



Vorarlberg
unser Land

Biogasgülle

Nähr- und Schadstoffgehalte in Gärrückständen

Biogasgülle

Nähr- und Schadstoffgehalte in Gärrückständen

Wolfgang Eberhard, Amt der Vorarlberger Landesregierung, Abt. Abfallwirtschaft,
email: wolfgang.eberhard@vorarlberg.at

Christoph Scheffknecht, Institut für Umwelt und Lebensmittelsicherheit des Landes
Vorarlberg, email: christoph.scheffknecht@vorarlberg.at

Kooperationspartner: Umweltbundesamt Wien

Oliver Gans
Sigrid Scharf

Analytik:

Hansjörg Kapeller
Werner Bader
Rainer Florineth
Walter Hämmerle
Norbert Lerchster
Monika Schmieder
Christoph Schedler
Peter Singer

Impressum

Herausgeber und Medieninhaber:
Amt der Vorarlberger Landesregierung
Römerstraße 16, 6900 Bregenz

Verleger:
Institut für Umwelt und Lebensmittelsicherheit des Landes Vorarlberg
Montfortstraße 4, 6900 Bregenz
Tel. 05574/511-42099

Bregenz, Juli 2007

Inhalt

1. Einleitung und Motivation	2
2. Übersicht der beprobten Biogasvergärungsanlagen	3
3. Ergebnisse	5
3.1 Allgemeine und Düngeparameter	5
3.2 Schwermetalle	5
3.3 Organische Schadstoffe	6
3.4 Tenside und Bisphenol A	6
3.5 Antibiotika	7
3.6 Mikrobiologische Parameter	8
4. Zusammenfassung	9
5. Literatur	10

1. Einleitung und Motivation

In Vorarlberg sind in den letzten Jahren vermehrt biogene Abfälle über Biogasanlagen behandelt worden. Es ist davon auszugehen, dass dieser Anteil in den nächsten Jahren noch steigen wird. Hinsichtlich der tatsächlichen Qualität der Biogasgülle, sowohl hinsichtlich der Schadstoffbelastung als auch der Nährstoffinhalte, ist jedoch wenig bekannt und liegen für Vorarlberg keine detaillierten Messergebnisse vor. Sowohl als Erhebung des Status quo als auch als Planungsgrundlage für die Zukunft sind daher in einem ersten Schritt in Kooperation der Abteilung VIe-Abfallwirtschaft und dem Institut für Umwelt und Lebensmittelsicherheit des Landes Vorarlberg erste Erhebungen vorgenommen worden.



Abbildung 1: Foliengasspeicher einer Biogasanlage

In einem ersten Schritt sind bei vier Anlagen Biogasgülleproben entnommen und in Vorversuchen die Probenvorbereitung und die Analytik für die vorliegende Matrix erprobt worden. Darauf aufbauend wurde folgender Untersuchungsumfang festgelegt:

- Allgemeine und Düngeparameter, Gesamtgehalte:
TR, GR TOC, N, P, Na, K, Mg, Ca
- Allgemeine und Düngeparameter, Eluatgehalte:
TOC, NH₄-N, Cl, NO₃, PO₄, SO₄
- Schwermetalle:
Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn

- Organische Parameter:
Kohlenwasserstoffe, lipophile Stoffe, PCB, PAK, Tenside, Bisphenol A, Antibiotika
- Mikrobiologie laut Hygieneverordnung:
Enterobacteriaceae, Escherichia coli, Enterococcaceae, Salmonella

Die Antibiotika sowie die Tenside wurden vom Umweltbundesamt Wien im Rahmen eines Kooperationsprojekts bestimmt.

Es wurden sechs Anlagen beprobt.

2. Übersicht der beprobten Biogasvergärungsanlagen

Die derzeit in Vorarlberg bewilligten Biogasanlagen können in drei Gruppen gegliedert werden:

- Biogasgülle, ausschließlich aus land- und forstwirtschaftlicher Urproduktion,
- Gärrückstand aus Rückständen der Be- und Verarbeitung landwirtschaftlicher Produkte sowie
- Gärrückstand unter Einsatz anderer biogener Reststoffe.

Um das ansteigende Potential an möglichen Schadstoffen zu berücksichtigen, wurde eine Anlage der Gruppe 1 (Gr 1), zwei Anlagen der Gruppe 2 (Gr 2) und drei Anlagen der Gruppe 3 (Gr 3) in diesem ersten Schritt zu beprobt.

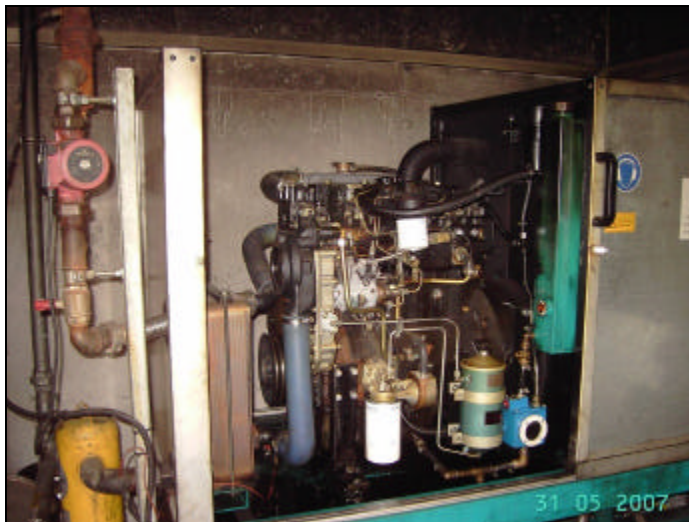


Abbildung 2: Zündstrahlmotor einer Biogasanlage

In der Tabelle 1 sind für die beprobten Biogasanlagen die Inputmengen der eingesetzten Cofermente und hofeigener Gülle/Mist, spezifiziert gemäß ÖNORM S 2100 in Verbindung mit Anlage 5 Abfallverzeichnisverordnung [15] angeführt. Diese Daten betreffend die Verwertung organischer Reststoffe in Biogasanlagen für das Kalenderjahr 2006 stammen aus

den Abfallmengenmeldungen der Betreiber gemäß §§ 17 Abs 1 und 21 Abs 3 AWG 2002 [13] bzw. § 2 Abs 1 ANVO 2003 [14]. Die Angaben bezüglich Gülemengen stammen aus Betreiberabgaben.

Gärsubstrat	SN	Biogasvergärungsanlage					
		Inputmengen [to/a]					
		(Gr 3) A1	(Gr 2) A2	(Gr 3) A3	(Gr 1) A4	(Gr 3) A5	(Gr 2) A6
Mähgut, Laub	92102	5	0	35	0	5	20
Obst- und Gemüseabfälle, Blumen	92103	0	0	0	0	0	50
pflanzliche Lebens- und Genussmittelreste	92107	41	0	2160	0	0	25
rein pflanzliche Press- und Filtrerrückstände der Nahrungs-, Genuss- und Futtermittelproduktion	92110	0	0	36	0	1550	36
Speiseöle und -fette, Fettabscheiderinhalte, rein pflanzlich	92121	81	0	25	0	0	0
Küchen- und Speiseabfälle, die tierische Speisereste enthalten	92402	1060	0	0	0	0	0
Speiseöle und -fette, Fettabscheiderinhalte, tierisch oder tierische Anteile enthaltend	92403	0	0	0	0	0	1
Molkereiabfälle	92425	0	540	0	0	0	990
Schlachtabfälle und Nebenprodukte, zur Vergärung	92510	326	0	0	0	0	0
Summe Cofermente		1500	540	2250	0	1550	1120
Gülle (ca)		1000	1500	7500	2400	13000	1800

Tabelle 1: Inputmengen Gülle und Cofermente (SN = Abfallschlüsselnummer)

3. Ergebnisse

3.1 Allgemeine und Düngeparameter

Die Nährstoffgehalte der untersuchten Proben liegen im typischen Bereich für Gärrückstände aus Biogasanlagen [12]. Derzeit wird die Ausbringungsmenge für die landwirtschaftliche Verwertung hauptsächlich durch den Stickstoffgehalt begrenzt (Gemäß Aktionsprogramm 2003 und Wasserrechtsgesetz).

Parameter	Einheit	Biogasvergärungsanlage						Median
		A1	A2	A3	A4	A5	A6	
TOC	[mg/l]	21000	2400	7000	9400	7200	1700	7100
NH4-N	[mg/l]	3500	970	890	1300	1400	1100	1200
Cl	[mg/l]	230	48	48	53	72	68	61
NO3	[mg/l]	< 1,0	< 1,0	< 10	< 5,5	< 1,0	< 10	
PO4	[mg/l]	47	22	21	61	27	15	25
SO4	[mg/l]	2,1	3,1	< 10	< 10	< 6,2	< 10	2,6
TR	[Gew.%]	7,0	2,3	2,4	6,4	7,8	3,9	5,1
GR	[Gew.%]	14	24	33	22	18	22	22
TOC	[Gew.%]	35	33	34	34	37	31	34
N	[Gew.%]	5,9	4,7	3,6	3,4	3,3	3,5	3,6
P	[Gew.%]	0,75	1,2	1,2	1,1	0,68	1,2	1,2
Na	[Gew.%]	2,0	0,70	0,56	0,55	0,42	0,55	0,56
K	[Gew.%]	4,9	7,3	4,4	6,7	7,2	9,8	7,0
Mg	[Gew.%]	0,17	0,68	0,68	0,78	0,4	0,62	0,65
Ca	[Gew.%]	0,99	1,6	1,5	1,2	0,83	1,5	1,4

Tabelle 2: Untersuchungsergebnisse: Allgemeine und Düngeparameter

3.2 Schwermetalle

Die Schwermetallgehalte der Proben sind im typischen Bereich für Gärrückstände aus der Biogasgülleproduktion [2]. Sämtliche nationalen und europäischen Richt- und Grenzwerte für Klärschlamm- und Kompostausbringung werden eingehalten [4-8].

Parameter	Einheit	Biogasvergärungsanlage						Median
		A1	A2	A3	A4	A5	A6	
Cd	[mg/kg]	< 0,50	0,6	0,50	0,3	0,3	0,30	0,34
Cr	[mg/kg]	5,8	16	22	8,7	7,2	8,3	8,5
Cu	[mg/kg]	39	44	37	34	51	39	39
Hg	[mg/kg]	0,04	0,06	0,05	0,03	0,04	0,05	0,04
Ni	[mg/kg]	4,1	7,1	12	6	4,7	6,1	6,1
Pb	[mg/kg]	15	8,7	6	3,3	3,9	2,9	5,0
Zn	[mg/kg]	220	220	210	190	190	230	215

Tabelle 3: Untersuchungsergebnisse: Schwermetalle

3.3 Organische Schadstoffe

Die Belastung der Gärrückstände mit Kohlenwasserstoffen (KW) liegt im Bereich von Klärschlämmen. Der in der Kompostverordnung für Müllkompost [7] angegebene Grenzwert (3000 mg/kg) wäre mit Ausnahme der Probe von der Anlage A3 eingehalten. Die Summe der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) liegt deutlich unter den in der Literatur angegebenen Richt- und Grenzwerten (6000 µg/kg) [6,7]. Die polychlorierten Biphenyle (PCB) sind nicht nachweisbar.

Parameter	Einheit	Biogasvergärungsanlage						Median
		A1	A2	A3	A4	A5	A6	
KW	[mg/kg]	1000	1100	4800	460	590	1400	1050
Lipo. Stoffe	[mg/kg]	6300	5000	8900	4300	2900	6000	5500
PAK-BaP	[µg/kg]	53	39	32	30	31	< 30	32
PAK-BbF	[µg/kg]	220	45	< 30	30	30	< 30	38
PAK-BkF	[µg/kg]	46	31	< 30	< 30	< 30	< 30	39
PAK-BP	[µg/kg]	< 30	32	< 30	< 30	< 30	< 30	32
PAK-F	[µg/kg]	620	210	53	< 30	33	33	53
PAK-IP	[µg/kg]	140	120	< 30	< 30	< 30	< 30	130
Σ 6 PAK	[µg/kg]	1079	477	85	60	94	33	90
PCB28	[µg/kg]	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0
PCB52	[µg/kg]	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0
PCB101	[µg/kg]	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0
PCB138	[µg/kg]	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0
PCB153	[µg/kg]	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0
PCB180	[µg/kg]	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0
Σ 6 PCB	[µg/kg]	< 30	< 30	< 30	< 30	< 30	< 30	< 30

Tabelle 4: Untersuchungsergebnisse: Organische Spurenschadstoffe

3.4 Tenside und Bisphenol A

Für das Untersuchungsprogramm wurden wichtige Vertreter der kationischen und nichtionischen Tenside ausgewählt (Tabelle 5). Zusätzlich wurde der Gehalt an Bisphenol A ermittelt, das wie die nichtionischen Tenside hormonähnliche Wirkung zeigt. Die Analysen wurden im Labor des Umweltbundesamts Wien durchgeführt.

Name	Kettenlänge	Abkürzung	Tensid
Dialkyldimethylammoniumchloride	C12 - C18	DDAC	Kationisch
Benzalkoniumchloride	C12 - C18	BAC	Kationisch
Trialkylammoniumchloride	C12 - C16	ATAC	Kationisch
Nonylphenole		NP	Nichtionisch
Nonylphenolmonoethoxylat		NP1EO	Nichtionisch
Nonylphenoldiethoxylat		NP2EO	Nichtionisch
Bisphenol A		BPA	

Tabelle 5: Ausgewählte Ammoniumverbindungen und Phenole

Von den untersuchten Verbindungen sind die Benzalkoniumchloride auffällig. Diese kationischen Tenside finden Anwendung als Bakterizide und Algizide in der Industrie (insbesondere die Lebens- und Futtermittelverarbeitung) und in der Landwirtschaft, sowie bei Produkten für den privaten Bereich (Reinigungsmittel, Kosmetika). Die Gehalte bei den Anlagen A1 und A3 sind sehr hoch und liegen deutlich über den Werten von Klärschlamm und Klärschlammkompostproben. Grenz- und Richtwerte sind nicht vorhanden, jedoch bewegen sich die Werte bereits im ökotoxikologisch relevanten Bereich [16]. Da die quartären Ammoniumverbindungen als Biozide wirken, ist ein negativer Einfluss auf die Biogasproduktion bei den höchsten gefundenen Werten bereits möglich. Die Konzentrationen der untersuchten nichtionischen Tenside unterschreiten die derzeit diskutierten Grenzwerte für Klärschlamm [6].

Parameter	Einheit	Biogasvergärungsanlage						Median
		A1	A2	A3	A4	A5	A6	
DDAC-C10	[mg/kg]	3,7	2,8	1,6	0,030	0,054	0,064	0,83
DDAC-C12	[mg/kg]	<0,16	<0,043	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
DDAC-C14	[mg/kg]	<0,25	<0,030	<0,032	n.n.	n.n.	n.n.	
DDAC-C16	[mg/kg]	<0,49	2,7	n.n.	0,041	0,016	n.n.	0,041
DDAC-C18	[mg/kg]	0,18	6,2	0,29	0,14	0,087	0,025	0,16
BAC-C12	[mg/kg]	119	2,3	36	0,075	0,30	2,0	2,2
BAC-C14	[mg/kg]	48	1,5	13	0,051	0,13	0,96	1,2
BAC-C16	[mg/kg]	1,5	0,16	1,5	0,0065	n.n.	0,22	0,22
BAC-C18	[mg/kg]	0,57	0,15	0,96	n.n.	n.n.	n.n.	0,57
ATAC-C12	[mg/kg]	<0,77	<0,076	<0,14	n.n.	n.n.	0,014	0,014
ATAC-C14	[mg/kg]	<0,67	<0,075	<0,13	n.n.	n.n.	<0,05	
ATAC-C16	[mg/kg]	<0,62	0,67	<0,25	0,0068	0,030	0,011	0,021
BPA	[mg/kg]		0,13	0,16	0,020	0,038	0,071	0,071
NP	[mg/kg]	0,11	0,35	0,088	0,020	0,030	0,026	0,059
NP1EO	[mg/kg]	0,12	0,14	0,40	0,093	0,033	0,089	0,11
NP2EO	[mg/kg]	0,047	0,054	0,17	0,068	0,010	0,012	0,051

n.n. nicht nachweisbar

Tabelle 6: Untersuchungsergebnisse: Tenside und Bisphenol A

3.5 Antibiotika

In den Gärrückständen wurden wichtige Antibiotika untersucht, die in der Veterinärmedizin verwendet werden [3]. Die Proben der untersuchten Anlagen enthalten Tetracycline, die über die Gülle in den Gärrückstand gelangt sind. Die Auswirkungen von Antibiotika - Rückständen auf den Boden im Falle der landwirtschaftlichen Verwertung und auf Vergärungsprozesse sind nicht ausreichend bekannt. Ein Kooperationsprojekt der Bundesländer und dem Bund wird diesbezüglich weitere wichtige Informationen liefern [9].

Parameter	Einheit	Biogasvergärungsanlage					
		A1	A2	A3	A4	A5	A6
Tetracyclin	[mg/kg]	0,17	1,0	0,17	0,39	n.n.	n.n.
Chlortetracyclin	[mg/kg]	0,24	0,48	0,33	0,32	0,41	1,3
Oxytetracyclin	[mg/kg]	0,18	0,13	0,62	0,48	1,4	0,34
Trimethoprim	[mg/kg]	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Sulfadimidin	[mg/kg]	0,27	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,27
Sulfadiazin	[mg/kg]	n.n.	n.n.	n.n.	<0,10	n.n.	n.n.
Sulfadoxin	[mg/kg]	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Sulfathiazol	[mg/kg]	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Sulfamethoxazol	[mg/kg]	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ciprofloxacin	[mg/kg]	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Enrofloxacin	[mg/kg]	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n. nicht nachweisbar

Tabelle 7: Untersuchungsergebnisse Antibiotika

3.6 Mikrobiologische Parameter

Im Hinblick auf eine landwirtschaftliche Verwertung muss eine hygienische Unbedenklichkeit von Gärrückständen gewährleistet sein. Die Kriterien der anzuwendenden EU-Verordnung [11] werden bei zumindest drei untersuchten Proben insbesondere bei den Enterococcaceae nicht erfüllt.

Parameter	Einheit	Biogasvergärungsanlage						Median
		A1	A2	A3	A4	A5	A6	
Enterobacteriaceae	[KBE/g]	100	900	400	4000	12000	100	650
Escherichia coli	[KBE/g]	1000-10000	1000-10000	100-1000	1000-10000	> 100	100-1000	
Enterococcaceae	[KBE/g]	1000-10000	10000-100000	100	10000-100000	1000-10000	> 100	100
Salmonella	[in 25g]	neg.	neg.	neg.	neg.	neg.	neg.	neg.

Tabelle 8: Untersuchungsergebnisse: Mikrobiologische Parameter

4. Zusammenfassung

Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse zeigen, dass die landwirtschaftliche Verwertung der Gärreste aus der Biogasgüllevergärung zu Schadstoffeinträgen in den Boden führen kann. Nach der vorliegenden Untersuchung verdienen diesbezüglich Tetracycline (Vertreter der Antibiotikagruppe), Benzalkoniumchloride (Tenside, Quartäre Ammoniumverbindungen) und Kohlenwasserstoffe Beachtung. Auch Hygienefragen sind von Relevanz.



Abbildung 3: Biogasanlage

Die untersuchten Antibiotika werden in der Tierzucht angewendet und gelangen über die Gülle in die Gärreste. Andere Schadstoffe können nicht eindeutig einer Quelle zugeordnet werden, da die Schadstoffbelastung der Cofermente noch nicht hinreichend bekannt ist. Jedenfalls werden die quartären Ammoniumverbindungen in zahlreichen Anwendungen in Industrie, Gewerbe und Landwirtschaft eingesetzt. Aber auch als Inhaltsstoff vieler Reinigungs-, Desinfektionsmittel und Kosmetika werden sie zunehmend verwendet.

Um eine Kontamination des Bodens durch die landwirtschaftliche Verwertung der Rückstände der Biogasgüllevergärung ausschließen zu können, sind Regelungen notwendig. Die fachlichen Grundlagen hierfür sind noch zu erheben. Das Hauptaugenmerk muss dabei auf die zusätzlich zur Gülle eingebrachten Abfälle (Cofermente) gelenkt werden, da diese bezüglich Schadstoffeinträgen relevant sind. Der Einfluss der Antibiotikarückstände wird bereits in einem eigenen Forschungsprojekt erhoben [9]. Die Verfahrenstechnik muss zukünftig hygienische Aspekte verstärkt berücksichtigen, damit die Grenzwerte eingehalten werden.

5. Literatur

- [1] Erwin Pfundtner; „Der sachgerechte Einsatz von Biogasgülle und Gärrückständen im Acker- und Grünland“; Österreichische Agentur für Gesundheit und Ernährungssicherheit GmbH; Wien 2001 und 2006
- [2] Gerhard Zethner, Johann Humer; „Qualität von Abfällen aus Biogasanlagen“; Umweltbundesamt Monographien Band 160; Wien 2002
- [3] Robert Sattelberger, Oliver Gans, Elena Martinez; „Veterinärantibiotika in Wirtschaftsdünger und Boden“; Umweltbundesamt; Wien 2005
- [4] „Gesetz über die Ausbringung von Klärschlamm (Klärschlammgesetz)“; LGBl.Nr. 41/1985, 57/1997, 58/2001
- [5] „Verordnung der Landesregierung über die Ausbringung von Klärschlamm (Klärschlammverordnung)“; LGBl.Nr. 75/1997, 27/2002
- [6] „Working Document on sludge 3rd draft“; EU Kommission Generaldirektion Umwelt; 27.4.2000
- [7] „Kompostverordnung“; Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt- und Wasserwirtschaft ; BGBl.Nr. 292/2001
- [8] „Düngemittelverordnung 2004“; Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt- und Wasserwirtschaft ; BGBl.Nr. 100/2004
- [9] Bund-Bundesländerkooperationsprojekt; „Reduktion des Antibiotikaeintrags in landwirtschaftlich genutzten Böden durch Biogasanlagen?“; Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt- und Wasserwirtschaft, (Dafne-) Forschungsprojekt Nr 100054/1
- [10] „Verordnung mit Hygienevorschriften für nicht für den menschlichen Verzehr bestimmte tierische Nebenprodukte“; Verordnung (EG) Nr. 1774/2002 des europäischen Parlaments und des Rates; 2002
- [11] „Änderung der Anhänge VI und VIII der Verordnung 1774/2002“; Verordnung (EG) Nr. 204/2006 des europäischen Parlaments und des Rates; 2006
- [12] Erich Pötsch; „Nährstoffgehalt von Gärrückständen aus landwirtschaftlichen Biogasanlagen und deren Einsatz im Dauergrünland“; Höhere Bundeslehr- und Forschungsanstalt für Landwirtschaft Raumberg Gumpenstein, Projekt BAL 2941; 2004
- [13] „Abfallwirtschaftsgesetz 2002“; Bundesgesetz des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt- und Wasserwirtschaft; BGBl.Nr. 102/2002
- [14] „Abfallnachweisverordnung 2003“; Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft; BGBl.Nr. 618/2003

[15] „Abfallverzeichnisverordnung 2005“; Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft; BGBl.Nr. 89/2005

[16] Maria Uhl, Oliver Gans, Britta Grillitsch, Maria Fürhacker, Norbert Kreuzinger; „Grundlagen zur Risikoabschätzung für quaternäre Ammoniumverbindungen“; Berichte BE-271, Umweltbundesamt, Wien 2005