodukte bieten neben der Schonung von mineralischen P-Reserven auch ökologische Vorteile. Bei der Herstellung von einer Tonne Phosphorsäure fallen 37,8 t Gesteinsschutt und sonstige Materialien an (EUROPÄISCHE KOMMISSION 2013), das führt zu einer erheblichen Umweltzerstörung. Durch ein effizientes Phosphorrecycling kann dem entgegengewirkt werden. Die Schwermetallgehalte in den thermochemisch aufbereiteten Produkten liegen unter den Grenzwerten der Düngemittelverordnung (ANONYM 2012).

5.3 Bewertung von Verfahren zur Verminderung von Verlusten im Stickstoff- und Phosphorkreislauf

Bei den untersuchten Verfahren zur Verminderung von Stickstoff- und Phosphorverlusten im Nährstoffkreislauf handelt es sich grundsätzlich um verschiedene Herangehensweisen. Im Stickstoffkreislauf sollen Nährstoffe eingespart werden, die zu Umweltbelastungen führen. Im Phosphorkreislauf soll Phosphor zurückgewonnen werden.

Die eigenen Untersuchungen zeigen, dass die Applikationstechnik nur auf Böden mit hohem Wasser- und Kohlenstoffgehalt einen Einfluss auf N₂O-Emissionen hat. Die Wirkung von Verfahren zur Verminderung von Stickstoffverlusten ist vom Boden abhängig. Keines der untersuchten Applikationsverfahren zeigte auf Böden mit geringem Wasser- und Kohlenstoffgehalt einen eindeutigen Einfluss auf die Freisetzung von N₂O-Emissionen. Deshalb kann sich unter ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten für die Injektionstechnik ausgesprochen werden.

Der Einsatz eines Nitrifikationsinhibitors kann N_{min}-Gehalte im Boden nach der Ernte durchschnittlich um 16 kg N_{min}/ha steigern. Dadurch steigt die Gefahr von NO₃⁻-Auswaschungen ab der Ernte, wenn auf den Anbau von Zwischenfrüchten verzichtet wird. Der Einsatz eines Nitrifikationsinhibitors kann in einem der durchgeführten Versuche die N₂O-Emissionen um durchschnittlich 45 % reduzieren. In dem anschließenden Feldversuch konnte der Effekt des Nitrifikationsinhibitors (N₂O-Reduktion 33 %) gegenüber den gedüngten Varianten mit Ausnahme der Gülleinjektion in 15 cm bestätigt werden. Stickstoffverluste lassen sich im Vergleich zum Phosphorrecycling durch geringe Investitionen realisieren. Der Anwender selbst profitiert hierbei von der Nutzung der Verlustminderungsmaßnahmen (Abb. 35).

Bei der Aufbereitung von Klärschlamm zu Phosphatdüngemitteln handelt es sich um einen ganzheitlichen Verfahrensansatz zur Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser. Die Produktqualität (P-Löslichkeit und P-Düngewirkung) der untersuchten Produkte kann mit der von konventionellen Düngemitteln (z.B. TSP) verglichen werden. Eine erfolgreiche großtechnische Umsetzung der vorgestellten P-Recyclingverfahren ist stark abhängig vom zukünftigen Verlauf der Phosphatpreise und erfordert hohe Investitionen (BREUER 2015). Gegenüber den genannten

Möglichkeiten zur Minimierung von Stickstoffverlusten sind die genannten P-Rückgewinnungsverfahren relativ neu und noch nicht im Markt etabliert. Durch eine Umsetzung aller Klärschlamm P-Recyclingverfahren könnten bis zu 60 % der in Deutschland abgesetzten mineralischen Phosphatdünger ersetzt werden (GETHKE-ALBINUS 2012 UND ANONYM 2014). Allerdings ist nichts darüber bekannt, wie die Produkte im Markt angenommen werden würden (Abb. 33).

KS Aufbereitungsverfahren

P-Löslichkeit: > 90 % NAC
 Düngewirkung (RAE): bis zu 109 % von TSP
 Produktpreis: 1,20 - 16,00 €/kg P

Wirtschaftsdüngerausbringung

Technik: Injektion vs. Schleppschlauch mit Einarbeitung
 NH₃: Reduktion > 99 %
 N₂O: Technikeinfluss bei hohen Corg und H₂O Bodengehalten
 Verfahrenskosten: 82 - 141 €/ha für 30 m³ Gülle/Gärrest

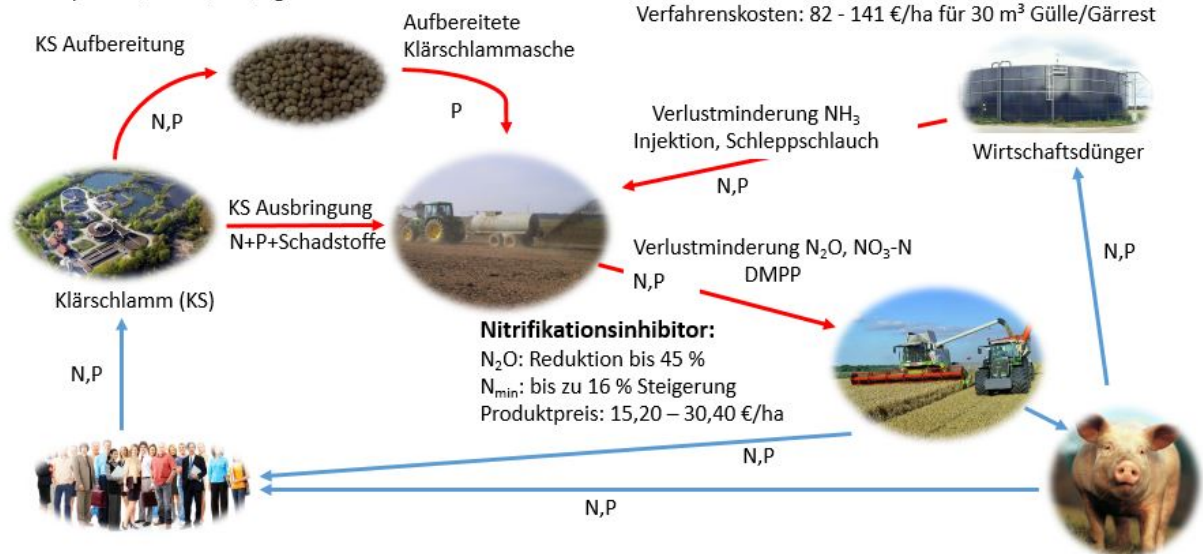


Abbildung 33: Verlustminderungsmaßnahmen zum Eingriff in den Stickstoff- und Phosphorkreislauf und deren Bewertung, rot = Eingriffsmöglichkeiten in den Stickstoff und Phosphorkreislauf (eigene Darstellung nach Bildquellen von *AMT FÜR ERNÄHRUNG, SOZIAL PR* (2013), *LANDWIRTSCHAFT UND FORSTEN NEUMARKT I.D.OPF.* (Jahr unbekannt), *PLANTEC* (2015), *AWA* (2006), *BAYERFARM* (2015), *BOHRA INDUSTRIES LTD* (2015) und *DLZ AGRARMAGAZIN* (2012))

Alle untersuchten Verfahren können Nährstoffverluste mindern und haben geringe ökologische Nebenwirkungen. Zur Beurteilung der Verfahrensökonomie beim P-Recycling können in dieser Arbeit nur eingeschränkt Aussagen getätigt werden, weil erhobene Daten für eine Beurteilung nicht ausreichend sind oder sich Verfahren noch nicht langfristig etabliert haben.

6 Fazit

Die Minimierung von Nährstoffverlusten im Stickstoff- und Phosphorkreislauf lassen sich durch sehr einfache bis hin zu komplexen Verfahren erzielen. Alle untersuchten Verfahren zeigen ökologische Vorteile. Eine ökonomische Voreinschätzung zeigt bei einigen Verfahren ein Umsetzungsrisiko. Zu einer besseren Beurteilung ökonomischer Vorteile von P-Recyclingprodukten müssten diese im Markt mit Pilotprojekten etabliert werden.

Die durchgeführten Untersuchungen lassen folgendes Fazit zu:

Stickstoff:

- Eine Injektion oder direkte Einarbeitung von Gülle und Gärrest nach der Applikation kann NH_3 -Emissionen unter die Bestimmungsgrenze reduzieren.
- Die Applikationstechnik hat einen geringeren Einfluss auf die Höhe der freigesetzten N_2O -, CH_4 - und CO_2 -Emissionen nach der Wirtschaftsdüngerausbringung als der Einflussfaktor Boden.
- Die Injektion setzt tendenziell, aber unabhängig von der Injektionstiefe höhere N_2O -Emissionen frei als die Schleppschlauchausbringung.
- Die beiden Wirtschaftsdünger, Gülle und Gärrest, unterscheiden sich nur geringfügig in ihrem Einfluss auf die Freisetzung von N_2O -, CH_4 -, und CO_2 -Emissionen.
- Die Gülleapplikation in zwei Bändern übereinander (10 und 20 cm) führt zu höheren N_2O -Emissionen als die Gülleinjektion in 15 cm Tiefe und zeigt keine Ertragsvorteile.
- Injektion und Schleppschlauchausbringung von Gülle und Gärrest unterscheiden sich nicht signifikant in ihrem Einfluss auf N_{min} -Gehalte.
- Ein praxisnaher Vergleich zwischen Injektion und Schleppschlauch zeigt die monetäre Vorzüglichkeit der Injektionstechnik (82 €/ha) gegenüber der Schleppschlauchapplikation (141 €/ha).
- Der Nitrifikationsinhibitor 3,4-Dimethyl-Pyrazol-Phosphat reduziert die Umwandlung von $\text{NH}_4\text{-N}$ zu $\text{NO}_3\text{-N}$, reduziert die $\text{NO}_3\text{-N}$ -Auswaschung und erhöht den N_{min} -Rest-Gehalt im Boden nach der Ernte um durchschnittlich 16 %. Die Wirkung von DMPP ist nicht von der Applikationstechnik abhängig. Die N_2O -Emissionen können durch den Zusatz von DMPP zu Gülle oder Gärrest

zwischen 33 und 45 % reduziert werden. Die Wirkung des Nitrifikationsinhibitors DMPP auf die Reduzierung von N₂O-Emissionen muss auf weiteren Standorten mit einem geringen N₂O-Emissionspotential untersucht werden.

Phosphorrecycling:

- Unbehandelte Klärschlammaschen eignen sich aufgrund ihrer schlechten P-Löslichkeit nicht für eine P-Düngung.
- Eine thermochemische Behandlung von Klärschlammasche (Klärschlammasche + Ca, Na, Si; Klärschlammasche aufgeschlossen in Konverterschlacke) wandelt die in Klärschlammasche schlecht verfügbaren P-Formen (Ca₃(PO₄)₂) in gut lösliche P-Formen (Ca(H₂PO₄)₂ x H₂O und Ca₂SiO₄ x 0,05Ca₃(PO₄)₂) um.
- Thermochemisch behandelte Klärschlammaschen (102 %) können in ihrer relativen agronomischen Effizienz mit der von Triplesuperphosphat (100 %) verglichen werden.
- Durch die thermochemische Aufbereitung von Klärschlammaschen (2,15 – 3,50 €/kg P) könnten marktfähige Produkte (2,15 €/kg P TSP, AGRARMARKT NRW 2015) hergestellt werden.

Alle untersuchten Verfahren können Stickstoff- und Phosphorverluste im Nährstoffkreislauf reduzieren, ohne dadurch bei richtiger Verfahrensanwendung zu ökologischen Nachteilen zu führen.

7 Ausblick

In Zukunft werden die untersuchten Fragestellungen einer ressourcenschonenden Nährstoffnutzung und die weitestgehende Schließung von Nährstoffkreisläufen zunehmend an Bedeutung gewinnen. Es muss versucht werden, mit einem gezielten Nährstoffmanagement, an erster Stelle die Ausschleusung von Nährstoffen aus dem Nährstoffkreislauf des Agrarsystems zu minimieren und durch Nahrungsmittel und nachwachsende Rohstoffe ausgeschleuste Nährstoffe zurückzugewinnen. Hierdurch können Umweltrisiken minimiert, Rohstoffe geschont und Abhängigkeiten von internationalen Rohstoffmärkten reduziert werden.

Zur Minimierung von Stickstoffverlusten:

Grundsätzlich müssen weitere Versuche zur Freisetzung von N₂O-Emissionen auf Böden mit unterschiedlichen Kohlenstoff- und Wassergehalten durchgeführt werden, damit eine klare Grenze gezogen werden kann, ab wann eine Injektion zu deutlich erhöhten N₂O-Emissionen führt.

In weiteren Feldversuchen müssen unterschiedlichen Aufwandmengen von Entec® (flüssig) und deren Einfluss auf die Minimierung von Stickstoffverlusten untersucht werden.

Die Injektion von zwei übereinander liegenden Güllebändern sollte auf nährstoffarmen Böden unter dem Gesichtspunkt einer verbesserten P-Versorgung geprüft werden.

Zum P-Recycling:

Die untersuchten Verfahrenstechniken zum P-Recycling sind in ihren Grundlagen größtenteils ausgereift. In Zukunft muss weiter daran geforscht werden, dass die hergestellten Produkte eine gleichbleibende Qualität aufweisen und homogen sind. Außerdem gilt es die Konkurrenzfähigkeit der Verfahren zu optimieren, damit sich die Marktpreise der vorgestellten Produkte den Preisen von TSP und weiteren konventionellen P-Düngemitteln weiter angleichen.

In weiteren Untersuchungen sollte geprüft werden, ob Klärschlammaschen zusammen mit Rohphosphaten oder Tiermehl zu Düngemitteln aufbereitet werden können.

8 Zusammenfassung

Die Nutzung von verlustmindernden Verfahren im Stickstoff- und Phosphorkreislauf gewinnt aufgrund ökonomischer, ökologischer und sozialer Aspekte immer stärker an Bedeutung und bildet die Grundlage für eine ressourcenschonende Landwirtschaft.

Gegenstand dieser Arbeit ist die ökologische und ökonomische Bewertung von unterschiedlichen Verfahren zur Minimierung von Nährstoffverlusten im Stickstoff- und Phosphorkreislauf. In diesem Zusammenhang wurden folgende Fragestellungen untersucht:

- Welchen Einfluss haben Boden, Applikationstechnik und Nitrifikationsinhibitor auf Stickstoffverluste (NH_3 und N_2O) und N_{min} -Gehalte bei der Gülle- und Gärrestausbringung?
- Können durch eine Gülleablage in zwei Bändern vertikal übereinander Stickstoffverluste (NH_3 und N_2O) reduziert und Erträge im Silomaisanbau gesteigert werden?
- Wie können aus Klärschlammaschen P-Recyclingdüngemittel hergestellt werden, die in ihrer P-Löslichkeit, mineralischen Zusammensetzung und Ertragswirksamkeit mit Triplesuperphosphat (TSP) vergleichbar sind?

Die Einflüsse unterschiedlicher Applikationstechniken (Schleppschlauch mit Einarbeitung und Injektion in 15 und 20 cm Bodentiefe) von verschiedenen Substraten (Gülle und Gärrest) auf unterschiedlichen Böden (Plaggenesch, Gley und Erd-Niedermoor) unter Anwendung eines Nitrifikationsinhibitors (3,4-Dimethyl-Pyrazol-Phosphat – DMPP) auf die Emissionsfreisetzung (NH_3 , N_2O , CO_2 und CH_4) wurden in zwei Mikrokosmenversuchen untersucht. In einem Feldversuch wurden die im Mikrokosmenversuch gewonnenen Ergebnisse überprüft. Außerdem wurde in diesem Versuch erstmalig der Einfluss einer Gülleablage in zwei Bändern vertikal übereinander auf Stickstoffverluste und Ertragswirksamkeit im Silomaisanbau untersucht.

In den Mikrokosmenversuchen mit ungestörten Bodensäulen wurde festgestellt, dass der Boden (Bodentextur, Bodenfeuchtigkeit, Bodenkohlenstoffgehalt) ($P < 0,001$), der

Zusatz von einem Nitrifikationsinhibitor ($P < 0,001$) zu Gärrest und die Applikationstechnik ($P < 0,01$) einen Einfluss auf die N_2O -Freisetzung haben können. Die Tiefe der Gülle- und Gärrestinjektion hatte nur bei dem untersuchten Erd-Niedermoorboden einen signifikanten Einfluss ($P < 0,01$) auf die Höhe der N_2O -Emissionen. Bei den Böden mit einem niedrigen Kohlenstoffgehalt (Gley: 1,7 % C_{org} ; Plaggenesch: 2,4 % C_{org}) und einem geringen Wassergehalt (Gley: 28 % H_2O vol.; Plaggenesch: 21 % H_2O vol.) hatte die Applikationstechnik einen geringen Einfluss auf die Freisetzung von N_2O -Emissionen. Auf kohlenstoffreichen Böden war ein Unterschied ($P < 0,5$) zwischen den beiden Substraten Gülle und Gärrest auf die N_2O -Freisetzung gegeben.

Der Einsatz des Nitrifikationsinhibitors DMPP reduzierte die N_2O -Emissionen im Mikrokosmenversuch durchschnittlich um 45 % ($P < 0,001$). Die Wirkung von DMPP ($P < 0,001$) war unabhängig von der Applikationstechnik und hatte einen statistisch größeren Einfluss auf die N_2O -Freisetzung als die Applikationstechniken ($P < 0,01$).

Zur weiteren Reduzierung von Stickstoffverlusten wurde im Feldversuch mit Silomais ein Premaister (Unterfußinjektor - Firma Kotte Landtechnik, Deutschland) so modifiziert, dass in zwei Bändern vertikal übereinander (10 und 20 cm) Gülle ausgebracht werden konnte. Das sollte die Nährstoffbedürfnisse von Mais in mehreren Wachstumsphasen berücksichtigen.

Im Feldversuch wurden zwischen den unterschiedlichen Varianten [Schleppschlauch mit sofortiger Einarbeitung (Gülle und Gärrest), Injektion 15 cm (Gülle und Gärrest), Injektion 10 und 20 cm (Gülle), Injektion 15 cm mit DMPP (Gülle) und Kontrolle ohne Düngung und Bodenbearbeitung] hinsichtlich der durchschnittlichen N_2O -Emissionen (52 - 153 $\mu g N/h/m^2$) Unterschiede festgestellt, die aber statistisch nicht absicherbar waren. Die Ablage von Gülle in zwei Bändern übereinander führte tendenziell zu den höchsten N_2O -Emissionen (153 $\mu g N/h/m^2$). Durch die Ablage von zwei Güllebändern übereinander bildeten sich verstärkt „anoxic hot spots“, welche Nitrifikation und Denitrifikation förderten. Im Vergleich zur Gülleinjektion ohne DMPP (64 $\mu g N/h/m^2$) konnte die Gülleinjektion mit DMPP (71 $\mu g N/h/m^2$) N_2O Emissionen nicht reduzieren. Im Vergleich zu allen gedüngten Varianten konnte DMPP die N_2O -Emissionen um

durchschnittlich 33 % reduzieren. Die freigesetzten NH_3 -Emissionen aller Varianten lagen unter der Bestimmungsgrenze.

Die unterschiedlichen Applikationstechniken zeigten keinen Einfluss auf die N_{\min} -Gehalte. Die N_{\min} -Gehalte waren in den mit DMPP behandelten Varianten am höchsten. Der Nitrifikationsinhibitor DMPP reduzierte die Umwandlung von $\text{NH}_4\text{-N}$ zu $\text{NO}_3\text{-N}$ und erhöhte den N_{\min} -Gehalt im Boden um durchschnittlich 16 %. Zwischen den Erträgen (537 - 620 dt/ha FM und 197 - 225 dt/ha TM) und den Erntequalitäten der Versuchsvarianten konnten im Feldversuch keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden.

Ein Nitrifikationsinhibitor kann nach der Wirtschaftsdüngerapplikation die Umwandlung von $\text{NH}_4\text{-N}$ zu $\text{NO}_3\text{-N}$ verlangsamen und die Freisetzung von N_2O -Emissionen reduzieren.

Gegenüber der Schleppschlauchausbringung mit sofortiger Einarbeitung (141 €/ha) hat die Injektion (82 €/ha) eine höhere monetäre Vorzüglichkeit.

Zur Steigerung der Verfahrenseffizienz bei der Gülle- und Gärrestapplikation ist auf Böden mit einem geringem Kohlenstoff- und Wassergehalt der Einsatz der Injektionstechnik (Injektion in 12 - 15 cm) kombiniert mit Nitrifikationsinhibitoren zu empfehlen. Auf Böden mit einem Kohlenstoffgehalt über 5 % und einer Feldkapazität von über 60 % sollte die Schleppschlauchapplikation kombiniert mit einem Nitrifikationsinhibitor eingesetzt werden.

In einem zweiten Teil dieser Arbeit wurde das P-Recyclingpotential von thermochemisch aufbereiteten Klärschlammaschen untersucht.

In einem Laborversuch wurden verschiedene Produkte aus der thermochemischen Klärschlammaufbereitung (Klärschlammasche + Na, Ca, Si und Klärschlammasche + Konverterschlacke) auf ihre P-Löslichkeitsformen (analog zur DüMV, ANONYM 2012) und auf ihre mineralische Zusammensetzung untersucht. Außerdem wurden die Produkte auf ihre Düngewirkung überprüft.

Durch die thermochemische Behandlung von Klärschlammasche werden die enthaltenen schlecht pflanzenverfügbaren Phosphate ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) in gut

pflanzenverfügbare Calcium- und Natrium-Silico Phosphate ($\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$ und $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \times 0,05\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) umgewandelt. Die unbehandelte Klärschlammasche hatte eine relative Neutralammoniumcitratlöslichkeit von 54 %. Mit ihrer NAC-Löslichkeit von über 85 % lagen die aufgeschlossenen Klärschlammaschen deutlich höher.

In einem anschließenden Gefäßversuch mit Mais wurden verschiedene thermochemisch aufbereitete Klärschlammaschen (Klärschlammasche + Na, Ca, Si und Klärschlammasche + Konverterschlacke) im Vergleich zu einer nicht aufbereiteten Klärschlammasche und TSP, in drei Stufen, auf ihre Düngewirkung untersucht. Die Düngung mit thermochemisch aufbereiteten Klärschlammaschen (45 - 55 g/Gefäß TM Ertrag) führte im Vergleich zur unbehandelten Variante (8,35 g/Gefäß TM Ertrag) zu signifikant ($P < 0,05$) höheren Erträgen. Die Ertragswirkung der thermochemisch aufbereiteten Klärschlammaschen ist mit der von TSP (48 g/Gefäß TM) vergleichbar. Die RAE der thermochemisch aufbereiteten Klärschlammaschen (102 %) liegt deutlich über der von unbehandelten Klärschlammaschen (21 %) und ist vergleichbar mit der von TSP (100 %).

Die Marktpreise für thermochemisch aufbereitete Klärschlammaschen zur Nutzung als Düngemittel liegen zwischen 2,50 - 3,50 €/kg P (Aufschluss von Klärschlammasche mit Na, Ca und Si) und 2,15 €/kg P (Klärschlammasche + Konverterschlacke).

9 Summary

The use of loss-mitigation techniques in nitrogen and phosphate cycles become more important due to economic, environmental and social aspects and form the basis for a resource-saving agriculture.

Subject of this study was the evaluation of different methods to minimize nutrient losses in nitrogen and phosphate cycles under ecological and economic points. In this context, the following questions were investigated:

- What is the influence of soil, application technique and nitrification inhibitor on nitrogen losses (NH_3 and N_2O) and mineral soil N in relation to slurry and digestate application?
- Is it possible to reduce N losses (NH_3 and N_2O) and to achieve higher maize yields after a slurry application in two rows on top of each other?
- Is it possible to produce P recycling fertilizers from sewage sludge ash with characteristics in P solubility, mineral components and effect on yield comparable to triplesuperphosphate (TSP)?

The influence of slurry and digestate application techniques (trailing hose with incorporation and injection in 15 and 20 cm) on emissions (NH_3 , N_2O , CO_2 und CH_4) in different soils (Plaggic Anthrosol, Gleysol and Histosol) was studied using the nitrification inhibitor 3,4-Dimethyl-Pyrazol-Phosphate (DMPP). This was done in two microcosm studies.

Subsequently a field try was performed, testing the mentioned parameters on N losses during the application of digestate and slurry. Additionally slurry was injected in two rows on top of each other to characterise the influence on N losses and the effect on maize yields.

In the microcosm studies with undisturbed soil cores it was found that the soil (texture, water and carbon content) ($P < 0,001$), the addition of a nitrification inhibitor to digestate ($P < 0.001$) and the application technique ($P < 0.01$) can influence N_2O emissions. The injection depth ($P < 0.01$) only influenced N_2O emissions in the investigated Histosol. In soils with low soil carbon contents (Gleysol: 1,7 % C_{org} ; Plaggic Anthrosol: 2,4 % C_{org}) and low soil water contents (Gleysol: 28 % H_2O vol.;

Plaggic Anthrosol: 21 % H₂O vol.) the application technique had only few influence on the N₂O emission. Significant differences ($P < 0.5$) between slurry and digestate application are only recognized on the Histosol in regard to Gleysol and Plaggic Anthrosol.

The use of the nitrification inhibitor DMPP reduced N₂O emissions on an average of 45 % ($P < 0.001$) in the microcosm study. The effect of DMPP was independent on the application technique, the influence of DMPP ($P < 0.001$) on the N₂O emission was significantly larger than the application techniques ($P < 0.01$).

For further reduction of N losses a Premaister (underfootinjector – company Kotte Landtechnik, Germany) was modified with two injection slits (10 and 20 cm) on top of each other. This modification had the aim to optimize the nutrient requirement of the maize in different growing stages.

The field trial did not show any significant influences on N₂O emission between the used application techniques [trailing hose with incorporation (slurry and digestate), injection 15 cm (slurry and digestate), injection 10 und 20 cm (slurry), injektion 15 cm with DMPP (slurry) and control without fertilization and soil tillage]. Average emissions were between 52 - 153 $\mu\text{g N/h/m}^2$. Slurry application in two rows on top of each other tended to emit highest rates of N₂O (153 $\mu\text{g N/h/m}^2$). This application technique of slurry resulted in „anoxic hot spots“. These hot spots favor nitrification and denitrification.

Comparing the slurry injection without DMPP (64 $\mu\text{g N/h/m}^2$) to the slurry injection with DMPP (71 $\mu\text{g N/h/m}^2$) a reduction of N₂O emissions was not found. In comparison to all fertiliser applications DMPP application resulted in average reduction of N₂O emissions of 33 %. NH₃ emissions were under the detection limit.

The different application techniques did not show any influence on the mineral N content of the soil. Mineral N contents in both microcosm studies and the field trial were highest in the treatments with DMPP addition. DMPP reduced the conversion of NH₄-N into NO₃-N. In consequence the mineral N content in the soil was increased about 16 %.

Regarding yield and quality in the field trial the different application techniques did not show significant differences in plant yield (537 - 620 dt/ha fresh matter and 197 - 225 dt/ha dry matter).

The trailing hose technique with immediate incorporation (141 €/ha) is more expensive than the injection technique (82 €/ha).

To increase the efficiency of slurry and digestate application the use of the injection technique (injection in 12 - 15 cm) combined with nitrification inhibitors is recommended in soils with low carbon and water contents.

In soils with carbon contents > 5% and a field capacity larger than 60 % the trailing hose technique in combination with a nitrification inhibitor should be applied.

In addition to the studies on N losses after slurry and digestate application the P recycling potential of thermochemical treated sewage sludge ashes was analysed.

In a laboratory trial different thermochemical treated sewage sludge ashes (sewage sludge ash + Na, Ca, Si and sewage sludge ash + steel mill slag) were analysed on their P solubility and mineral composition. Besides the fertilization effect of these products was studied in a pot trial.

By thermochemical treatment of sewage sludge ashes poor plant available phosphates ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) can be converted to good available calcium and sodium silico phosphates $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$ and $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \times 0,05\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. The thermochemical treated sewage sludge ashes showed high P solubilities (> 85 %) in neutral ammonium citrate, whereas the untreated sewage sludge ash only showed a solubility of 54 % in neutral ammonium citrate.

For further analysis a pot trial with maize was conducted. In this trial different thermochemical processed sewage sludge ashes (sewage sludge + Na, Ca, Si and sewage sludge + steel mill slag) were compared to an untreated sewage sludge ash and to TSP in three different fertilization levels.

Compared to an untreated sewage sludge ash (8,35 g/pot dry matter yield) the fertilization with thermochemical treated sewage sludge ashes (45 – 55 g/pot dry matter yield) increased yields significantly ($P < 0.05$). The yield effect of the

thermochemical treated sewage sludge ashes is comparable to the treatments fertilized with TSP (48 g/pot dry matter). Thermochemical treated sewage sludge ashes (102 %) show a higher RAE than untreated sewage sludge ashes (21 %) and are comparable in their RAE to TSP (100 %).

The product prices for thermochemical treated sewage sludge ashes are ranging between 2,50 to 3,50 €/kg P (sewage sludge ash + Na, Ca, Si) and 2,15 €/kg P (sewage sludge ash + steel mill slag).

10 Literatur

- ABD EL-SAMIE, I.M.F.** (2003): Phosphordüngewirkung von Klärschlämmen aus Klärwerken mit Phosphateliminierung durch Eisensalze, Dissertation Universität Göttingen
- AGRARMARKT NRW** (2015): Düngemittelpreis, <http://www.agrarmarkt-nrw.de/duengermarkt.shtm>, abgerufen am 11.01.2015
- AKIYAMA H., YAN, X., YAGI, K.** (2010): Evaluation of effectiveness of enhanced-efficiency fertilizers as mitigation options for N₂O and NO emissions from agricultural soils: meta-analysis. *Global Change Biology* 16(6):1837-1846
- AMBERGER, A.** (1991): Ammonia emission during and after land spreading of slurry, V.C. Nielsen, J.H. Voorburg, P. L'Hermite (Eds.), *Odour and Ammonia Emissions from Livestock Farming*, Elsevier Applied Science, London (1991), pp. 126-131
- AMON, B., AMON, TH., BOXBERGER, J. UND ALT, C.** (2001): Emissions of NH₃, N₂O and CH₄ from dairy cows housed in a Farmyard manure tying stall (housing, manure storage, manure spreading), *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 60(1-3):103-113
- AMT FÜR ERNÄHRUNG, LANDWIRTSCHAFT UND FORSTEN NEUMARKT I.D.OPF.** (Jahr unbekannt): Gülleausbringung: Welche Technik ist nicht mehr erlaubt!?, <http://www.aelf-ne.bayern.de/internet/stmlf/behoerden/aemter/ne/pflanzenbau/31645/index.phpCFYQrQMwAA>, abgerufen am 03.03.2015
- ANGER, M., HOFFMANN, C. UND KÜHLBAUCH, W.** (2003): Nitrous oxide emissions from artificial urine patches applied to different N-fertilized swards and estimated annual N₂O emissions for differently fertilized pastures in an upland location in Germany. *Soil Use and Management* 19(2):104-111
- ANONYM** (2014): Leistungsvergleich kommunaler Kläranlagen, Phosphor im Visier, Bearbeitung durch die DWA Arbeitsgruppe BIZ-1.1 „Kläranlagen Nachbarschaften“, *Korrespondenz Abwasser, Abfall* 61:982-988
- ANONYM** (2013): Deutschlands Zukunft gestalten, Koalitionsvertrag zwischen CDU, CSU und SPD, 18. Legislaturperiode, <http://www.cdu.de/artikel/der-koalitionsvertrag-von-cdu-csu-und-spd>, abgerufen am 06.01.2015
- ANONYM** (2012): "Düngemittelverordnung vom 5. Dezember 2012 (BGBl. I S. 2482)": Die Verpflichtungen aus der Richtlinie 98/34/EG des Europäischen Parlaments

und des Rates vom 22. Juni 1998 über ein Informationsverfahren auf dem Gebiet der Normen und technischen Vorschriften und der Vorschriften für die Dienste der Informationsgesellschaft (ABl. L 204 vom 21.7.1998, S. 37), die zuletzt durch die Richtlinie 2006/96/EG (ABl. L 363 vom 20.12.2006, S. 81) geändert worden ist, sind beachtet worden

ANONYM (2009): "Deponieverordnung vom 27. April 2009 (BGBl. I S. 900), die zuletzt durch Artikel 7 der Verordnung vom 2. Mai 2013 (BGBl. I S. 973) geändert worden ist". Zuletzt geändert durch Art. 7 V v. 2.5.2013 I 973. Die V wurde als Artikel 1 der V v. 27.4.2009 I 900 von der Bundesregierung und dem Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit nach Anhörung der beteiligten Kreise, unter Wahrung der Rechte des Bundestages, mit Zustimmung des Bundesrates erlassen. Sie tritt gem. Artikel 4 Satz 1 dieser V am 16.7.2009 in Kraft.

ANONYM (2008): Emissionsmindernde Gülleausbringung IBK Positionspapier Antrag an die Regierungen,
<http://www.bodenseekonferenz.org/bausteine.net/file/showfile.aspx?downaid=9056&guid=b3d46c1f-816a-41fb-b9ae-d624553cd9b9&fd=0>, abgerufen am 07.08.2014

ANONYM (2006): "Düngeverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 27. Februar 2007 (BGBl. I S. 221), die zuletzt durch Artikel 5 Absatz 36 des Gesetzes vom 24. Februar 2012 (BGBl. I S. 212) geändert worden ist". Neugefasst durch Bek. v. 27.2.2007 I 221; zuletzt geändert durch Art. 5 Abs. 36 G v. 24.2.2012 I 212. Die Verordnung dient auch der Umsetzung der Richtlinie 91/676/EWG des Rates vom 12. Dezember 1991 zum Schutz der Gewässer vor Verunreinigungen durch Nitrat aus landwirtschaftlichen Quellen (ABl. EG Nr. L 375 S. 1)

ANONYM (1992): Klärschlammverordnung vom 15. April 1992 (BGBl. I S. 912), die zuletzt durch Artikel 5 Absatz 12 des Gesetzes vom 24. Februar 2012 (BGBl. I S. 212) geändert worden ist". Zuletzt geändert durch Art. 5 Abs. 12 G v. 24.2.2012 I 212. Diese Verordnung dient der Umsetzung der Richtlinie 86/278/EWG des Rates vom 12. Juni 1986 über den Schutz der Umwelt und insbesondere der Böden bei der Verwendung von Klärschlamm in der Landwirtschaft (ABl. EG Nr. L 181 S. 6)

- AULAKH, M. S., DORAN, J. W., WALTERS, D. T., & POWER, J. F.** (1991): Legume residue and soil water effects on denitrification in soils of different textures. *Soil Biology and Biochemistry*, 23(12):1161-1167
- AWA – AMMERSEE – WASSER, ABWASSER UND UMWELT** (2006): AWA – Wir über uns, <http://www.awa-ammersee.de/content/downloads/AWA-WirUeberUns.pdf>., abgerufen am 13.03.2015
- BAKER, J., DOYLE, G., MCCARTY, G., MOSIER, A., PARKIN, T., REICOSKY, D., SMITH, J. UND VENTEREA, R.** (2003): Chamber-based Trace Gas Flux Measurement Protocol, 24.03.2003
- BARTH, G.** (2006): Influence of soil properties on the effect 3,4 - dimethylpyrazole-phosphate as nitrification inhibitor, Dissertation TU München
- BARTH, G., VON TUCHER, S., UND SCHMIDHALTER, U.** (2001): "Influence of soil parameters on the effect of 3,4-dimethylpyrazole-phosphate as a nitrification inhibitor." *Biology and Fertility of Soils* 34(2):98-102
- BAYERFARM** (2015): Actinobacillus - Pleuropneumonie (APP), <http://www.bayerfarm.de/de/schwein/krankheiten/atemwegserkrankungen/actinobacillus-pleuropneumonie/>, abgerufen am 13.03.2015
- BAYERISCHES STAATSMINISTERIUM FÜR UMWELT UND GESUNDHEIT** (2015): Neuausrichtung der Klärschlammentsorgung, <http://www.stmuv.bayern.de/umwelt/abfallwirtschaft/klaerschlam/neauesrichtung.htm>, abgerufen am 14.03.2015
- BAYERISCHES STAATSMINISTERIUM FÜR UMWELT, GESUNDHEIT UND VERBRAUCHERSCHUTZ** (2006): Die Rolle des Bodens im Stickstoffkreislauf, in Lernort Boden, Die Erde die uns ernährt – Der Boden als Agrarstandort, https://www.stmuv.bayern.de/umwelt/boden/lernort_boden/doc/modul_e.pdf, abgerufen am 24.02.2014
- BEAUCHAMP, E. G.** (1997). Nitrous oxide emission from agricultural soils. *Canadian Journal of Soil Science*, 77(2):113-123
- BERGS, C.** (2014): Phosphorrückgewinnungsverordnung und Betrachtung zum Abfallende, Vortrag im Rahmen des Workshops „Abwasser - Phosphor - Dünger“, 28./29. Januar 2014 BAM, Berlin

- BERGS, C.** (2013): Umsetzung des Koalitionsvertrages - Auswirkungen auf Klärschlammverordnung, landwirtschaftliche Klärschlammverwertung und Phosphorrückgewinnung, VDI Wissensforum 2013, Veranstaltungsunterlagen
- BERNHARD, C.** (2012): Nährstoffgehalt organischer Düngemittel, Datenbestand LHL Kassel-Harleshausen, [http://www.llh.hessen.de/downloads/landwirtschaft/pflanzenproduktion/wirtschaftsduenger/N%C3%A4hrstoffgehalte%20organischer%20D%C3%BCngemittel%20\(Dezember%202012\).pdf.](http://www.llh.hessen.de/downloads/landwirtschaft/pflanzenproduktion/wirtschaftsduenger/N%C3%A4hrstoffgehalte%20organischer%20D%C3%BCngemittel%20(Dezember%202012).pdf.), abgerufen am 06.03.2015
- BERWINKEL, J.** (2014): DMPP Nutzung bei unterschiedlichen Applikationstechniken, schriftliche Mitteilung vom 28.07.2014
- BLESS, H.-G. UND SATTELMACHER, B.** (1991): Ammoniak-Verluste nach der Feldausbringung von Gülle und Stallmist, VDLUFA Kongressband 1991 S. 81-86
- BMEL** (2014): Entwurf der Düngeverordnung, http://www.bmel.de/DE/Landwirtschaft/Pflanzenbau/Ackerbau/ackerbau_node.html, abgerufen am 06.01.2015
- BMELV - Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz** (2003): Senkung von Ammoniakemissionen aus der Landwirtschaft - Programm der Bundesregierung; Beitrag zur Umsetzung der Richtlinie 2001/81/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2001 über nationale Emissionshöchstmengen für bestimmte Luftschadstoffe, Herausgeber BMELV
- BMUB - Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit** (2014a): Bioabfälle - Statistik, <http://www.bmub.bund.de/themen/wasser-abfall-boden/abfallwirtschaft/statistiken/bioabfaelle/>, abgerufen am 03.01.2015
- BMUB - Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit** (2014b): Kyoto-Protokoll, <http://www.bmub.bund.de/themen/klima-energie/klimaschutz/internationale-klimapolitik/kyoto-protokoll/>, abgerufen am 28.02.2015
- BOECKX, P. UND VAN CLEEMPUT, O** (2001): Estimates of N₂O and CH₄ fluxes from agricultural lands in various regions in Europe; in Nutrient Cycling in Agroecosystems 60(1-3):35-47

- BOHRA INDUSTRIES LTD** (2015): Products – Triple Super Phosphate, <http://www.bohraindustries.com/images/tsp1.jpg>, abgerufen am 13.03.2015
- BREUER, J.** (2015): Preiskalkulation von thermochemisch aufbereiteten Klärschlammmaschen, mündliche Mitteilung
- BRINK, C., KROEZE, C. UND KLIMONT, Z.** (2001): Ammonia abatement and its impact on emissions of nitrous oxide and methane - Part 1: method. *Atmospheric Environment* 35(36):6299-6312
- BROEKER, M.** (2011): Gülleinjektion spart teuren Dünger, *top agrar* 3/2011
- BUDENHEIM, CHEMISCHE FABRIK KG** (2008): Märkte in Bewegung: Wir beziehen Stellung, Marktbericht und -analyse 2008, übernommen aus PhoBe-Bericht 2011, http://www.phosphorrecycling.de/index.php?option=com_rokdownloads&view=file&Itemid=67&id=73&lang=de, abgerufen am 22.02.2015
- BUNDESGÜTEGEMEINSCHAFT KOMPOST E.V.** (2013): Düngemittel mit P-Recycling - Themenpapier, AG P-Recycling, www.kompost.de/.../5.4.6_Position_P-Recycling_oktober_2013.pdf, abgerufen am 07.01.2015
- BUTTERBACH-BAHL K., BAGGS EM., DANNEMANN M., KIESE AND ZECHMEISTER-BOLTENSTERN S.** (2013): Nitrous oxide emissions from soils: how well do we understand the process and their controls? *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 368(1621):20130122
- BUYANOVSKY, G. A., WAGNER, G. H., & GANTZER, C. J.** (1986). Soil respiration in a winter wheat ecosystem. *Soil Science Society of America Journal*, 50(2):338-344
- CABEZA, R., STEINGROBE, B., RÖMER, W., & CLAASSEN, N.** (2011). Effectiveness of recycled P products as P fertilizers, as evaluated in pot experiments. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 91(2):173-184
- CHADWICK D.R. UND PAIN B.F.** (1997): Methane fluxes following slurry applications to grassland soils: Laboratory experiments. *Agriculture, ecosystems and environment* 63(1):51-60
- CHATSKIKH, D., UND OLESEN, J. E.** (2007): Soil tillage enhanced CO₂ and N₂O emissions from loamy sand soil under spring barley. *Soil and tillage Research*, 97(1):5-18

- CLAASSEN, N.** (1991): Probleme einer umweltverträglichen Nährstoffversorgung am Beispiel der Stickstoffdüngung, Informationen für Landwirtschaftsberatung in Baden-Württemberg, Nr.6/1991, 49 - 62
- CLEMENS, J. AND AHLGRIMM, H-J.** (2001): Greenhouse gases from animal husbandry: mitigation options. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 60(1-3):287-300
- CLEMENS J., VANDRE R., KAUPENJOHANN M. UND GOLDBACH H.** (1997): Ammonia and nitrous oxide emissions after landspreading of slurry as influenced by application technique and dry matter-reduction. II. Short term nitrous oxide emissions. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 160(4):491-496
- DAVIDSON, E. A., SAVAGE, K. V. L. V., VERCHOT, L. V., AND NAVARRO, R.** (2002): Minimizing artifacts and biases in chamber-based measurements of soil respiration, *Agricultural and Forest Meteorology*, 113(1):21-37
- DAVIDSON, E., BELK, E., & BOONE, R. D.** (1998). Soil water content and temperature as independent or confounded factors controlling soil respiration in a temperate mixed hardwood forest. *Global change biology*, 4(2):217-227
- DAVIDSON, E. A.** (1992): Sources of nitric oxide and nitrous oxide following wetting of dry soil. *Soil Science Society of America Journal*, 56(1):95-102
- DE KLEIN, C. A. M., BARTON, L., SHERLOCK, R.R., LI, Z. AND LITTLEJOHN, R.P.** (2003): Estimating a nitrous oxide emission factor for animal urine from some New Zealand pastoral soils. *Soil Research*, 41(3):381-399
- DE KLEIN, C. A. M., SHERLOCK, R.R, CAMERON, K.C. AND VAN DER WEERDEN, T.J.** (2001): Nitrous oxide emissions from agricultural soils in New Zealand - a review of current knowledge and directions for future research. *Journal of the Royal Society of New Zealand*, 31(3):543-574
- DENDOOVEN, L., BONHOMME, E., MERCKX, R. AND VLASSAK, K.** (1998): Injection of pig slurry and its effects on dynamics of nitrogen and carbon in a loamy soil under laboratory conditions. *Biology and Fertility of Soils*, 27(1):5-8
- DÍEZ LÓPEZ, J. A., HERNÁIZ, P. J., ARAUZO, M., & CARRASCO MARTÍN, I.** (2008). Effect of a nitrification inhibitor (DMPP) on nitrate leaching and maize yield during two growing seasons. *Spanish Journal of Agricultural Research*, 6(2):294-303
- DIN ISO 13878** (1998): Bodenbeschaffenheit - Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs durch trockene Verbrennung (Elementaranalyse) (DIN ISO 13878:1998-11)

- DLG** (2013): Leitfaden zur des Energiegehaltes bei Einzel- und Mischfuttermitteln für die Schweine- und Rinderfütterung, Stellungnahme des DLG Arbeitskreises für Futter und Fütterung, http://www.dlg.org/fileadmin/downloads/fachinfos/futtermittel/Stellungnahme_Energieberechnung_Rind_Schwein.pdf., abgerufen am 08.03.2015
- DLZ AGRARMAGAZIN** (2012): Mit diesen Preisen können Sie rechnen, <http://media.agrarheute.com/79/547479.jpg>, abgerufen am 13.03.2015
- DÖHLER, H., WULF, S., EURICH-MENDEN, B., HAENEL, H.D., RÖSEMANN, C. UND FREIBAUER, A.** (2011): Nationale Klimaschutzziele - Potentiale und Grenzen der Minderungsmaßnahmen, In: Zukunftsorientiertes Bauen für die Tierhaltung, KTBL-Schrift 485, S. 64-81, Darmstadt
- DÖHLER, H., EURICH-MENDEN, B., DÄMMGEN, U., OSTERBURG, B., LÜTTICH, M., BERGSCHMIDT, A., BERG, W. UND BRUNSCH, R.** (2002): BMELV/UBA-Ammoniak-Emissionsinventar der deutschen Landwirtschaft und Minderungsszenarien bis zum Jahre 2010, ISSN 0722-186x, UBA Texte 05/02
- DÖHLER, H. UND WIECHMANN, M.** (1987): Ammonia Volatilization from Liquid Manure after application in the field, Proceedings of 4 th. Int. Symposium of CIEC, Braunschweig, Vol. 2, p. 305-313
- DWA** (2009): Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V., Entwurf zum Merkblatt DWA-M-387, Thermische Behandlung von Klärschlammen, Mitverbrennung, Hennef 2009, in UBA 2012: Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland
- EUROPÄISCHE KOMMISSION** (2013): Konsultative Mitteilung zur nachhaltigen Verwendung von Phosphor, Mitteilung der Kommission an das Europäische Parlament, den Rat, den Europäischen Wirtschafts- und Sozialausschuss und den Ausschuss der Regionen, Eigenverlag
- FAOSTAT** (2015): Worldwide P-Fertilizer Consumption 1961-2012, <http://faostat.fao.org/site/575/DesktopDefault.aspx?PageID=575#ancor>, <http://faostat3.fao.org/compare/E>, abgerufen am 03.03.2015
- FETTWEIS, U.** (2001): Vergleichende Untersuchung zu Aufnahme- und Verlagerungsverhalten von ¹⁴C-markierten Nitrifikationsinhibitoren in Lysimetern

- mit ungestörten Bodenmonolithen einer schwach pseudovergleyten sauren Braunerde, Dissertation Universität Bonn
- FERCH, N.-J.** (2003): Abgabe von bodenbürtigem Lachgas über Pflanzen, Dissertation Universität Hohenheim, Institut für Pflanzenernährung
- FINCK, A.** (1979): Dünger und Düngung, Grundlagen und Anleitung zur Düngung der Kulturpflanzen, Verlag Chemie Weinheim
- FLESSA, H., MÜLLER, D., PLASSMANN, K., OSTERBURG, B., TECHEN, A.K., NITSCH, H., NIEBERG, H., SANDERS, J., MEYER ZU HARTLAGE, O., BECKMANN, E. UND ANSPACH, V.** (2012): Studie zur Vorbereitung einer effizienten und gut abgestimmten Klimaschutzpolitik für den Agrarsektor, Landbauforschung - vTI agriculture und forestry research, Sonderheft 361, Braunschweig
- FLESSA, H.** (2010): Lachgasemissionen landwirtschaftlich genutzter Böden - Stand des Wissens, Emissionen landwirtschaftlich genutzter Böden. KTBL-Schrift 483 S. 103-108
- FLESSA, H., RUSER, R., SCHILLING, R., LOFTFIELD, N., MUNCH, J. C., KAISER, E. A., AND BEESE, F.** (2002): N₂O and CH₄ fluxes in potato fields: automated measurement, management effects and temporal variation, *Geoderma*, 105(3):307-325
- FLESSA, H., UND BEESE, F.** (2000): Laboratory estimates of trace gas emissions following surface application and injection of cattle slurry. *Journal of Environmental Quality*, 29(1):262-268
- FRENEY, JR.** (1997): Strategies to reduce gaseous emissions of nitrogen from irrigated agriculture. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 48(1-2):155-160
- FRICK UND MENZI** (1997): Hofdüngeranwendung: Wie Ammoniakverluste vermindern? Auch einfache Maßnahmen wirken, in FAT Berichte Nr. 496
- GETHKE-ALBINUS, K.** (2012): Verfahren zur Gewinnung von Sekundärphosphaten aus flüssigen Stoffströmen und deren Einfluss auf die deutsche Phosphorbilanz, Dissertation Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen
- GISI, U., SCHENKER, R., SCHULIN, R., STAELMANN, F. X. UND STICHER, H.** (1997): *Bodenökologie*, 2. Neubearbeitete und erweiterte Auflage, Thieme Verlag Stuttgart; New York, ISBN: 3-13-747202-4

- GOODROAD, L. L. UND KEENEY, D. R.** (1984): Nitrous oxide production in aerobic soils under varying pH, temperature and water content. *Soil Biology and Biochemistry*, 16(1):39-43
- GRANLI, T. UND BOECKMAN, O. C.** (1994): Nitrous oxide from agriculture. *Norwegian Journal of Agricultural Sciences (Norway)*.
- GRANT, R. F., PATTEY, E., GODDARD, T. W., KRYZANOWSKI, L. M., UND PUURVEEN, H.** (2006): Modeling the effects of fertilizer application rate on nitrous oxide emissions. *Soil Science Society of America Journal*, 70(1):235-248
- GREATOREX, J. M.** (2000): A review of methods for measuring methane, nitrous oxide and odour emissions from animal production activities, in JTI-rapport Lantbruk & Industrie Nr. 274, ISSN: 1401 - 4963
- GROOT, J. C., VAN DER PLOEG, J. D., VERHOEVEN, F. P., UND LANTINGA, E. A.** (2007): Interpretation of results from on-farm experiments: manure-nitrogen recovery on grassland as affected by manure quality and application technique. 1. An agronomic analysis. *NJAS-Wageningen Journal of Life Sciences*, 54(3):235-254
- GRUNERT, M.** (2014): Novellierung der Düngeverordnung aktueller Stand (Auswahl, vorläufig), Vortrag 28.01.2014, http://www.smul.sachsen.de/lfulg/download/Nachlese_DueV-Novellierung-Grunert.pdf, abgerufen am 30.12.2014
- GUJER, W.** (2007): Siedlungswirtschaft, Institut für Umweltingenieurwissenschaften ETH Zürich, Springer Verlag Berlin Heidelberg 1999, 2002 und 2007
- HAENEL H.-D., FREIBAUER, A., RÖSEMANN, C., POODEY, E., GENSIO, A., EURICH-MENDEN, B. UND DÖHLER, H.** (2010): Emissionen landwirtschaftlich genutzter Böden im Rahmen der deutschen Klimaberichterstattung in KTBL-Schrift 483, S.11-25
- HANTSCHEL R., FLESSA H. AND BEESE, F.** (1994): An automated microcosm system for studying soil ecological processes. *Soil Science Society of America Journal*, 58(2):401-404
- HARRISON, E.Z., OAKES, S. R., HYSELL, M. UND HAY, A.** (2006): Organic chemicals in sewage sludges. *Science of the total environment* 367(2):481-497
- HEINEMEYER, O. UND KAISER, E.-A.** (1993): Landwirtschaftliche Bodennutzung und N₂O Emissionen sowie CH₄ Umsetzungen im Boden. Anthropogene N₂O- und CH₄-Emissionen in der Bundesrepublik Deutschland Phase 1: Emissionsbilanz,

- Identifikation von Forschungs- und Handlungsbedarf sowie Erarbeitung von Handlungsempfehlungen. UBA-Berichte, pp. 143-162. Erich Schmidt Verlag, Berlin, Germany
- HERSENER, J.L., MEIER, U. UND DINKEL, F.** (2002): Ammoniakemissionen aus Gülle und deren Minderungsmaßnahmen unter besonderer Berücksichtigung der Vergärung, Schlussbericht nach Döhler, H: (2001): Emissionen bei der Ausbringung von Fest- und Flüssigmist und Minderungsmaßnahmen, Beiträge KTBL-Symposium Bildungszentrum Banz, Vorträge Teil 1: Emissionen der Tierhaltung (Kurzfassung)
- HOFMAIR, W.** (2000): DMPP ein neuer Nitrifikationsinhibitor (Wirkstoff-Wirksamkeit-Einsatzgebiet), Arbeitsgemeinschaft landwirtschaftlicher Versuchsanstalten, Jahrestagung 2000 Gmunden, <http://www.raumberg-gumpenstein.at/cm4/de/forschung/publikationen/downloadsveranstaltungen/finissh/109-alvatagung-2000/1201-dmpp-ein-neuer-nitrifikationsinhibitor.html>, abgerufen am 07.03.2015
- HOLLEMAN, F. UND WIBERG, E.** (1995): Lehrbuch der anorganischen Chemie, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin
- HÖLZLE, L., HAUMACHER, R., SCHNAUFER S., PHILIPP, W. UND PIETSCH, M.** (2012): Hygieneaspekte organischer Düngemittel und ihre Anwendung, Abschlussbericht Förderkennzeichen: 2811HS016
- HUIJSMANS, J. F. M., HOL, J. M. G., UND VERMEULEN, G. D.** (2003): Effect of application method, manure characteristics, weather and field conditions on ammonia volatilization from manure applied to arable land. Atmospheric Environment, 37(26):3669-3680
- HUIJSMANS, J.F.M., HOL, J.M.G. UND BUSSINK, B.W.** (1997): Reduction of Ammonia Emission by New Slurry Application Techniques on Grassland. In: S.C. Jarvis & B.F. Pain (Eds.) Gaseous Nitrogen Emissions from Grasslands. CAB International, Wallingford, pp.281-285
- IFA (International Fertilizer Industrie Association) und FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations)** (2001): Global estimates of gaseous emissions of NH₃, NO and N₂O from agricultural land, ISBN: 92-104689-1

- IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change** (2013): Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Table 8.7
- IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change** (2007a): Climate Change 2007 - Synthesis Report
- IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change** (2007b): Klimaänderungen 2007 - Wissenschaftliche Grundlagen, Beitrag der Arbeitsgruppe I zum Vierten Sachstandsbericht des Zwischenstaatlichen Ausschusses für Klimaänderung (IPCC)
- IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change** (2007c): IPCC guidelines for national greenhouse gas inventories; http://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srren/SRREN_Full_Report.pdf, abgerufen am 28.12.2012
- IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change** (2006): 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, prepared by the national greenhouse gas inventories programme, Egglestone, H.S., Buendia, L., Miwa, K., Ngara, T. and Tanabe, K. (eds), institute for global environmental strategies, chapter 11: N₂O emissions from managed soils and CO₂ emissions from lime and urea application
- ISERMANN, K.** (1990): Ammoniakemissionen der Landwirtschaft als Bestandteil ihrer Stoffbilanz und Lösungsansätze zur Minderung, in Ammoniak in der Umwelt, KTBL (Hrsg.)
- IVA - INDUSTRIEVERBAND AGRAR** (2013): Wichtige Zahlen Düngemittel; Produktion - Markt - Landwirtschaft 2012/2013, Eigenverlag
- JANICK, J., SCHERY, R.W., WOODS, F.W. UND RUTTAN, V.W.** (1974): Plant Science an Introduction to World Crops, 2nd Edition, W. H. Freeman and Company 1974, San Francisco
- JANSSEN, I.** (2014): Kosten der Gülleausbringung mit unterschiedlichen Applikationstechniken, Preisangebot Lohnunternehmen Janssen, Rhede/Ems
- JORGENSEN, K. S., JENSEN, H.B. UND SORENSEN, J.** (1984): Nitrous oxide production from nitrification and denitrification in marine sediment at low oxygen concentrations. Canadian Journal of Microbiology, 30(8):1073-1078

- JUNG, R., HALSCH, E., ANZER, T. UND FAULSTICH, M.** (2003): Potential der Phosphorrückgewinnung aus Kläranlagen, Gewässerschutz - Wasser - Abwasser, Band 190 RWTH Aachen 70/1-70/17, außerdem veröffentlicht in Dockhorn (Jahr unbekannt): Ökonomische Aspekte des Phosphorrecyclings, Vortrag
- JUNGKUNST, H. F., FREIBAUER, A., NEUFELDT, H., UND BARETH, G.** (2006). Nitrous oxide emissions from agricultural land use in Germany—a synthesis of available annual field data. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 169(3):341-351
- KAISER, E-A. AND RUSER, R.** (2000): Nitrous oxide emissions from arable soils in Germany—An evaluation of six long-term field experiments, *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 163(3):249-259
- KAISER, E-A. UND HEINEMEYER, O.** (1996): Temporal changes in N₂O-losses from two arable soils. *Plant and soil*, 181(1).57-63
- KEHRES, B.** (2010): BMU stellt Novelle der Klärschlammverordnung vor, H&K aktuell, 11/10:3-5
- KISSEL, D. E., BREWER, H. L. UND ARKIN G. F.** (1977): Design and test of a field sampler for ammonia volatilization. *Soil Science Society of America Journal*, 41(6):1133-1138
- KÖBRICH, D.** (1995): Die Emissionen von Distickstoffoxid (N₂O) aus einer ackerbaulich genutzten Fläche - Quantifizierung und Modellierung, Dissertation Universität Braunschweig
- KOLB, S.** (2011): Warum verschwindet das Treibhausgas Methan im Waldboden? Bedeutung von Bakterien für das Klima, *Spektrum - Universität Bayreuth*, 66 - 69, 1/2011
- KRATZ, S. UND SCHNUG, E.** (2008): Agronomische Bewertung von Phosphatdüngern, Ressourcenschonender Einsatz von Phosphor in der Landwirtschaft, Symposium am 10/11.11.2008 in Braunschweig, http://www.jki.bund.de/fileadmin/dam_uploads/_koordinierend/bs_naehrstofftag_e/phosphor_landwirtschaft/15_Kratz.pdf, abgerufen am 07.03.2015
- KRÜGER, O. UND ADAM, C.** (2014): Monitoring von Klärschlammmonoverbrennungsaschen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung

- zur Ermittlung ihrer Rohstoffrückgewinnungspotentiale und zur Erstellung von Referenzmaterial für die Überwachungsanalytik, UBA Texte 49/2014
- KTBL** (2005): Faustzahlen für die Landwirtschaft, 13. Auflage, Herausgeber Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. Darmstadt, ISBN: 3-7843-2194-1
- KÜHN, H.** (2006): Abgeben ist günstiger als teuer zupachten, Verwertung von Wirtschaftsdüngern, Nährstoffe zwischen Überschuss und Bedarf, <http://www.naehrstoffboerse.de/data/Abgebenistguenstigeralsteuerzupachten.pdf>, abgerufen am 17.01.2015
- KÜSTERMANN, B., MUNCH, J. C., UND HÜLSBERGEN, K. J.** (2013): Effects of soil tillage and fertilization on resource efficiency and greenhouse gas emissions in a long-term field experiment in Southern Germany. *European Journal of Agronomy*, 49:61-73
- LANGENOHL, T., HECK, A., KÖNEMANN, R.** (2012): Landwirtschaftliche Klärschlammverwertung - Aktuelle und zukünftige Anforderungen der Klärschlamm- und Düngemittelverordnung, *Korrespondenz Abwasser, Abfall*: 59:221-224
- LAURENZ, L.** (2014): Gülle-StripTill zu Mais auf Erfolgskurs, *top agrar* 3/2014, Sonderdruck
- LAURENZ, L.** (2012): Gülledepot unter Mais im praxistest, *top agrar* 3/2012
- LAURENZ, L.** (2009): Wertigkeit von Gülle, Vortrag 02.05.2009 Haus Düsse, <https://www.landwirtschaftskammer.de/duesse/lehrschau/pdf/2009/2009-02-05-guelle-01.pdf>., abgerufen am 17.01.2015
- LEICK, B.** (2003): Emissionen von Ammoniak (NH₃) und Lachgas (N₂O) von landwirtschaftlich genutzten Böden in Abhängigkeit von produktionstechnischen Maßnahmen, Dissertation Universität Hohenheim
- LICKFETT, T.** (2000): Stickstoff-Problematik in Rapsfruchtfolgen; Stickstoffeffizienz landwirtschaftlicher Kulturpflanzen in Initiativen zum Umweltschutz; Bd. 21, ISBN 3-503-05924-5
- LIU, C., WANG, K., UND ZHENG, X.** (2013): Effects of nitrification inhibitors (DCD and DMPP) on nitrous oxide emission, crop yield and nitrogen uptake in a wheat-maize cropping system. *Biogeosciences*, 10(4):2427-2437

- LOFTFIELD, N., FLESSA, H., AUGUSTIN, J., AND BEESE, F.** (1997): Automated gas chromatographic system for rapid analysis of the atmospheric trace gases methane, carbon dioxide, and nitrous oxide, *Journal of Environmental Quality*, 26(2):560-564
- LUFA NORD-WEST** (2015): Nährstoffgehalte in Klärschlämmen, Tabelle niedersächsische Klärschlämme, <http://www.lufa-nord-west.de/index.cfm/nav/53/article/41.html>, abgerufen am 06.03.2015
- MAISKOMITEE** (2015): Verkauf ab Feld, Wie kalkuliere ich für Silomais, CCM und Körnermais richtig?, http://www.maiskomitee.de/web/public/Verwertung.aspx/Ökonomie/Verkauf_ab_Feld, abgerufen am 07.03.2015
- MAISKOMITEE** (2014): Flächenerträge von Körnermais und Silomais in Deutschland, <http://www.maiskomitee.de/web/public/Fakten.aspx/Statistik/Deutschland/Fl%C3%A4chenetr%C3%A4ge>, abgerufen am 12.11.2014
- MALGERYD, J.** (1998): Technical measures to reduce ammonia losses after spreading of animal manure. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 51(1):51-57
- MATTENBERGER, H., FRAISSLER, G., JÖLLER, M., BRUNNER, T., OBERNBERGER, I., HERK, P., UND HERMANN, L.** (2010): Sewage sludge ash to phosphorus fertiliser (II): influences of ash and granulate type on heavy metal removal. *Waste management*, 30(8):1622-1633
- MENGEL, K.** (1972): Ernährung und Stoffwechsel der Pflanze, 4. Auflage, Gustav Fischer Verlag Stuttgart 1972
- MENENDEZ, S., BARRENA, I., SETIEN, I., GONZALEZ-MURUA, C. UND ESTAVILLO, JM.** (2012): Efficiency of nitrification inhibitor DMPP to reduce nitrous oxide emissions under different temperature and moisture conditions. *Soil Biology and Biochemistry* 53: 82-89
- MENZI, H. KATZ, P. FRICK, R., FAHRNI, M. UND KELLER, M.** (1997): Ammonia emissions following the application of solid manure to grassland. Gaseous nitrogen emissions from grasslands (Eds. Jarvis, S. C.; Pain, B. F.), pp. 265-274
- MINAMI, K.** (1997): Atmospheric methane and nitrous oxide: sources, sinks and strategie reducing agricultural emissions. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 49(1-3): 203-211

- Ministerium für Ländliche Entwicklung, Umwelt und Verbraucherschutz des Landes Brandenburg** (2009): Hinweise zur Probenahme von Boden, Pflanzen und Düngemitteln, Gemeinsame Hinweise der Länder Brandenburg, Mecklenburg-Vorpommern und Sachsen-Anhalt, Schriftenreihe des Landesamtes für Verbraucherschutz, Landwirtschaft und Flurneuordnung, Abteilung Landwirtschaft und Gartenbau, Reihe Landwirtschaft, Band 10, Heft XI
- MISSELBROOK, T. H., SMITH, K. A., JOHNSON, R. A., UND PAIN, B. F.** (2002): SE-Structures and Environment: Slurry Application Techniques to reduce Ammonia Emissions: Results of some UK Field-scale Experiments. *Biosystems Engineering*, 81(3):313-321
- Mokry, M.** (2013): Düngungssysteme – Welche N-Form wann und wie oft zu Winterweizen, Vortrag Düngungstag LTZ Augustenberg, 10.04.2013 Rheinstetten, nach Amberger, A. (1996): Pflanzenernährung, Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart, ISBN-13: 9783825208462
- MORKEN, J. AND SAKSHAUG, S.** (1998): Direct Ground Injektion of livestock waste slurry to avoid ammonia emission. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 51(1):59-63
- MOSIER, A. R., DELGADO, J. A., COCHRAN, V. L., VALENTINE, D. W., UND PARTON, W. J.** (1997). Impact of agriculture on soil consumption of atmospheric CH₄ and a comparison of CH₄ and N₂O flux in subarctic, temperate and tropical grasslands. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 49(1-3):71-83
- MUMMEY, D. L., SMITH, J.L. UND BLUHM, G.** (1998): Assessment of alternative soil management practices on N₂O emissions from US agriculture. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 70(1):79-87
- NEVISON, C.D., ESSER, G. UND HOLLAND, E.A.** (1996): A global Model of changing N₂O emissions from natural and perturbed soils. *Climatic Change*, 32(3):327-378
- NIEDERSÄCHSISCHES MINISTERIUM FÜR UMWELT, ENERGIE UND KLIMASCHUTZ** (2013): Klärschlamm,
http://www.umwelt.niedersachsen.de/umweltbericht/schutzgueter/wasserressourcen_und_wasserqualitaet/abwasser/klaerschlamm/klaerschlamm-88756.html,
abgerufen am 03.03.2015
- NYORD, T., HANSEN, M. N., AND BIRKMOSE, T. S.** (2012). Ammonia volatilisation and crop yield following land application of solid–liquid separated, anaerobically digested,

- and soil injected animal slurry to winter wheat. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 160:75-81
- NYORD, T., SOGAARD, HAT., HANSEN, MN., JENSEN, LS.** (2008): Injection methods to reduce ammonia emission from volatile liquid fertilisers applied to growing crops. *Biosystems engineering*, 100(2):235-244
- OLIVA, J., BERNHARDT, A., REISSINGER, H., DOMENING, M. UND KRAMMER, H.J.** (2009) Klärschlamm Materialien zur Abfallwirtschaft, Umweltbundesamt AT, Report, Klagenfurt 2009, in UBA 2012: Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland
- PACHOLSKI, A.** (2003): Calibration of a simple method for determining ammonia volatilisation in the field „Experiments in Henan Province, China, and modeling results“, *Landbauforschung Völkenrode, FAL Agricultural Research, Sonderheft 249*, Braunschweig
- PAHL, O., GODWIN, R. J., HANN, M. J. UND WAINE, T. W.** (2001): Cost-effective pollution control by shallow injection of pig slurry into growing crops. *Journal of agricultural engineering research*, 80(4):381-390
- PFAB, H., PALMER, I., BUEGGER, F., FIEDLER, S., MÜLLER, T. UND RUSER, R.** (2012): Influence of a nitrification inhibitor and of placed N-fertilization on N₂O fluxes from a vegetable cropped loamy sand. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 150: 91-101
- PINNEKAMP, J., WEINFURTNER, KH., SARTORIUS, C. UND GÄTH, S.** (2011): Phosphorrecycling - ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzeptes für Deutschland (PhoBe), Abschlussbericht
- PINNEKAMP, J.** (2007): Phosphorrecycling - Rückgewinnung von industriell bzw. landwirtschaftlich verwertbaren Phosphorerbindungen aus Abwasser und Klärschlamm, Kurzbericht zum Forschungsvorhaben
- PLANTEC** (2015): Güllelagerung – Güllebehälter, <http://www.plantec-md.de/assets/images/referenzen/guellelagerbehaelter.jpg>, abgerufen am 13.03.2015
- PÖTSCH, E. M.** (2008): Bodennutzung und Düngungsmanagement im Grünland, Universität für Bodenkultur Wien, Seminarunterlagen

- REITZ, P. UND KUTZBACH, D.** (1998): Ammoniakemissionen nach der Flüssigmistausbringung - Einfluss verschiedener Flüssigmistvorbehandlungen, Landtechnik, Jahrgang 53, 6/98
- REX, M., DRISSEN, P., BARTSCH, S., BREUER, J. UND PISCHKE, J.** (2013): Pflanzenverfügbarkeit von Phosphaten aus Klärschlamm- und Tiermehlaschen nach Aufschluss in flüssiger Konverterschlacke, VDLUFA Schriftenreihe 69: 244-253, ISBN: 978-3-941273-15-3
- RICHARDSON, D., FELGATE, H., WATMOUGH, N., THOMSON, A. UND BAGGS, E.** (2009): Mitigating release of the potent greenhouse gas N₂O from the nitrogen cycle - could enzymic regulation hold the key? Trends in biotechnology, 27(7):388-397
- ROCHETTE P., ANGERS, D.A., CHANTIGNY, M.H., BERTRAND, N. UND COTE, D.** (2004): Carbon Dioxide and Nitrous Oxide Emissions following fall and spring applications of pig slurry to an agricultural soil. Soil Science Society America, 68(4):1410-1420
- ROGNER, H.H., ZHOU, D., BRADLEY, R., CRABBE, P., EDENHOFER, O., HARE, B., KUIJPERS, L., UND YAMAGUCHI, M.** (2007): Introduction. In Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, hrsg. v. B. Metz, O. R. Davidson, P. R. Bosch, R. Dave, L. A. Meyer, Cambridge, New York
- SABELFELD, M. UND GEIßEN, S.U.** (2011): Verfahren zur Eliminierung und Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser, Chemie Ingenieur Technik 2011, 83, Nr.6, 782-795, Wiley-VCH Verlag
- SCHEFFER, F. UND SCHACHTSCHABEL, P.** (2002): Lehrbuch der Bodenkunde/Scheffer Schachtschabel 15. Auflage, Spektrum Verlag Heidelberg 2002
- SCHICK, J.** (2010): Untersuchung zu P-Düngewirkung und Schwermetallgehalten thermochemisch behandelter Klärschlammaschen, Dissertation Universität Braunschweig
- SCHILLING, G.** (2000): Pflanzenernährung und Düngung, Eugen Ulmer Verlag Stuttgart
- SCHLEGEL, H.G.** (2006): Allgemeine Mikrobiologie, 8. Auflage 2006, Georg Thieme Verlag, Stuttgart

- SCHNEE, R.** (2014): Extraktion von Phosphaten mit Kohlendioxid, Vortrag im Rahmen des Workshops „Abwasser - Phosphor - Dünger“, 28./29. Januar 2014 BAM, Berlin
- SCHNUG, E. UND KRATZ, S.** (2009): Zur Frage der Löslichkeit und Pflanzenverfügbarkeit von Phosphor in Düngemitteln, Journal für Kulturpflanzen, 61(1):2-8, ISSN0027-7479, Eugen Ulmer Verlag
- SCHÖN, G., BUßMANN, M. UND GEYWITZ-HETZ, S.** (1994): Bildung von Lachgas (N₂O) im belebten Schlamm aus Kläranlagen, in Wasser-Abwasser 135 (1994) Nr. 6
- SCHOLZ, R. UND WELLMER, F.-W.** (2013): Approaching a dynamic view on the availability of mineral resources: What we may learn from the case phosphorus? Global Environmental Change 23:11-27, Exeter
- SCHRÖDER, J.J., CORDELL, D., SMIT, A. L. UND ROSEMARIN A.** (2010): Sustainable Use of Phosphorus, EU Tender ENV.B.1/ETU/2009/0025, Report 357, nach Prud'homme, M., 2010. World Phosphate Rock Flows, Losses and Uses. International Fertilizer Industry Association, Phosphates 2010, International Conference, 22-24 March 2010 Brussels
- SIEGENTHALER, A.F.** (1990): Wirkung von Klärschlamm- und Handelsdüngerphosphat aus Ertrag und Nährstoffgehalt von Pflanzen und Böden in unterschiedlichen Boden-pH-Bereichen, Dissertation ETH Zürich
- SKIBA, U., SMITH, KA. AND FOWLER, D.** (1993): Nitrification and denitrification as sources of nitric oxide and nitrous oxide in a sandy loam soil. Soil Biology and Biochemistry, 25(11):1527-1536
- SMITH, P., D. MARTINO, Z. CAI, D. GWARY, H. JANZEN, P. KUMAR, B. MCCARL, S. OGLE, F. O'MARA, C. RICE, B. SCHOLLES, O. SIROTENKO** (2007): Agriculture. In Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [B. Metz, O.R. Davidson, P.R. Bosch, R. Dave, L.A. Meyer (eds)], Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA
- SMITH, K. A., JACKSON, D. R., MISSELBROOK, T.H., PAIN, B. F. AND JOHNSON, R. A.** (2000): Reduction of ammonia emission by slurry application technique, Journal of Agricultural Engineering Research 77:277 - 287

- SMITH, K. A., CLAYTON, H., MCTAGGART, I. P., THOMSON, P. E., ARAH, J. R. M., SCOTT, A., GOULDING, K. W. T. , MONTEITH, J. L. AND PHILLIPS, V. R. (1995):** The Measurement of Nitrous Oxide Emissions from Soil by Using Chambers [and Discussion]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Physical and Engineering Sciences, 351(1696):327-338
- SOMMER, S. G. AND HUTCHINGS N. J. (2001):** Ammonia emission from field applied manure and its reduction - invited paper, European journal of Agronomy 15(1):1-15
- SOZIAL PR (2013):** Menschengruppe, <http://www.sozial-pr.net/wp-content/uploads/2013/03/MenschengruppeFansSlider.jpg>, abgerufen am 13.03.2015
- STATISTISCHES BUNDESAMT (2011):** Wirtschaftsdünger tierischer Herkunft - In landwirtschaftlichen Betrieben - Erhebung zur Wirtschaftsdüngerausbringung, Fachserie 3, Reihe 2.2.2
- STRES, B., BONETE, M.J., MARTINZES-ESPINOSA, R. M., MAHNE. I. AND BOTHE, H. (2007):** Organisms of the nitrogen cycle under extreme conditions: Low temperature, salinity, pH value and water stress, Biology of the nitrogen cycle, ed. Bothe, H., Ferguson, S.j. and Newton, W.E., Elsevier, The Netherlands, chapter 24:369-380
- Su, M. (2012):** Effects of freezing and thawing on denitrification in arable soil, Dissertation, Technische Universität München
- SVENSSON, L. (1994):** Ammonia volatilization following application of livestock manure to arable land. Journal of agricultural engineering research, 58(4):241-260
- SWERTS, M., MERCKX, R. UND VLASSAK, K. (1996).** Influence of carbon availability on the production of NO, N₂O, N₂ and CO₂ by soil cores during anaerobic incubation. In Progress in Nitrogen Cycling Studies (pp. 633-639)
- TEEPE, R., BRUMME, R., AND BEESE, F. (2000):** Nitrous oxide emissions from frozen soils under agricultural, fallow and forest land, Soil Biology and Biochemistry, 32(11):1807-1810
- THEOBALD, T., RICHTER, E., COORS, A. UND KERN, J. (2013):** Neue Wege im regionalen Phosphor-Management - Phosphor-Recycling aus dem Abwasser birgt

- Potenziale für die Landwirtschaft, Forschungsreport Ernährung/Landwirtschaft/Verbraucherschutz, ISSN 1863-771X
- THORMANN, R.E.** (2011a): Lachgasemissionen nach der Ausbringung von Wirtschaftsdüngern - ein integrierter Ansatz, in KTBL Schrift 491, S. 217-228
- THORMANN, R.E.** (2011b): Lachgasemissionen nach der Ausbringung von Wirtschaftsdüngern - ein integrierter Ansatz, in KTBL Schrift 491, S. 217-228, nach Anonym (2010): Fertiliser Recommendations for Agricultural and Horticultural Crops (RB 209. 8th ed.), The Stationery Office, Norwich
- UBA - UMWELTBUNDESAMT** (2015): Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen, <http://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/treibhausgas-emissionen>, abgerufen am 30.01.2015
- UBA - UMWELTBUNDESAMT** (2014a): Ammoniak Emissionen, <http://www.umweltbundesamt.de/daten/luftbelastung/luftschaedstoff-emissionen-in-deutschland/ammoniak-emissionen>, abgerufen am 03.03.2015
- UBA - UMWELTBUNDESAMT** (2014b): Lachgas und Methan, <http://www.umweltbundesamt.de/themen/boden-landwirtschaft/umweltbelastungen-der-landwirtschaft/lachgas-methan>, abgerufen am 21.02.2015
- UBA - UMWELTBUNDESAMT** (2012): Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland, Broschüre
- UPPENKAMP, N.** (2007): Dieseleinsparung in der Pflanzenproduktion, DLG Merkblatt 339, DLG e.V: Frankfurt am Main
- VDLUFA** (2004): Die chemische Untersuchung von Futtermitteln, Bd. III, 3. Aufl., Methode 31.2: Untersuchung von Silage (Gras-, Mais-) mittels Nahinfrarotspektroskopie, 5. Ergänzungslieferung 2004 zu Band III, VDLUFA Verlag, Darmstadt
- VDLUFA** (2002): Bestimmung von mineralischem Stickstoff (Nitrat und Ammonium) in Bodenprofilen (N_{min} -Labormethode) Methode A 6.1.4.1, Bd. 1 Die Untersuchung von Böden 3. Teillieferung, VDLUFA Verlag, Darmstadt
- VDLUFA** (1997): Bestimmung von Phosphor und Kalium im CAL Auszug, Methode A6.2.1.1Bd. I Untersuchung von Böden, 1. Aufl., VDLUFA Verlag, Darmstadt

- VDLUFA** (1976): Die chemische Untersuchung von Futtermitteln, Bd. III, 3. Aufl., Methode 3.1 Feuchtigkeit, VDLUFA Verlag, Darmstadt
- VELLINGA, T. V., VAN DEN POL-VAN DASSELAAR, A., & KUIKMAN, P. J.** (2004): The impact of grassland ploughing on CO₂ and N₂O emissions in the Netherlands. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 70(1):33-45
- VELTHOF, GL. UND MOSQUERA, J.** (2011): The impact of slurry application technique on nitrous oxide emissions from agricultural soils. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 140(1):298-308
- VELTHOF, G. L., KUIKMAN, P. J., AND OENEMA, O.** (2003): Nitrous oxide emission from animal manures applied to soil under controlled conditions. *Biology and Fertility of Soils*, 37(4):221-230
- WEBB, J., SORENSEN, P., VELTHOF, GL., AMON, B., PINTO, M., RODHE, L. UND REID, JE.** (2013): An Assessment of the Variation of Manure Nitrogen. Efficiency Throughout Europe and an Appraisal of Means to Increase Manure N Efficiency. *Advances in Agronomy* 119:371-442
- WEBB, J., CHADWICK, D. UND ELLIS, S.** (2004): Emissions of ammonia and nitrous oxide following incorporation into the soil of farmyard manures stored at different densities. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 70(1):67-76
- WEGENER, J. UND THEUVSEN, L.** (2010): Handlungsempfehlungen zur Minderung von stickstoffbedingten Treibhausgasemissionen in der Landwirtschaft, WWF Deutschland Sonderdruck zur Minderung von Treibhausgasemissionen, https://www.uni-goettingen.de/de/document/download/9fd9831506d1021458b96370775b432e.pdf/100720_Stickstoffbroschuere.pdf, abgerufen am 13.03.2015
- WEIER, K. L., DORAN, J. W., POWER, J. F. UND WALTERS, D. T.** (1993): Denitrification and the dinitrogen/nitrous oxide ratio as affected by soil water, available carbon, and nitrate. *Soil Science Society of America Journal*, 57(1):66-72
- WEISKE, A., BENCKISER, G., HERBERT, T., OTTOW, J. C. G.** (2001): Influence of the nitrification inhibitor 3,4-dimethylpyrazole phosphate (DMPP) in comparison do dicyandiamide (DCD) on nitrous oxide emissions, carbon dioxide fluxes and methane oxidation during 3 years of repeated application in field experiments. *Biology and Fertility of Soils*, 34(2):109-117

- WERNER, W. UND TRIMBORN, M.** (2008): Potentiale zur Effizienzsteigerung der P-Düngung, Paper zum Symposium Ressourcen schonender Einsatz von Phosphor in der Landwirtschaft, Braunschweiger Nährstofftage
- WIESLER, F.** (2009): Nutzen und Risiken der Düngung mit Klärschlamm, Vortrag auf der 53. Kreuznaher Wintertagung, <http://www.dlr-rnh.rlp.de/Internet/global/themen.nsf/0/5A44BBF208947AEEC1257552003E01E8?OpenDocument>, abgerufen am 06.03.2015
- WISSENSCHAFTLICHER BEIRAT FÜR DÜNGUNGSFRAGEN** (2011): Nachhaltiger Umgang mit der begrenzten Ressource Phosphor durch Recycling und Erhöhung der Phosphoreffizienz der Düngung, Wissenschaftlicher Beirat für Düngungsfragen, Paper verabschiedet 22.02.2011
- ZERULLA, W., BARTH, T., DRESSEL, J., ERHARDT, K., HORCHLER VON LOCQUENHIEN, PASDA, G., RÄDEL M, WISSEMEIER, AH.** (2001): 3,4-Dimethylpyrazole phosphate (DMPP) - a new nitrification inhibitor for agriculture and horticulture. *Biology and fertility of soils*, 34(2):79-84
- ZESSNER, M., EGLE, L. UND RECHBERGER, H.** (2013): Phosphor-Recycling aus technischer, ökologischer und ökonomischer Sicht. 18. Alpenländisches Expertenforum 2013, 51- 66. ISBN: 978-3-902559-98-2

Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. Ir. Herman Van den Weghe für das in mich gesetzte Vertrauen, die Ermöglichung vieler interessanter Kongressteilnahmen, die hilfreichen kritischen Anmerkungen und der angenehmen Atmosphäre während meiner Promotionszeit. Auch unter den schwierigen Umständen, die Außenstelle Vechta betreffend, konnte diese Arbeit zu einem guten Ende gebracht werden.

Herrn Prof. Dr. Jörg Michael Greef für die unkomplizierte und vertrauensvolle Betreuung dieser Arbeit sowie die Übernahme des Korreferats.

Herrn Prof. Dr. Diedrich Steffens für die Übernahme der mündlichen Prüfung.

Herrn Dr. Felix Garlipp für die ehrliche und freundschaftliche Zusammenarbeit während der gesamten Promotion. Auch in schwierigen Zeiten warst du ein zuverlässiger Ansprechpartner.

Bei Herrn Dr. Martin Kücke möchte ich mich ganz besonders für die gute, zuverlässige und faire Zusammenarbeit seit meiner Masterarbeit bedanken. Selbst wenn die Manuskripte noch so schlecht erschienen, ist Dank Ihrer Unterstützung am Ende etwas Vernünftiges dabei herausgekommen.

Bei den Herren PD Dr. Reinhard Well und Dr. Roland Fuß möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und die sehr wertvollen fachlichen Tipps während meiner Zeit am Thünen Institut in Braunschweig und der Zeit darüber hinaus bedanken.

Herrn Dr. Martin Rex, Herrn Joachim Breuer und Herrn Dr. Christian Adam für die sehr geradlinige und zielführende Zusammenarbeit in meinen Versuchen zum Phosphorrecycling.

Herrn Dr. Stefan Kotte (Kotte Landtechnik, Rieste) für die unkomplizierte Zusammenarbeit und technische Unterstützung während des Feldversuchs in Rieste.

Herrn Dr. Reinhardt Hähndel und der Firma EuroChem Agro GmbH für die finanzielle Unterstützung eines Teilprojektes und die gute Kommunikation.

Janina Böske als Mitdotorandin für die unkomplizierte Kommunikation in oft schwierigen Situationen in Vechta aber auch für die lustigen Zeiten in denen das Arbeiten Spaß gemacht hat.

Allen anderen beteiligten in Vechta - Teresa Mählmann, Hartmut Liebenow, Uwe Vehlows, Hans-Jürgen Technow, Thomas Kruthoff und Dr. Manfred Kayser.

Prof. Dr. Engel Hessel und Martina Weitemeyer für die reibungslose Abwicklung des DBU Projektes in der Endphase.

Bei der Deutschen Bundesstiftung Umwelt für die finanzielle Unterstützung.

Zu guter Letzt meinen Eltern - ohne euer Vertrauen und eure Unterstützung wäre ich nie so weit gekommen. Für die finanzielle Unterstützung während des Studiums und

den Rückhalt in schwierigen Situationen. Meiner Schwester danke ich für die Gespräche, die mal gar nichts mit Agrar zu tun hatten

Erklärungen über den geleisteten Eigenanteil an der Arbeit

Hiermit erkläre ich den geleisteten Eigenanteil an den in die Dissertationsschrift aufgenommenen Veröffentlichungen.

Im ersten Beitrag mit dem Titel „**Soil, slurry and application effects on greenhouse gas emissions**“, der in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Herman Van den Weghe, Dr. Reinhard Well, Dr. Roland Fuß und Dr. Felix Garlipp verfasst wurde, sind folgende Bereiche von mir übernommen worden: Idee und Konzeption des Versuches in Zusammenarbeit mit Herman Van den Weghe, Felix Garlipp, Roland Fuß und Reinhard Well, Durchführung der Versuche, Datenaufbereitung, Analyse und Interpretation der Ergebnisse jeweils in enger Zusammenarbeit mit allen beteiligten Autoren.

Im zweiten Beitrag mit dem Titel „**Greenhouse gas emissions after application of digestate: short term effects of nitrification inhibitor and application technique effects**“, der in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Herman Van den Weghe, Dr. Reinhard Well, Dr. Roland Fuß, Dr. Reinhardt Haehndel und Dr. Felix Garlipp verfasst wurde, sind folgende Bereiche von mir übernommen worden: Idee und Konzeption des Versuches in Zusammenarbeit mit Herman Van den Weghe, Roland Fuß und Reinhard Well, Durchführung der Versuche, Datenaufbereitung, Analyse und Interpretation der Ergebnisse jeweils in enger Zusammenarbeit mit allen beteiligten Autoren.

Im dritten Beitrag mit dem Titel „**Phosphate fertilizer value of heat treated sewage sludge ash**“ der in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Herman Van den Weghe, Joachim Breuer, Dr. Martin Rex, Dr. Christian Adam, Dr. Jan Stemann und Dr. Martin Kücke verfasst wurde, sind folgende Bereiche von mir übernommen worden: Idee und Konzeption des Versuches in Zusammenarbeit mit Herman Van den Weghe, Joachim Breuer, Martin Rex und Martin Kücke, Durchführung der Versuche, Datenaufbereitung, Analyse und Interpretation der Ergebnisse jeweils in enger Zusammenarbeit mit allen beteiligten Autoren.

Der vierte Beitrag mit dem Titel „**Phosphatlöslichkeiten und Phosphatdüngewirkung von Stoffen aus der Klärschlammaufbereitung - Betrachtung unterschiedlicher Aufbereitungsverfahren**“, wurde in Zusammenarbeit mit Dr. Martin Kücke, Dr. Christian Ahl, Prof. Dr. Jörg Michael Greef und Prof. Dr. Herman Van den Weghe verfasst. Folgende Bereiche sind von mir übernommen worden: Idee und Konzeption des Versuches in Zusammenarbeit mit Martin Kücke, Christian Ahl und Jörg Michael Greef, Durchführung der Versuche, Datenaufbereitung, Analyse und Interpretation der Ergebnisse jeweils in enger Zusammenarbeit mit allen beteiligten Autoren. Dieser Artikel ist aus den Ergebnissen meiner Masterarbeit entstanden und dient als Vorstudie zu der aus dieser Arbeit entstanden Veröffentlichung „Phosphate fertilizer value of heat treated sewage sludge ash“.