

gefördert durch



Deutsche
Bundesstiftung Umwelt

www.dbu.de

Rückgewinnung wertvoller Nährstoffe aus Urin von Schweinen: Modellierung und experimentelle Überprüfung

Aktenzeichen: 34888/01

ABSCHLUSSBERICHT

Berichterstattung

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

Elea Jade Harder, Susanne Döhler, Helmut Döhler
DöhlerAgrar
Schlossweg 7
96190 Untermerzbach

November 2024

Inhalt

- 1 Zusammenfassung4
- 2 Hintergrund und Ziele des Vorhabens10
- 3 Methodik11
 - 3.1 Chemisch physikalische Kennzeichnung der eingesetzten Urine11
 - 3.2 Stabilisierung von Schweineurin ohne (SV I) und mit Kotbeimischung (SV II)12
 - 3.3 Simulation der chemischen Speziation mit Visual MINTEQ 3.113
 - 3.4 Fällung von Nährelementen in synthetischem und in Nativurin13
 - 3.5 pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit14
- 4 Ergebnisse und Diskussion14
 - 4.1 Urinzusammensetzung und chemische Veränderungen über 30 Tage14
 - 4.2 Urinstabilisierung16
 - 4.2.1 Stabilisierungsversuch ohne Kotbeimischung (SV I) mit U116
 - 4.2.2 Stabilisierungsversuch mit Kotbeimischung (SV II) mit U220
 - 4.3 Fällungsreaktionen in synthetischem und natürlichem Urin21
 - 4.3.1 Ergebnisse der Modellberechnung mit Visual MINTEQ21
 - 4.3.2 Experimentelle Validierung der Modellergebnisse22
 - 4.3.3 Qualität der Modellausgabe23
 - 4.3.4 Nährelementrückgewinnung in synthetischem Urin25
 - 4.3.5 Nährelementrückgewinnung in nicht hydrolysiertem Schweineurin27
 - 4.3.6 Stickstoffverluste aufgrund von NH_3 -Verflüchtigung in synthetischem Urin und Schweineurin29
 - 4.3.7 Nährelementrückgewinnung in gezielt mit Schweinekot kontaminiertem, „steril“ gewonnenem Schweineurin (U2).30
- 5 Schlussfolgerungen für die Praxis und offene Fragen31
- 6 Öffentlichkeitsarbeit / Veröffentlichungen / Vorträge32
- 7 Danksagung**Fehler! Textmarke nicht definiert.**
- 8 Literatur33

Tabellenverzeichnis

- Tabelle 1: Chemische Eigenschaften der untersuchten Urinproben U1 und U2 **11**
- Tabelle 2: Zusammensetzung der „synthetischen“ Urinproben, die für die Modellierungen und Fällungsexperimente verwendet wurden. **13**
- Tabelle 3: Elementkonzentrationen von Schweineurin in der Literatur im Vergleich zu unbehandeltem Sauenurin (U1) **15**
- Tabelle 4: Stickstoffgehalte der Proben am Anfang (frischer Schweineurin) und am Ende des Experimentes in den auf pH 2,5 bzw. 12 eingestellten Urinproben. **21**
- Tabelle 5: In VMINTEQ berechnete Fällungsraten für die Elemente Ca, Mg, P, PO₄ und K in nicht hydrolysiertem, synthetischem Urin und Schweineurin bei pH 9,5 und 11,5. **24**
- Tabelle 6: In VMINTEQ berechnete Fällungsraten für die Elemente Ca, Mg, P, PO₄ und K in hydrolysiertem, synthetischem Urin und Schweineurin bei pH 9.5 und 11.5. **25**
- Tabelle 7: Ergebnisse der XRD-Analyse im Vergleich zu Visual MINTEQ bei synthetischem Urin und Schweineurin **29**
- Tabelle 8: P-, Ca-, Mg- und K-Konzentrationen in den Zentrifugaten der mit Kot kontaminierten Schweineurinproben (U2) nach Abschluss der Inkubation (Originaldaten s. Anhang A.4). **31**

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1 A-D: Verlauf der pH-Werte (●) und der elektrischen Leitfähigkeit/EC (◊) über 30 Tage **17**
- Abbildung 2 A-D: Verlauf der NH₄⁻Konzentration (Balken) und der elektrischen Leitfähigkeit (rote Linie) über 30 Tage. **18**
- Abbildung 3: Korrelation zwischen der NH₄⁺-Konzentration und der elektrischen Leitfähigkeit (EC) von unbehandeltem (A) und mit 27 mmol l⁻¹ H₂SO₄ versetztem Schweineurin (B) **20**
- Abbildung 4 A-B: Sättigungsindex (SI) bei 25 °C als Funktion des pH-Wertes für verschiedene Komponenten **23**
- Abbildung 5 A-D: Ca- (▲), Mg- (◆) und P- (■) Konzentrationen im Überstand von synthetischem Urin bei verschiedenen Alkalinisierungsgraden **27**
- Abbildung 6 A-B: Ca- (▲), Mg- (◆) und P- (■) Konzentrationen im Überstand von vollständig hydrolysiertem Schweineurin bei verschiedenen Alkalinisierungsgraden **28**
- Abbildung 7: NH₄ Konzentration im Überstand bei einem pH-Wert von 9,5, 10,5 und 11,5 **30**

Abkürzungsverzeichnis

AZ	Aktenzeichen
cm	Zentimeter
EC	electronic conductivity - elektrische Leitfähigkeit
G	Gramm
Ges	gesamt
ggfs.	gegebenenfalls
L	Liter
MAP	Magnesium-Ammonium-Phosphat
mg	Milligramm
mmol	Millimol
mS	Millisekunde
rpm	rounds per minute
SI	Sättigungsindex
TC	Gesamtkohlenstoffkonzentration
TN	Gesamtstickstoff
z. B.	zum Beispiel

Chemische Formeln

Ca	Kalzium
Ca(OH)₂	Kalziumhydroxid
Cl	Chlor
H₂SO₄	Schwefelsäure
HCl	Chlorwasserstoff
K	Kalium
KMgPO₄ - 6 H₂O	K-Struvit
MgNH₄PO₄ - 6 H₂O	Struvit
N	Stickstoff
Na	Natrium
Na(OH)	Natriumhydroxid
NH₃	Ammoniak
NH₄⁺	Ammonium
NH₄HCO₃	Ammoniumhydrogencarbonat
NPOC	nicht austreibbarer organischer Kohlenstoff
P	Phosphor
PO₄	Phosphat
SO	Schwefelmonoxid

1 Zusammenfassung

Im Rahmen des Gesamtvorhabens "Schweinehaltung ohne Mist und Gülle - Tierwohlstallsystem mit Kot-Harntrennung und Niedrigstemissionen" (Döhler et al. 2020; Auinger et al. 2021) wurde ein Tierstallsystem entwickelt, das einerseits dem Tierwohl dient und andererseits umweltbelastende Emissionen aus der Tierhaltung signifikant verringert. Das umweltentlastende Konzept basiert auf einer getrennten Erfassung und Weiterbehandlung des Urins und Kots der Tiere.

Voraussetzung für die emissionsarme Sammlung, Lagerung und Weiterbehandlung des Urins ist zum einen die Hemmung der Harnstoffhydrolyse unmittelbar nach dem Absetzen des Urins, sowie zum anderen die schnelle Ausräumung aus dem Stall. Eine Weiterbehandlung des Urins sollte zu Nährstoffkonzentraten führen, die zur Düngung eingesetzt werden können.

Die Aufgaben im Rahmen des hier bearbeiteten Teilprojektes "*Rückgewinnung wertvoller Nährstoffe aus Urin von Mastschweinen: Modellierung und experimentelle Überprüfung*" waren:

1. die chemische Kennzeichnung von Urin aus Praxisställen,
2. die Prüfung von chemischen Verfahren zur Stabilisierung von Urin und
3. die Rückgewinnung von Nährstoffen aus den stabilisierten Urinproben durch gezielte Fällung.

Chemische Zusammensetzung und chemische Reaktionen von Urin aus Praxisställen

Für die Untersuchungen wurden Urine von Zuchtsauen verwendet, die am Tier gewonnen wurden. Die Proben wurden bei 20 °C thermokonstant gelagert und auf chemische und physikalische Eigenschaften (pH, EC, Harnstoff, NH₄, K, Ca²⁺, Mg²⁺, P) untersucht. Die chemischen Parameter wurden einen, 15 und 30 Tage nach der Probenahme gemessen, um Veränderungen, die durch die erwartete Hydrolyse des in dem Urin enthaltenen Harnstoffs induziert werden, zu erfassen. Für die Gehalte an Nährelementen ergaben sich große Spannen, die abhängig vom Beprobungstermin und Umwelteinflüssen (Außentemperaturen) variierten. Im Laufe von 30 Tagen Inkubation in geschlossenem Behälter bei 20 °C wurde der Harnstoff im Urin vollständig zu Ammonium umgesetzt. Die Hydrolyse des Harnstoffs korreliert eng mit der elektrischen Leitfähigkeit des Urins. Die Hydrolyse des Harnstoffs führte zu einem Anstieg des pH-Wertes von 7,9 auf 9,1. Damit einhergehend sank die Kalziumkonzentration von ca. 60 auf 8 mg l⁻¹ ab. Auch die P-Konzentrationen sanken deutlich von etwa 13 auf 3 mg l⁻¹ ab. Dies konnte durch Fällung von Kalziumphosphaten in Folge des pH-Anstiegs erklärt werden. Nach 30 Tagen fielen auch die Mg-Konzentrationen leicht ab. Hierfür ist die Bildung von Struvit (Magnesium-Ammonium-Phosphat, MAP) eine mögliche Erklärung. Die K-Konzentrationen sanken hingegen über die gesamte Inkubationszeit nicht.

Chemische Stabilisierung von Urin mittels Säure oder Lauge

Mit den Stabilisierungsversuchen sollte ein Verfahren zur Unterdrückung der Hydrolyse des Harnstoffs gefunden werden. Dazu muss das in der Umwelt ubiquitäre Enzym Urease blockiert werden. Dies ist grundsätzlich durch starkes Ansäuern (pH < 4) oder alkalinisieren (pH > 12,) möglich, da die Ureaseaktivität pH-abhängig ist, mit maximaler Aktivität bei pH 6,5. Hierzu wurde Urin mit Schwefelsäure (H₂SO₄) auf pH 2,5 (63 mmol H₂SO₄ je Liter) bzw. 5,5 (27 mmol H₂SO₄ je Liter) und mit 4 g Kalziumhydroxid (Ca(OH)₂) auf pH 12,3 eingestellt. Anschließend wurden pH, elektrische Leitfähigkeit (EC) sowie Ammonium- und Harnstoffkonzentrationen in den Proben nach 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15 und 30 Tagen gemessen.

Die Ansäuerung der Probe auf pH 5,5 unterdrückte die Hydrolyse im Vergleich mit der nicht behandelten Kontrolle nur am Anfang des Experimentes. Bereits nach etwa 10 Tagen waren die NH₄⁺-Konzentrationen stark angestiegen. Parallel damit stiegen auch die Werte der elektrischen

Leitfähigkeit an. Die Ansäuerung des Urins auf pH 2,5 unterdrückte die Harnstoffhydrolyse dagegen über den gesamten Untersuchungszeitraum vollständig. Die Ausgangskonzentration von NH_4^+ stieg bis zum Ende des Experiments nicht an.

Da in der Praxis auch bei technisch ausgereifter Trennung von Urin und Kot mit einer gewissen Kontamination des getrennt erfassten Urins mit Kot gerechnet werden muss, wurden weitere Experimente mit dem Urin zugesetztem Kot durchgeführt. In einem ersten Ansatz wurde ein weitgehend steril gewonnener Sauenurin mittels H_2SO_4 auf ca. pH 2,5 (Spanne 2,40 bis 2,55) bzw. mittels $\text{Ca}(\text{OH})_2$ auf ca. pH 12 (Spanne 11,9 bis 12,13) eingestellt, zudem wurde der Urin mit jeweils 5 bzw. 10 g frischem Schweinekot je 100 ml versetzt. Ein Aliquod dieser Urine diente als unkontaminierte Kontrolle. Da die Kotzugabe die pH-Werte der sauren Varianten auf Werte um 6 pufferte, wurde mittels H_2SO_4 auf pH 2,5 zurücktitriert. In einem weiteren Ansatz wurde der Sauenurin mit jeweils 5 bzw. 10 g Kot je 100 ml versetzt und jeweils nach 1, 2 und 5 Stunden auf pH 2,5 bzw. 12 eingestellt. Die Inkubationen erfolgten bei Raumtemperaturen zwischen 17 und 19 °C.

Die elektrische Leitfähigkeit sank innerhalb von vier Wochen in den angesäuerten Proben (pH 2,5) zunächst systematisch von im Mittel 35 mS/cm auf 28 mS/cm und stieg danach bis zum Ende des Experiments (nach drei Wochen) wieder etwa auf den Ausgangswert (32 bis 36 mS/cm) an. Der Wiederanstieg kann mit beginnender Hydrolyse nach vier Wochen erklärt werden. Im Gegensatz dazu blieben pH und elektrische Leitfähigkeit bei Alkalinisierung über den gesamten Versuchszeitraum unverändert. Auch war während des gesamten Versuchszeitraums

Ammoniakausgasung beim Öffnen der Probenbehälter nicht wahrzunehmen. Daraus ist zu schließen, dass die Stabilisierung des Urins durch Zugabe von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ über die gesamte Versuchszeit angehalten hat.

Die Zugabe von 5 % Kot erhöhte die anfängliche elektrische Leitfähigkeit der angesäuerten Proben von 35 mS/cm auf 58 mS/cm. Im Laufe der Inkubation stieg die elektrische Leitfähigkeit kontinuierlich an und erreichte bei Versuchsende einen Wert von 74 mS/cm. Es kam während der Inkubation nicht zu einer vorübergehenden Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit, wie dies für die unkontaminierte Kontrolle gefunden wurde. Nach 14 Tagen konnten Ammoniakemissionen beim Öffnen der Probengefäße wahrgenommen werden. Die Zugabe von 10 % Kot führte zu entsprechend deutlicheren Effekten, die diese Befunde grundsätzlich unterstützen. Ammoniakgeruch war bereits nach 10 Tagen wahrnehmbar. In Übereinstimmung damit sind die pH-Werte in den angesäuerten Proben bis zum Ende des Experimentes von ca. 2,5 auf Werte zwischen 5,9 und 6,9 angestiegen (Anhang A.4). Daraus ist zu schließen, dass Kontamination des Urins mit Kot in Abhängigkeit von der Menge an Kot die hemmende Wirkung von Säure auf die Ureahydrolyse signifikant behindert. Die Urease hemmende Wirkung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wurde dagegen weder durch die zugegebene Kotmenge noch durch die Zeit der Vorinkubation des Urins mit Kot beeinflusst.

Rückgewinnung von P, Ca, und Mg durch gezielte Fällung

Zur Evaluierung der Rückgewinnung von Nährelementen aus Urin wurden (1) Modellrechnungen zur Ausfällung von Phosphor (P), Kalzium (Ca) und Magnesium (Mg) aus „synthetischem Urin“ durch pH-Erhöpfung mittels des thermodynamischen Gleichgewichtsmodells Visual MINTEQ 3.1, (2) Experimente zur Fällung von P, Ca und Mg durch Zugabe von NaOH zu „synthetischem Urin“, die der Überprüfung der Modellrechnungen dienen sollten und (3) Experimente zur Fällung von Nährelementen aus natürlichem Urin (Probe U1) durch Alkalinisierung durchgeführt.

Für die Modellrechnungen und Fällungsexperimente wurden drei unterschiedliche synthetische Urinproben hergestellt. Die Modellierung der Fällung definierter Festphasen aus den synthetischen Urinproben wurde mit steigenden pH-Werten von 6 bis 12 in jeweils 0,5er Schritten durchgeführt.

Die Berechnungen identifizierten insgesamt 21 mögliche Festphasen, die bei steigenden pH-Werten ausfallen können, weil deren Löslichkeitsprodukte überschritten sind, deutlich übersättigt ist die Lösung für Hydroxylapatit über die gesamte Spanne der modellierten pH-Werte. Damit ist die Ausfällung des Phosphats aus der synthetischen Urinlösung sehr wahrscheinlich.

Für die experimentelle Überprüfung der Modellergebnisse wurden die synthetischen Urinproben mit Na(OH) titriert, dabei zeigt sich, dass das Phosphat tatsächlich zu nahezu 100 % ausfällt, aber auch Ca und Mg lassen sich zu beachtlichen Anteilen aus den synthetischen Urinlösungen zurückgewinnen. Die Fällungsraten für P, und Mg aus der natürlichen Urinprobe liegen unter jenen für den synthetischen Urin. Für P lassen sich die Ausbeuten auch durch Erhöhung des pH-Wertes von 8,5 auf 11,5 nicht steigern.

Die Zugabe von Kot zum Urin führte zu erhöhten P-Gehalten im Fällungsschlamm. Im Vergleich mit der sauer behandelten Variante führte die Alkalinisierung zu einer Rückgewinnung von ca. 95 % des enthaltenen löslichen Phosphors. Die P-Rückgewinnung aus dem kontaminierten Urin lag damit über jener aus reinem Urin. Auch Mg ließ sich durch die Alkalinisierung zu fast 100 % zurückgewinnen, während K wie bei den reinen Urinlösungen nicht oder nur geringfügig aus der Lösung entfernt wurde. Dies stimmt auch mit den aus der Modellierung zu ziehenden Schlüssen überein.

Fazit und Perspektive

Die Harnstoffhydrolyse korreliert eng mit der elektrischen Leitfähigkeit des Urins. Daraus folgt, dass die elektrische Leitfähigkeit als einfach und kostengünstig zu erfassender Indikator für die Verfolgung der Harnstoffumsetzung zu Ammoniak genutzt werden kann. Die Harnstoffhydrolyse lässt sich in sterilem Urin sowohl durch Ansäuerung als auch durch Alkalinisierung des Urins sicher unterdrücken. Wenn der Urin dagegen mit Kot kontaminiert ist, dann ist Alkalinisierung in der Stabilisierungswirkung überlegen. Die Alkalinisierung des Urins führt zur Ausfällung großer Anteile von Mg und P aus dem Urin, während bei Ansäuerung sämtliche Nährstoffe in Lösung bleiben. Daraus folgt, dass die Wahl des Stabilisierungsverfahrens von der im Anschluss geplanten weiteren Behandlung des stabilisierten Urins abhängt. Im Gegensatz zu „synthetischem Urin“ ließen sich P und Mg aus natürlichem Urin bisher nicht vollständig zurückgewinnen, was an den im natürlichen Urin enthaltenen organischen Komponenten liegen kann. Dies sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein. Die im Zuge der Alkalinisierung des Urins entstehenden P-, Ca- und Mg-haltigen Festphasen sedimentierten innerhalb kurzer Zeit aus den Suspensionen. Eine Abtrennung der Festphasen von der Lösung mit einfachen mechanischen Verfahren ist grundsätzlich möglich. Die Hauptnährelemente Stickstoff (N) und Kalium (K) konnten im Rahmen der bisherigen Untersuchungen nicht bzw. nur geringfügig zurückgewonnen werden. Stabile, kaliumhaltige Festphasen entstehen bei Alkalinisierung nicht. In weiteren Untersuchungen kann geprüft werden, ob Kalium durch Sorption an geeignete Festphasen zurückgewonnen werden könnte.

Summary

Within the framework of the broader project “Pig rearing without solid Manure and slurry – an animal-friendly housing system with urine-faeces segregation and minimized emissions” (Döhler et al. 2020; Auinger et al. 2021), a pig housing system was developed that, on the one hand, promotes animal welfare and, on the other hand, significantly reduces environmentally harmful emissions from livestock. The low-emission concept relies on the source-separated collection and further treatment of the livestock's urine and feces.

Prerequisites for the low-emission collection, storage and advanced treatment of urine are the inhibition of urea hydrolysis immediately after the urine has been released and the rapid removal

from the stable. Further treatment of the urine should provide nutrient concentrates to be used as fertilizer.

The tasks within the subproject "Recovery of valuable nutrients from urine of fattening pigs: modeling and experimental verification" were:

1. the chemical labeling of urine from practice stalls,
2. the testing of chemical processes for the stabilization of urine and
3. the recovery of nutrients from the stabilized urine samples by selective precipitation.

Chemical composition and chemical reactions of urine from pigsties

Urine from sows was used for the experiments. The samples were stored at 20 °C and examined for chemical and physical properties (pH, EC, urea, NH₄, K, Ca²⁺, Mg²⁺, P). The chemical parameters were measured one day, 15 and 30 days after sampling in order to detect changes induced by the anticipated hydrolysis of the urea contained in the urine. The nutrient element concentrations varied greatly depending on the sampling date and environmental influences (outside temperatures). After 30 days of incubation in a closed container at 20 °C, the urea in the urine had been completely converted to ammonium. The hydrolysis of the urea correlates closely with the electrical conductivity of the urine. The hydrolysis of urea led to an increase in pH from 7.9 to 9.1. This coincided with a decrease in calcium concentration from about 60 to 8 mg L⁻¹. The phosphorus concentrations also decreased significantly from about 13 to 3 mg L⁻¹. This could be explained by the precipitation of calcium phosphates as a result of the pH increase. After 30 days, the Mg concentrations had also dropped slightly. The precipitation of struvite (magnesium-ammonium-phosphate, MAP) is a likely explanation for this. In contrast, the K concentrations did not decrease over the entire incubation period.

Chemical stabilization of urine either with acid or base

The stabilization experiments aimed to find a method for suppressing the hydrolysis of urea. To do this, the ubiquitous enzyme urease must be blocked. This is basically possible by strong acidification (pH < 4) or alkalization (pH > 12), since the urease activity is pH-dependent, with maximum activity at pH 6.5. For this purpose, urine was treated with sulfuric acid (H₂SO₄) to pH 2.5 (63 mmol H₂SO₄ per liter) or 5.5 (27 mmol H₂SO₄ per liter) and adjusted to pH 12.3 with 4 g calcium hydroxide (Ca(OH)₂). Subsequently, pH, electrical conductivity (EC), and ammonium and urea concentrations were measured in the samples after 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, and 30 days.

Acidification of the sample to pH 5.5 suppressed hydrolysis only at the beginning of the experiment compared to the untreated control. After only about 10 days, the NH₄⁺ concentration had risen considerably. At the same time, the electrical conductivity values also increased. In contrast, acidifying the urine to pH 2.5 completely suppressed the hydrolysis of urea over the entire study period. The initial concentration of NH₄⁺ did not increase until the end of the experiment.

Since a certain level of contamination of the separately collected urine with faeces must be expected in practice, even with technically sophisticated segregation, further experiments were undertaken with faeces added to the urine. In a first approach, a sow urine that had been collected under largely sterile conditions was acidified to approx. pH 2.5 (range 2.40 to 2.55) using H₂SO₄ or alkalized to approx. pH 12 (range 11.9 to 12.13), and 5 or 10 g of fresh pig faeces were added to each 100 ml of urine. An aliquot of each of these urine samples served as an uncontaminated control. Since the addition of faeces buffered the pH values of the acidic variants to values around 6, they were titrated back to pH 2.5 using H₂SO₄. In a further approach, 5 or 10 g of faeces were added to the sow urine

per 100 ml and adjusted to pH 2.5 or 12 after 1, 2 and 5 hours. Incubation took place at room temperatures between 17 and 19 °C.

The electrical conductivity in the acidified samples (pH 2.5) initially fell systematically from an average of 35 mS/cm to 28 mS/cm over four weeks and then rose again to around the initial value (32 to 36 mS/cm) by the end of the experiment (after three weeks). The re-increase can be explained by the onset of hydrolysis after four weeks. By contrast, pH and electrical conductivity remained unchanged during alkalization over the entire experimental period. Furthermore, ammonia release was not perceived during the entire experimental period when the sample containers were opened. It can therefore be concluded that the stabilization of the urine by the addition of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ persisted over the entire experimental period.

The addition of 5% faeces increased the initial electrical conductivity of the acidified samples from 35 mS/cm to 58 mS/cm. During the incubation, the electrical conductivity increased continuously and reached a value of 74 mS/cm at the end of the experiment. There was no temporary decrease in electrical conductivity during incubation, as was found for the uncontaminated control. After 14 days, ammonia emissions were observed when the sample containers were opened. The addition of 10% faeces led to correspondingly more significant effects, which basically support these findings. Ammonia gas was perceptible after merely 10 days. Consistent with this, the pH values in the acidified samples went up from about 2.5 to between 5.9 and 6.9 by the end of the experiment (Appendix A.4). We can conclude from this that contamination of the urine with faeces, depending on the amount of faeces, significantly reduces the inhibitory effect of acid on urea hydrolysis. In contrast, the urease-inhibiting effect of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ was not affected by the amount of faeces added or by the length of pre-incubation of the urine with faeces.

Recovery of P, Ca, and Mg by chemical precipitation

To evaluate the recovery of nutrients from urine, (1) model calculations applied to the precipitation of phosphorus (P), calcium (Ca), and magnesium (Mg) from “synthetic urine” by increasing the pH using the thermodynamic equilibrium model Visual MINTEQ 3. 1, (2) experiments on the precipitation of P, Ca and Mg by adding NaOH to “synthetic urine”, designed to verify the model calculations, and (3) experiments on the precipitation of nutrient elements from natural urine (sample U1) by alkalization were carried out.

Three different synthetic urine samples were produced for the model calculations and precipitation experiments. The modeling of the precipitation of defined precipitates from the synthetic urine samples was carried out with increasing pH values from 6 to 12 in 0.5 increments. The calculations identified a total of 21 possible solid phases that can precipitate at increasing pH values because their solubility products are exceeded; the solution is clearly supersaturated for hydroxylapatite over the entire range of modeled pH values. This makes the precipitation of phosphate from the synthetic urine solution highly likely.

For the experimental verification of the model results, the synthetic urine samples were titrated with Na(OH). This showed that phosphate does indeed precipitate at almost 100%, but that Ca and Mg can also be recovered from the synthetic urine solutions in considerable proportions. The precipitation rates for P and Mg from the natural urine sample are lower than for synthetic urine. The recoveries for P could not be increased even by raising the pH from 8.5 to 11.5.

The addition of feces to the urine resulted in increased P levels in the precipitation sludge. Compared to the acid-treated variant, alkalization led to the recovery of approximately 95% of the soluble phosphorus contained in the urine. The phosphorus recovery from the contaminated urine was thus higher than from non contaminated urine. Almost 100% of the magnesium could also be recovered

by alkalization, while, as with the non contaminated urine solutions, no or only a small amount of the potassium was withdrawn from the solution. This is also consistent with the conclusions to be drawn from the modeling.

Conclusion and perspectives

Urea hydrolysis correlates closely with the electrical conductivity of urine. This indicates that electrical conductivity can be used as a simple and low-cost parameter for monitoring the conversion of urea to ammonia. Urea hydrolysis can be reliably suppressed in pig urine by either acidification or alkalization of the urine. If, however, the urine is contaminated with faeces, alkalization is superior in its stabilizing effect. Urine alkalization leads to the precipitation of large amounts of Mg and P from the urine, whereas acidification keeps all nutrients in solution. Consequently, the choice of the stabilization method depends on the downstream treatment of the stabilized urine. In contrast to "synthetic urine", P and Mg could not be fully recovered from natural urine, which may be due to the organic components contained in natural urine. This should be subject to further research. The P, Ca and Mg-containing precipitates obtained by alkalization of urine quickly sedimented out of the suspensions. Separation of the precipitates from the solution by simple mechanical methods is basically possible. In the investigations carried out so far, the main nutrient elements nitrogen (N) and potassium (K) could not be recovered, or only to a limited extent. Stable precipitates containing potassium are not formed during alkalization. Further investigations may examine whether potassium could be recovered by sorption on suitable solid phases.

2 Hintergrund und Ziele des Vorhabens

Die bisher üblichen Haltungssysteme für Schweine in voll klimatisierten Ställen mit Güllesystem sind durch hohe Ammoniak- und Methanemissionen im Stall und im Lager sowie durch weitergehende Ammoniak- und Lachgasemissionen nach der Ausbringung der Gülle gekennzeichnet. Vor allem Methan- und Lachgasemissionen werden u. a. durch die Vermischung von Kot und Harn (und Futter-/Einstreuresten) zu Gülle hervorgerufen. In der Gülle wird der mit dem Urin ausgeschiedene Harnstoff hydrolysiert und in Ammoniak, Kohlendioxid und Wasser umgewandelt, dazu ist der Kontakt mit dem im Kot befindlichen Enzym Urease erforderlich. Die Methanemissionen im Stall und im Lager entstehen durch den weitgehend anaeroben Abbau der im Kot vorhandenen organischen Substanz. Verbunden mit dem Abbau organischer Substanz sind Faulgerüche, die über die Abluft in die Umgebung emittiert werden. Auch die Festmistsysteme für die Haltung von Schweinen emittieren bereits im Stall, aber auch im Lager erhebliche Mengen an Ammoniak, Methan und Lachgas. Zudem stehen Festmistsysteme nicht immer im Einklang mit den thermoregulatorischen Bedürfnissen der Tiere, da diese in der wärmeren Jahreszeit kühlende Buchtenelemente statt warmer Mistmatratzen bevorzugen. Volleingestreuete Systeme und besonders Tiefstallsysteme bieten hierzu keine Alternative.

Zielsetzung des DBU-Vorhabens AZ 91017/12 Stall ohne Mist und Gülle (Döhler 2021) war daher die Entwicklung eines Schweinehaltungssystems, welches einerseits umwelterhebliche und klimarelevante Emissionen drastisch reduziert und dabei andererseits den gesellschaftspolitischen Ansprüchen an eine tiergerechte Haltung genügt. Das Verfahren basiert auf der Trennung von Kot und Harn bereits im Stall. Der Kot (ggfs. versetzt mit Einstreuresten) wird nicht - wie für Festmiste üblich - gelagert, sondern sofort weiterverarbeitet und dient entweder als Substrat für Biogasanlagen oder wird über Karbonisierungs- bzw. Trocknungsverfahren stabilisiert.

Der abgetrennte Harn wird schnell aus dem Stall ausgeräumt und darüber hinaus bereits im Stall mit Kalkhydrat, Schwefelsäure oder synthetischen Substanzen so weit stabilisiert, dass über eine Blockierung der Ureaseaktivität die Bildung von Ammonium und Ammoniak und die daraus folgende Ammoniakemission weitestgehend verhindert wird. Der Urin wird stabilisiert und in das Urinlager überführt. Als weitere Verfahrensstufe können die Nährelemente durch gezielte Fällungsreaktionen aus der Flüssigkeit entfernt und optional der Urin mittels Membran- oder Eindampftechnik aufkonzentriert werden, so dass Brauchwasser oder vorflutfähiges Wasser entsteht.

Die Aufgaben im Rahmen des hier bearbeiteten Projektes *"Rückgewinnung wertvoller Nährstoffe aus Urin von Schweinen: Modellierung und experimentelle Überprüfung"* waren vor diesem Hintergrund:

- die chemische Kennzeichnung von Urin aus Praxisställen,
- die Prüfung von chemischen Verfahren zur Stabilisierung von Urin und
- die Identifizierung der Potenziale zur Rückgewinnung von Nährstoffen aus den stabilisierten Urinproben durch gezielte Fällung.

Dabei sollten die Experimente zunächst in einfachen, mit chemischen Modellen beschreibbaren Systemen, in einem weiteren Schritt jedoch zunehmend praxisnah durchgeführt werden, sodass der Einfluss der Kontamination von Urin durch Spuren von Schweinekot, was auch bei technisch optimierter Kot-Harn-Trennung im Stall nicht zu vermeiden ist, berücksichtigt wurde.

Die Experimente wurden in zwei Serien durchgeführt. Serie (I) wurde in „reinen Systemen“ mit künstlichem Urin sowie einem weitgehend steril gewonnenen Urin von Zuchtsauen (U1) durchgeführt und diente in erster Linie der Überprüfung von Modellergebnissen. Aufbauend darauf wurden mit einer weiteren Zuchtsauenurinprobe (U2) in der Serie (II) der Einfluss der Kontamination

des Urins auf die Stabilisierung durch Ansäuerung und Alkalinisierung sowie die Rückgewinnung von Nährelementen durch Alkalinisierung untersucht. Die im Rahmen dieses Experimentes gewonnenen Daten sind in den Anhängen A bis C dieses Berichtes dokumentiert.

3 Methodik

3.1 Chemisch physikalische Kennzeichnung der eingesetzten Urine

Für den Stabilisierungsversuch I (SV I) wurde in einem Sauenstall der Urin beim Urinieren der Tiere gesammelt, so dass eine Kontamination mit Kot ausgeschlossen wurde. Die Probe wurde in einem geschlossenen Behälter gekühlt transportiert. Bei der Ankunft im Labor betrug der pH-Wert des Urins zunächst 7,9 (23 °C) und die elektrische Leitfähigkeit 10,14 mS cm⁻¹ (22,8 °C). Der Urin wurde gründlich gemischt und in kleinere PE-Behälter mit einem Volumen von 100 bis 500 ml umgefüllt und mit flüssigem Stickstoff schockgefroren. Alle Proben wurden für die nachfolgenden Experimente und die Bestimmung der Elementcharakteristik in einem Gefrierschrank gelagert (Tabelle 1).

Tabelle 1: Chemische Eigenschaften der untersuchten Urinproben U1 und U2

Parameter	Einheit	U1	U2
pH		7,9	7,2
EC	mC/cm	10,14	
Harnstoff	mg/L	5.488	
NH ₄ ⁺	mg/L	77	400
K ⁺	mg/L	2.200	405
Ca ²⁺	mg/L	259	30
Mg ²⁺	mg/L	131	35
P _{ges}	mg/L	12,4	
Cl ⁻	mg/L	922	
SO ²⁻	mg/L	1.304	
Na ⁴⁺	mg/L	626	

Der Urin (U2) für den Stabilisierungsversuch II (SV II) wurde ebenfalls in einem Sauenstall am Tier gewonnen, die Probenahme erfolgte bei hohen Außentemperaturen und die Tiere hatten freien Zugang zu Tränkwasser, so dass es sich aufgrund der hohen Wasseraufnahme um einen „dünnen“, mineralstoffarmen Urin handelt (Tabelle 1).

3.2 Stabilisierung von Schweineurin ohne (SV I) und mit Kotbeimischung (SV II)

Stabilisierung von Schweineurin ohne Kotbeimischung (SV I)

Zur Bestimmung der stabilisierenden Wirkung von Säure (H_2SO_4) in zwei Konzentrationen und von Base ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) wurden vier Urinlösungen aus den gefrorenen Urinproben hergestellt. Die Lösungen wurden in vier Glasflaschen mit je 1 L Volumen hergestellt und bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 30 Tagen mit geschlossenen Deckeln gelagert, um die NH_3 -Verflüchtigung zu verhindern. Ein Liter Urin blieb als Kontrolle unbehandelt. In einer Studie zur Ansäuerung von menschlichem Urin stellten Hellström et al. (1999) fest, dass die einmalige Zugabe von 120 mmol H_2SO_4 zu 1 L Urin ausreicht, um den pH-Wert $< 3,5$ und das N/NH_3 -Verhältnis 222 Tage lang stabil zu halten, und dass die Zugabe von 60 mmol H_2SO_4 ausreicht, um 1 L Urin 45 Tage lang bei einem pH-Wert $< 3,5$ zu stabilisieren. Da eine Stabilisierungsdauer von 30 Tagen angestrebt wurde, wurden jeweils nur 3,5 mL (63 mmol) und 1,5 mL (27 mmol) H_2SO_4 zu 1 L Schweineurin gegeben, um die langfristige (d.h. 30 Tage oder mehr) Stabilisierungskapazität von H_2SO_4 zu überprüfen und die Eignung der H_2SO_4 -Stabilisierung für einen kurzen Zeitraum, d.h. 5 Tage, zu bestimmen (H_2SO_4 für die Analyse 95-97 %). Der sich ergebende pH-Wert betrug 2,47 (63 mmol H_2SO_4) bzw. 5,53 (27 mmol H_2SO_4). Die Dosierung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ basierte auf Ergebnissen von Randall et al. (2016), wonach 5 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ausreichen, um 1 L menschlichen Urin mit einem anfänglichen pH-Wert von 6,3 zu stabilisieren. Da der pH-Wert des in dieser Arbeit vorliegenden Schweineurins bereits höher war (pH-Wert 7,9), wurde nur eine Menge von 4 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zugegeben, was nach gründlichem Mischen der Lösung zu einem pH-Wert von 12,3 (22 °C) führte.

Die Probenahme für die Analyse erfolgte an den Tagen 1-5, 10, 15 und 30 des Stabilisierungsversuchs. Die Proben wurden in der Mitte der überstehenden Lösung aus den Flaschen pipettiert. Alle Proben wurden in Polycarbonat-Zentrifugenflaschen bei 30.000 U/min und 20 °C für 40 Minuten ultrazentrifugiert. Der zentrifugierte Urin wurde dann in Portionen von 5 oder 15 ml in mit Säure gespülte (0,1 M HCl) Gefäße überführt und bis zur Analyse in einem Gefrierschrank gelagert. An den Tagen 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15 und 30 wurden Proben für die Analyse entnommen. Bei jeder Probenahme wurde eine zusätzliche Rückstellprobe von 20 mL entnommen.

Stabilisierung von Schweineurin mit Kotbeimischung (SV II)

Im Praxisbetrieb einer Kot-Harn-Trennung ist davon auszugehen, dass der Urin nicht frei von Kotkontaminationen sein wird. Selbst bei schnell drainierenden Böden kommt der abgesetzte Urin mit Kot in Berührung bzw. mischt sich eine gewisse Kotmenge der Urinflüssigkeit bei. Um den Einfluss der Kotbeimischung auf die Effektivität der Urinstabilisierung mittels H_2SO_4 und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zu untersuchen, wurde ein zweites Experiment durchgeführt.

In einem ersten Ansatz wurde ein Aliquod der weitgehend steril gewonnenen Probe (U2) mittels H_2SO_4 auf ca. pH 2,5 (Spanne 2,40 bis 2,55) eingestellt. Ein Aliquod wurde mittels $\text{Ca}(\text{OH})_2$ auf ca. pH 12 (Spanne 11,9 bis 12,13) eingestellt. Anschließend wurden Aliquods dieser Urinlösungen mit jeweils 5 bzw. 10 g frischem Schweinekot je 100 ml versetzt. Ein Aliquod dieser Lösungen diente als unkontaminierte Kontrolle. Da die Kotzugabe die pH-Werte der sauren Varianten auf Werte um 6 pufferte, wurde mittels H_2SO_4 auf pH 2,5 zurücktitriert. In einem zweiten Ansatz wurde jeweils ein Aliquod von U2 mit jeweils 5 bzw. 10 g Kot je 100 ml versetzt und davon jeweils ein Aliquod nach 1, 2 und 5 Stunden auf pH 2,5 bzw. 12 eingestellt.

Sämtliche Inkubationen wurden mit jeweils einer Parallele durchgeführt. Die Inkubationen erfolgten bei Raumtemperaturen zwischen 17 und 19 °C. Innerhalb des gesamten Inkubationszeitraums wurden an 14 Terminen die elektrische Leitfähigkeit, zu Beginn und am Ende die pH-Werte und nach

Abschluss des Versuchs die Gesamtgehalte von N, P, Ca, Mg und K in den Zentrifugaten aller Proben gemessen.

3.3 Simulation der chemischen Speziation mit Visual MINTEQ 3.1

Ausgehend von der Zusammensetzung des unbehandelten Urins wurde die Modellierung mit dem chemischen Gleichgewichtsmodell Visual MINTEQ ver. 3.1 (<https://vminteq.lwr.kth.se/>) durchgeführt. Das Programm wurde für die Berechnung der Metallspeziation, des Gleichgewichts gelöster chemischer Verbindungen in wässrigen Systemen und von Sorptionsprozessen entwickelt und basiert auf der MINTEQA2-Software.

Die Standardparameter des Modells wurden so eingestellt, dass zur Bestimmung des Sättigungsindex keine Feststoffe ausfallen dürfen, jedoch zur Bestimmung der ausgefallenen Feststoffe und der Konzentration der gelösten Elemente Feststoffe ausfallen dürfen. Die Modellierungstemperatur wurde auf 25 °C eingestellt. Der pH-Wert wurde entweder festgelegt oder anhand der Massen- und Ladungsbilanz berechnet. K-Struvit ($\text{KMgPO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) wurde der Feststoffdatenbank hinzugefügt, da mehrere Studien (Tarrago et al., 2018, Xu et al., 2015) auf eine KO-Fällung zusammen mit Struvit im Urin ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) hinweisen. Das Molekulargewicht für K-Struvit beträgt 266,48 g/mol, der pK_{sp} -Wert wurde von Luff & Reed (1980) mit 11,7 angegeben, die Debye-Hückel-Parameter "a" und "b" sowie der Gesamtalkalitätsfaktor wurden auf Null gesetzt. Die Eingangskonzentrationen der Komponenten entsprechen der Zusammensetzung des unbehandelten Urins mit einem Überschuss an Chlorid (s. Kapitel 3.1 Tabelle 1). Da sich ein Defizit bei den Anionen ergab, wurden zum Ausgleich der Anionen- und Kationenkonzentrationen Chloridsalze herangezogen, was zu einer höheren Cl-Konzentration führte, als tatsächlich im Schweineurin gemessen wurde.

3.4 Fällung von Nährelementen in synthetischem und in Nativurin

Zum Abgleich mit den Modellergebnissen wurde eine Versuchsreihe zur Ausfällung mit synthetischem Schweineurin angelegt. Der synthetische Urin wurde entsprechend der Zusammensetzung des zuvor analysierten Schweineurins hergestellt, jedoch mit unterschiedlicher Cl-Konzentration. In den synthetischen Urinlösungen wurden unterschiedliche Konzentrationen von NH_4HCO_3 eingesetzt, um die im Urin ablaufende Harnstoffhydrolyse zu simulieren. Es wurde synthetischer Urin hergestellt, der die minimale NH_4 -Konzentration in frischem Schweineurin sowie 50 % (mittel hydrolysiert) und 100 % der maximalen NH_4 -Konzentration in vollständig hydrolysiertem Urin enthielt. Außerdem wurde synthetischer Urin hergestellt, um die doppelte Konzentration aller Elemente und die minimale NH_4 -Konzentration zu simulieren. Die Zusammensetzung der drei synthetischen Urinlösungen mit ihrer NH_4 - und CO_3 -Konzentration ist in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Zusammensetzung der „synthetischen“ Urinproben, die für die Modellierungen und Fällungsexperimente verwendet wurden.

Komponente	Konzentration	
	mg/L	mmol/L
Ca^{2+}	259	6,46
K^+	2.200	56,27
Mg^{2+}	131	5,39

Na ⁺	626	27,23
NH ₄ ⁺ *	77 ^a / 1.321 ^b / 3.638 ^c	4,27 ^a / 100,8 ^b / 201,7 ^c
CO ₃ ²⁻ *	256 ^a / 6.051 ^b / 12.103 ^c	4,27 ^a / 100,8 ^b / 201,7 ^c
NO ₃ ⁻	29	0,47
Cl ⁻	2.793	78,76
PO ₄ ³⁻	38	0,4
SO ₄ ²⁻	1.304	13,57

*Die steigenden Konzentrationen von CO₃²⁻ und NH₄⁺ stehen für zunehmende Hydrolyse des Harnstoffs (a = Frischer Urin, keine Hydrolyse; b = die Hälfte des Harnstoffs ist hydrolysiert, c = vollständige Hydrolyse des Harnstoffs) (Harder 2019).

Die drei synthetischen Urine (nicht hydrolysiert, mittel hydrolysiert und vollhydrolysiert) mit unterschiedlichen NH₄- und CO₃-Konzentrationen wurden jeweils mit 4 M NaOH auf pH-Werte von 9,5, 10,5 und 11,5 eingestellt. Konzentrierter synthetischer Urin wurde mit 4 M NaOH auf pH 9,5 und 11,5 eingestellt. Nach der pH-Wert-Einstellung wurden alle Lösungen 30 Minuten lang bei 300 U/min gerührt und danach 3 Stunden lang zur Sedimentation belassen, bevor die Proben entnommen wurden. Die Proben für die Analyse wurden im Überstand gesammelt, und die Lösungen wurden mit 0,2 µm-Filtern filtriert. Die Präzipitate wurden für die XRD-Analyse 42 Stunden lang bei 40 °C im Ofen getrocknet.

3.5 pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit

Der pH-Wert wurde mit einem pH-Meter, die elektrische Leitfähigkeit wurde mit einem Leitfähigkeitsmessgerät gemessen. Im Laufe der Stabilisierungsexperimente wurden der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit (EC) in jeder Lösung in regelmäßigen Abständen erfasst. 15 mL der Lösung wurden für die Messung in ein separates Gefäß umgefüllt, um eine Verunreinigung der Stammlösung sowie einen Anstieg der K-Konzentration durch Auslaugen von K aus der pH-Elektrode zu vermeiden.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Urinzusammensetzung und chemische Veränderungen über 30 Tage

Die in der Fachliteratur angegebenen Konzentrationsbereiche und Medianwerte der Elementkonzentrationen für die wichtigsten Ionen in am Tier gewonnenem Schweineurin sind in Tabelle 3 aufgeführt und werden den am Tag 1 ermittelten Kennwerten des Urins gegenübergestellt. Weitere Informationen über die zugrundeliegende Literatur finden sich in Anhang A.1. Trotz der Abweichungen bei einigen Elementen, die sich durch die Faktoren Fütterung, Alter, Gewicht, Geschlecht, endokriner Status oder Laktationsperiode erklären lassen, bewegen sich die analysierten Elemente offenbar im charakteristischen Bereich für Schweineurin. Es fällt jedoch auf, dass die Elementkonzentrationen unter den Literaturwerten liegen, insbesondere bei NH₄, PO₄ und K. Die höchste NH₄-Konzentration wird an Tag 30 gemessen, was auf eine vollständige Umwandlung von Harnstoff in NH₄ ohne Verluste durch NH₃-Verflüchtigung hindeutet. Der Gesamtstickstoff (TN) des

Urins wurde mit $5,69 \text{ g L}^{-1}$ ($n=3$) im unbehandelten Urin und mit $5,52 \text{ g L}^{-1}$ ($n=1$) im ultrazentrifugierten Urin gemessen. Die in dieser Studie gemessene Gesamtkohlenstoffkonzentration (TC) für den primärseparierten Urin von $5,67 \text{ g L}^{-1}$ stimmt gut mit den Ergebnissen von Vu et al. (2009) überein, die einen mittleren Urinkohlenstoff von $5,48 \text{ g kg}^{-1}$ für Mastschweine ermittelten. Koger et al. (2014) fanden eine mittlere TC-Konzentration von $10,52 \text{ g L}^{-1}$ für Urin, der über ein Trennsystem gesammelt wurde und daher möglicherweise mit Kot kontaminiert war. Der hohe Ausgangs-pH-Wert von 7,92 wurde mit der Fütterung begründet. Ein hoher pH-Wert im Schweineurin wurde auch von Baackmann (2006) und Willers et al. (2003) festgestellt. Im Gegensatz dazu ist menschlicher Urin aufgrund der höheren Proteinaufnahme üblicherweise leicht sauer (Hellström et al., 1999, Randall et al., 2016, Senecal et al., 2017, Udert et al., 2003).

Tabelle 3 zeigt die Zusammensetzung des unbehandelten Sauenurins an Tag 1, 15 und 30 des Stabilisierungsversuchs. Variierende Elementkonzentrationen wurden nur für einige Elemente beobachtet. Während die Konzentrationen von Na, K und Mg im Verlauf des Versuchs nahezu konstant sind, traten bei den Elementkonzentrationen von Ca, P, Cl und SO_4 Veränderungen auf, die alle bis zum Ende des Versuchs einen deutlichen Konzentrationsrückgang zeigten. Die deutlichsten Veränderungen wurden bei den Ca- und P-Konzentrationen beobachtet, wobei die Werte von 259 mg Ca L^{-1} am ersten Tag auf $7,71 \text{ mg Ca L}^{-1}$ am 30. Tag und die Konzentration von $12,41 \text{ mg P L}^{-1}$ am ersten Tag auf $2,81 \text{ mg P L}^{-1}$ am 30. Tag sanken. Beide Elemente wurden bis zum 30. Tag fast vollständig ausgefällt (97 % für Ca, 77 % für P), ohne dass weitere Zusätze oder Veränderungen an der Lösung vorgenommen wurden. Die SO_4 -Konzentration sank deutlich um 67 %. Die Cl-Konzentration sank um 69 %. Es wurde ein Rückgang des nicht austreibbaren organischen Kohlenstoffs (NPOC) sowie der Harnstoffkonzentration und ein entsprechender Anstieg der NH_4 -Konzentration im Laufe der Zeit beobachtet. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass hauptsächlich Kalziumphosphate und -sulfate ausgefällt werden, da die Löslichkeitsprodukte für diese Verbindungen gering sind und Kalziumsalze bekanntermaßen mit steigendem pH-Wert ausfallen (Carlsson et al., 1997). Der Rückgang des Chlorids in der Lösung war nicht unbedingt zu erwarten, da Chloridsalze normalerweise gut löslich sind. Ein geringer Rückgang von Cl ist wahrscheinlich das Ergebnis der Bildung von Cl-Hydroxylapatit bei steigendem pH-Wert. Der erhebliche Rückgang von Cl kann jedoch nicht allein durch diesen Faktor erklärt werden, da die P-Konzentration im Urin zu niedrig ist. Eine mögliche Erklärung könnte die NH_4Cl -Ausfällung sein, da die NH_4 -Konzentration durch die Harnstoffhydrolyse ständig ansteigt. Schließlich wurde in der geschlossenen Flasche eine Übersättigung erreicht, wodurch sich das chemische Gleichgewicht von $\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}$ auf die Produktseite verschob.

Tabelle 3: Elementkonzentrationen von Schweineurin in der Literatur im Vergleich zu unbehandeltem Sauenurin (U1)

Komponente	Literatur [mg L^{-1}]		Analysierter unbehandelter Urin (U1) [mg L^{-1}]		
	Spanne	Median	Tag 1	Tag 15	Tag 30
NH_4^+	5.400 – 7.500 ^a	7.070 ^a	77	1.321	3.638
Na^+	710 – 1.600	800	626	622	613
K^+	2.940 – 6.600	5.270	2.200	2,210	2,310
Mg^{2+}	130 – 290	230	131	135	117
Ca^{2+}	30 – 1.420	120	259	249	7,71
NO_3^-	N/A	N/A	29	57	20
P	5,8-50	12,55	12,41	8,35	2,81
PO_4^{3-}	20 – 1.290	190	38	25,57	8,60

SO ₄ ²⁻	680 – 3.900	2640	1.304	1.396	430
Cl ⁻	980 – 2.800	1530	922	892	284
TC	2.160 – 10.700 ^b	5.480 ^b	5.668	5.390	5.400
NPOC	N/A	N/A	5.320	4.651	3.645
Urea	N/A	N/A	5.488	2.932	9
pH	8,60 – 9,00 ^c	8,80 ^c	7,92	8,40	9,08
EC	N/A	N/A	10,14	15,39	22,60

^ahydrolysiertes Urin, Willers et al., 2000, Aarnink et al., 2007; ^bVu et al., 2009; ^cWillers et al., 2003;

4.2 Urinstabilisierung

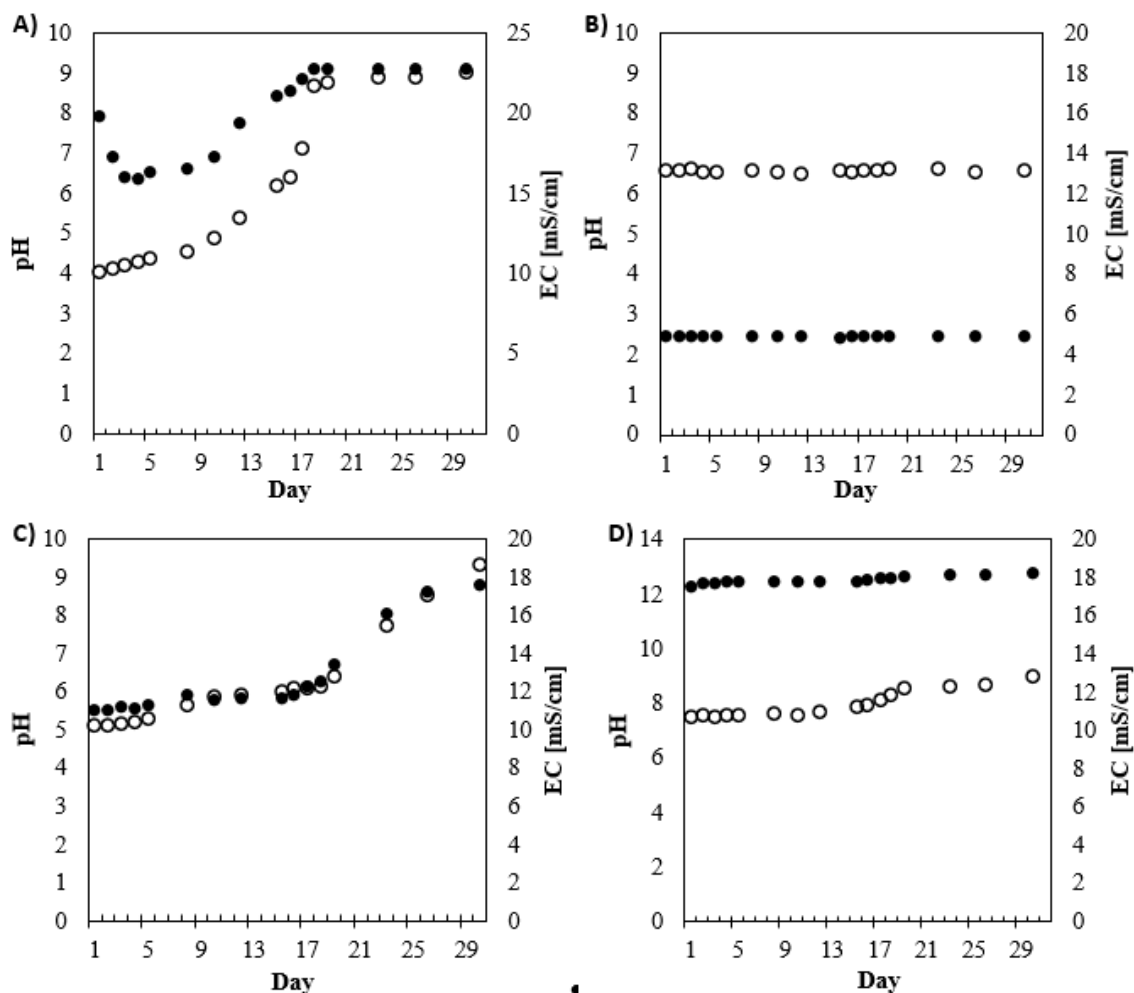
4.2.1 Stabilisierungsversuch ohne Kotbeimischung (SV I) mit U1

Harnstoffhydrolyse in frischem Schweineurin

Die Abbildung 1 A-D zeigt die Veränderungen der pH- und EC-Werte bei Raumtemperatur (22-24 °C) für die drei Stabilisierungsexperimente und die Kontrolle im Verlauf von 30 Tagen. Im frischen Urin sank der pH-Wert in den ersten 10 Tagen und stieg dann auf einen Höchstwert von 9,12 am 18. Tag, der dann bis Tag 30 nahezu konstant blieb. Die elektrische Leitfähigkeit in der frischen Urinprobe zeigte dagegen einen konstanten Anstieg über 30 Tage (Abbildung 1 A). Während sich also der pH-Wert in den letzten 12 Tagen des Versuchs nur geringfügig veränderte, änderte sich die elektrische Leitfähigkeit in hohem Maße.

Abbildung 1 A-D: Verlauf der pH-Werte (●) und der elektrischen Leitfähigkeit/EC (○) über 30 Tage

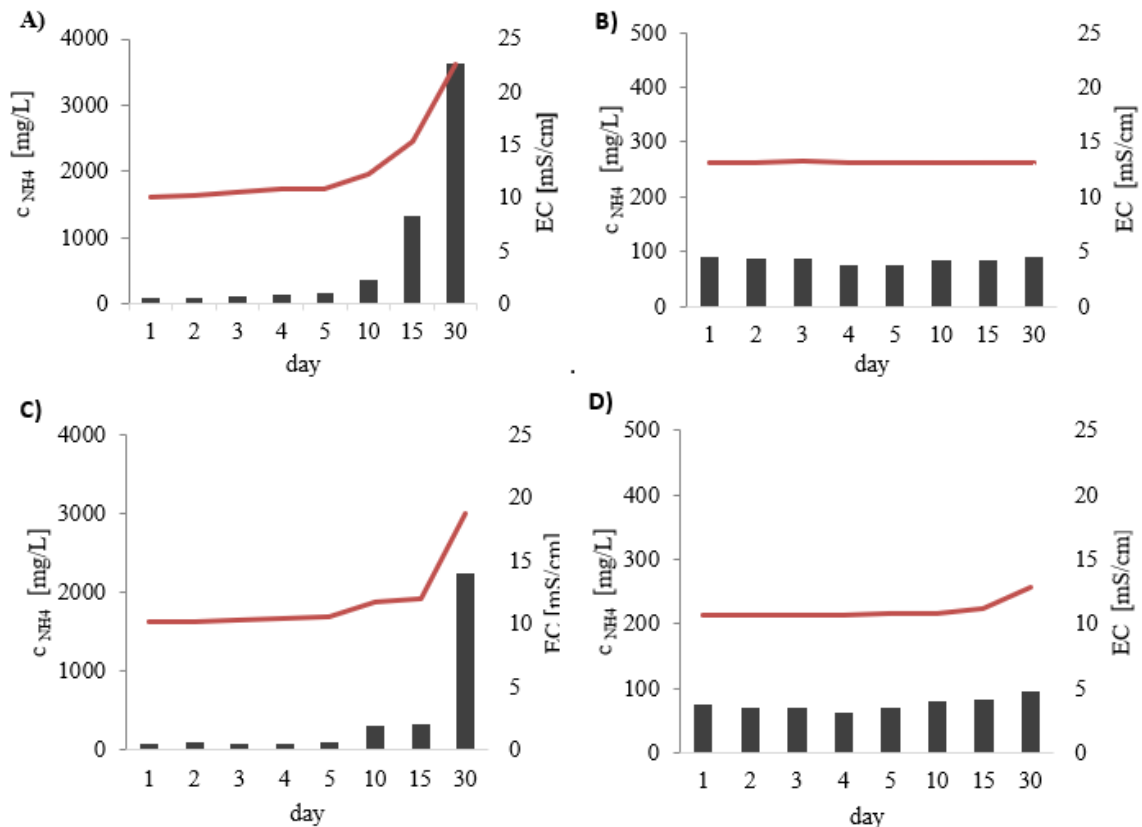
A) unbehandelter Schweineurin; B) Schweineurin mit 63 mmol $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ L}^{-1}$;
C) Schweineurin mit 27 mmol $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ L}^{-1}$; D) Schweineurin mit 4 g $\text{Ca}(\text{OH})_2 \text{ L}^{-1}$



Gleichzeitig wurde in der unbehandelten Probe ein erheblicher Anstieg der NH_4 -Konzentration festgestellt (Abbildung 2 A), der auf die Hydrolyse des Urin-harnstoffs zurückzuführen ist. Die Harnstoffkonzentration sank innerhalb von 30 Tagen um 99,84 %, was auf eine vollständige Hydrolyse schließen lässt. Die gemessenen Konzentrationen von TC und NPOC weisen auf eine Abnahme des gelösten organischen Kohlenstoffs hin, die erwartungsgemäß mit der Hydrolyse von Harnstoff einhergeht. Die Abnahme des NPOC indiziert einen Abbau des organischen Kohlenstoffs von etwa 32 % in 30 Tagen. Als organische Kohlenstoffverbindungen im Urin kommen neben Harnstoff zum Beispiel Harnsäure und Kreatinin sowie Glukose, Aminosäuren, Bilirubin und Urobilin vor.

Abbildung 2 A-D: Verlauf der NH_4^- Konzentration (Balken) und der elektrischen Leitfähigkeit (rote Linie) über 30 Tage.

A) unbehandelter Schweineurin; B) Schweineurin mit $63 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4 \text{ L}^{-1}$;
C) Schweineurin mit $27 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4 \text{ L}^{-1}$; D) Schweineurin mit $4 \text{ g Ca(OH)}_2 \text{ L}^{-1}$.



Stabilisierung mit Schwefelsäure

Als sehr effektiv in Bezug auf die pH-Stabilisierung hat sich die Stabilisierung mit H_2SO_4 mit einem pH-Wert von 2,5 erwiesen, die auch zu nur geringen Veränderungen der elektrischen Leitfähigkeit in der Lösung im Verlaufe von 30 Tagen führte (Abbildung 2 B). Die Ergebnisse deuten auf eine Blockierung der Harnstoffhydrolyse hin, was mit Erkenntnissen von Hellström et al. (1999) übereinstimmt. Deren Experimente zeigen, dass die Zugabe von $60 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ zu nicht hydrolysiertem Urin ausreicht, um eine Stabilisierung des Harnstoffs für mehr als 250 Tage bei pH-Werten unter 4 zu gewährleisten. Außerdem wirkte sich die Zugabe von Säure (H_2SO_4 sowie Essigsäure, HAc) positiv auf die Hygiene aus, da Krankheitserreger im Urin inaktiviert werden. Im Rahmen dieses Experiments wurden $63 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ benötigt, um den pH-Wert auf 2,5 einzustellen, da der Ausgangs-pH-Wert des verwendeten Schweineurins 7,92 betrug. Hellström et al. arbeiteten mit frischem, menschlichem Urin im pH-Bereich von nur 6 - 7, daher war weniger Säure zur Senkung des pH-Wertes erforderlich. Bei allen gemessenen Kationen (Na, K, Mg, Ca) sowie bei Cl und P traten über den Zeitraum von 30 Tagen keine Konzentrationsänderungen auf. Höhere P- (82,5 %) und Ca-Konzentrationen (24,5 %) wurden im Vergleich zum unbehandelten Urin an Tag 1 beobachtet. Dies ist wahrscheinlich das Ergebnis der Auflösung von mikroskopischen Ausfällungen von P- und Ca-Verbindungen, die bereits im unbehandelten Urin vorhanden waren, wahrscheinlich in Form von Hydroxylapatit und Kalziumoxalat. Die Sulfatkonzentration ist höher als im unbehandelten Urin, was der Zugabe von 63

mmol H₂SO₄ entspricht. Bis zum Ende des Versuchs ist die NH₄-Konzentration niedrig und es wurden nur geringe Schwankungen zwischen 75 und 92 mg L⁻¹ in der stark sauren Lösung beobachtet (Abbildung 2 B). Stabile NH₄-Konzentrationen belegen die erfolgreiche Verhinderung der Harnstoffhydrolyse. Die Werte für NPOC sind ebenfalls weitgehend stabil und liegen zwischen 5,17 und 5,42 g L⁻¹.

Stabilisierung mit Calciumhydroxid

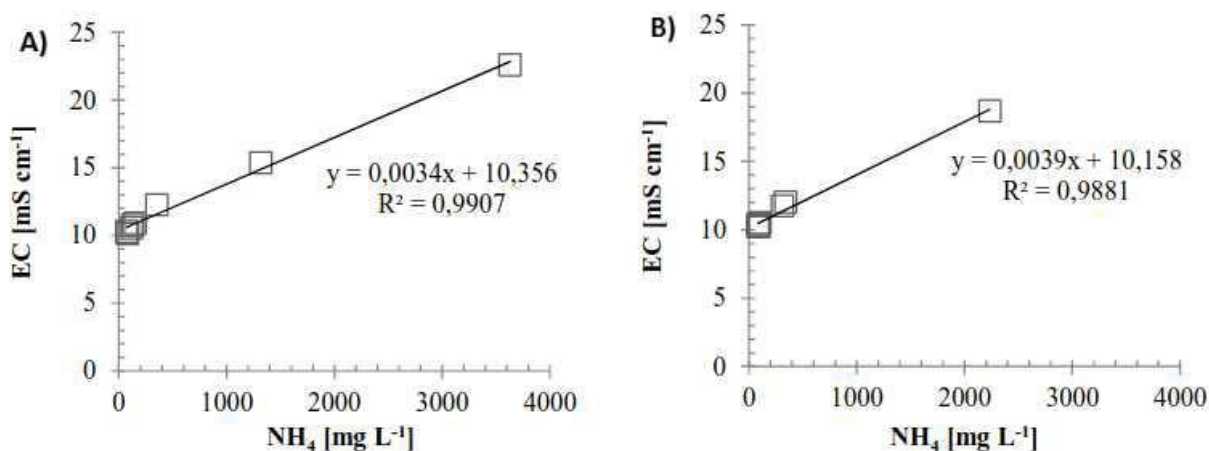
Die Zudosierung von Ca(OH)₂ zur alkalischen Urinstabilisierung erwies sich ebenfalls als effektive Maßnahme, um den pH-Wert auf einem hohen Niveau über 12 zu halten und die Umsetzung von Harnstoff durch Hemmung des Enzyms Urease zu verhindern (Randall et al. 2016, Krajewska & Ciurli, 2005). Auf Grund des bereits hohen pH-Wertes im Urin reichten 4 g L⁻¹ Ca(OH)₂ zur Einstellung des pH-Wertes auf 12,30 aus und um eine gesättigte Lösung zu erhalten. Im Laufe von 30 Tagen wurde ein leichter Anstieg des pH-Werts und der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet (Abbildung 1 D). Der anfängliche pH-Wert nach der Zugabe von Ca(OH)₂ lag bei 12,30, stieg dann langsam auf 12,49 (Tag 15) und erreichte schließlich einen pH-Wert von 12,78 (Tag 30). Die elektrische Leitfähigkeit wurde an Tag 1 mit 10,68 mS cm⁻¹ gemessen und stieg bis Tag 30 auf 12,80 mS cm⁻¹ an. Ein leichter Anstieg der NH₄-Konzentration von 75 mg L⁻¹ (Tag 1) auf 96 mg L⁻¹ am Tag 30 ging damit einher (Abbildung 2 D), bei einem entsprechenden Rückgang des NPOC um 12,45 % von 4,66 g L⁻¹ auf 4,08 g L⁻¹. Die Harnstoffkonzentration in der alkalischen Probe war über den gesamten Zeitraum von 30 Tagen sehr stabil (3,59 g L⁻¹ an Tag 1, 3,58 g L⁻¹ an Tag 30), während die gemessenen Harnstoffwerte an den einzelnen Tagen (1-5, 10, 15, 30) starke Schwankungen aufwiesen.

Korrelation von Ammoniumkonzentration und elektrischer Leitfähigkeit

Leitfähigkeitsmessung ist ein Verfahren zur Bestimmung der Fähigkeit eines Mediums, elektrischen Strom zu leiten. Die Leitfähigkeit korreliert mit der Gesamtionenkonzentration in wässrigen Lösungen. Im unbehandelten Urin nimmt die Ammoniumkonzentration mit der Zeit zu, was auf die Hydrolyse von Harnstoff zurückzuführen ist. NH₄ entsteht durch Hydrolyse eines neutralen Harnstoff-Moleküls, infolgedessen nimmt die Ionenkonzentration zu. Es kann daher angenommen werden, dass die Leitfähigkeit der Probe im Laufe der Zeit mit dem Anstieg der NH₄-Konzentration ansteigen wird. Diese Korrelation wiederum würde die Leitfähigkeit zu einem Indikator für die Hydrolyse von Harnstoff machen. Leitfähigkeitsmessungen sind einfach, schnell und kostengünstig im Vergleich zu zeitaufwendigen und kostspieligen chemischen Analysen zur Überprüfung des Hydrolysegrades.

Sowohl im unbehandelten als auch im Urin mit niedriger Säurezudosierung (27 mmol L⁻¹) wurde eine positive Korrelation zwischen der NH₄-Konzentration und der elektrischen Leitfähigkeit festgestellt (Abbildung 3 A-B). Dies steht im Einklang mit Untersuchungen von Ray et al. (2018) und zeigt, dass Leitfähigkeitsmessungen als automatisierte Standardmethode zur Bestimmung des Ausmaßes der Harnstoffhydrolyse in Urinproben geeignet sind. Es kann auch angenommen werden, dass der pH-Wert die Hydrolysereaktion indiziert und daher ein steigender pH-Wert auf einen steigenden Hydrolysegrad schließen lässt. Die Ergebnisse dieses Experiments zeigen jedoch, dass diese Korrelation nur zu Beginn der Harnstoffhydrolyse gegeben ist. Dabei stagniert der pH-Wert bei einem Wert von etwa 9,1 und bleibt in den letzten 12 Tagen des Versuchs stabil. Das pH-Plateau entspricht dem pK_a des NH₄/NH₃-Gleichgewichts und des Bicarbonat-Gleichgewichts, das das System puffert und somit einen weiteren Anstieg des pH-Wertes verhindert (Dupraz et al., 2009). Gleichzeitig stieg die NH₄-Konzentration in der Probe jedoch weiter an. Folglich sind pH-Messungen nicht geeignet, um den Grad der Hydrolyse zu überwachen. Sie können jedoch als Indikator für eine beginnende Hydrolyse und für eine Einschätzung, ob es sich um frischen oder hydrolysierten Urin handelt, genutzt werden.

Abbildung 3: Korrelation zwischen der NH_4^+ -Konzentration und der elektrischen Leitfähigkeit (EC) von unbehandeltem (A) und mit $27 \text{ mmol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ versetztem Schweineurin (B)



4.2.2 Stabilisierungsversuch mit Kotbeimischung (SV II) mit U2

Aus den Ergebnissen des Stabilisierungsversuchs I lässt sich zusammenfassend festhalten, dass Ansäuerung auf pH 2,5 und Alkalinisierung auf pH 12 die Hydrolyse des Harnstoffs in reinen Urinlösungen effektiv unterdrückt. Mit Blick auf die Übertragbarkeit dieser Ergebnisse auf die landwirtschaftliche Praxis muss jedoch berücksichtigt werden, dass auch bei technisch ausgereifter Trennung von Urin und Kot mit einer gewissen Kontamination des getrennt erfassten Urins mit Kot gerechnet werden muss. In der Versuchsserie II wurden einem Frischurin aus einem Sauenwartestall vor der Stabilisierung mit Säure und Lauge 5 bzw. 10 Gewichtsprozent Sauenkot zugesetzt, die Ergebnisse aus Leitfähigkeits- und pH-Wert-Messung wurden mit einer Kontrollvariante (ohne Kot) verglichen.

Kontrolle

Die elektrische Leitfähigkeit sank in den auf pH 2,5 eingestellten Kontroll-Proben zunächst systematisch von im Mittel 35 mS/cm auf 28 mS/cm nach 29 Tagen und stieg danach bis zum Ende des Experiments wieder etwa auf den Ausgangswert (32 bis 36 mS/cm) an. Eine Erklärung für den Abfall des Wertes steht aus. Der Wiederanstieg kann mit der einsetzenden Hydrolyse ab dem 29. Tag erklärt werden (Anhang A.2). Dafür spricht, dass die pH-Werte in den Proben am Ende des Experiments auf etwa 7 ($6,75$ bis $7,25$) angestiegen waren. Hinzu kommt, dass ab dem 29. Tag Ammoniakgeruch beim Öffnen der Probebehälter wahrnehmbar war. Im Gegensatz dazu blieben pH und elektrische Leitfähigkeit bei Alkalinisierung über den gesamten Versuchszeitraum unverändert. Auch war während des gesamten Versuchszeitraums Ammoniakausgasung beim Öffnen der Probebehälter nicht wahrzunehmen.

Stabilisierungswirkung bei Zusatz von Kot zum Urin

Die Zugabe von 5 % Kot erhöhte die anfängliche elektrische Leitfähigkeit der angesäuerten Proben von 35 mS/cm auf 58 mS/cm . Im Laufe der Inkubation stieg die elektrische Leitfähigkeit kontinuierlich an und erreichte bei Versuchsende einen Wert von 74 mS/cm . Es kam während der Inkubation nicht zu einer vorübergehenden Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit, wie dies für die unkontaminierte Kontrolle gefunden wurde. Ab dem 13. Tag wurden Ammoniakemissionen beim Öffnen der Probegefäße wahrgenommen. Die Zugabe von 10 % Kot führte zu entsprechend deutlicheren Effekten, die diese Befunde grundsätzlich unterstützen. Ammoniakgeruch war bereits

am achten Tag wahrnehmbar. In Übereinstimmung damit sind die pH-Werte in den angesäuerten Proben bis zum Ende des Experimentes von ca. 2,5 auf Werte zwischen 5,9 und 6,9 angestiegen.

Weiterhin ist erkennbar, dass mit zunehmender Einwirkungszeit des Kotes auf den Urin (bevor die Säure zur Ureaseinhibition zugegeben wurde) die Wirksamkeit der Säurezugabe nachließ. Lediglich die Variante mit 5 % Kotzugabe und einer Stunde Vorinkubation lieferte ähnliche Ergebnisse wie die Variante mit unmittelbarer Säurezugabe nach Kontamination mit Kot. Die ureasehemmende Wirkung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wurde dagegen weder durch die zugegebene Kotmenge noch durch die Zeit der Vorinkubation des Urins mit Kot beeinflusst.

Stickstoffverluste während der Inkubationszeit: Die Ergebnisse der N-Analysen der nicht mit Kot kontaminierten Urinproben stimmen mit den Ergebnissen der Analysen von pH und elektrischer Leitfähigkeit überein. Die mittels H_2SO_4 stabilisierte Urinprobe wies am Ende des Versuches nur noch 56 % des ursprünglich gelösten Stickstoffs auf, während aus der mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ stabilisierten Probe lediglich etwa 18 % des ursprünglich enthaltenen Stickstoffs verloren gegangen waren (Tabelle 4).

Tabelle 4: Stickstoffgehalte der Proben am Anfang (frischer Schweineurin) und am Ende des Experimentes in den auf pH 2,5 bzw. 12 eingestellten Urinproben.

Einheit	N-Gehalte in Schweineurin (U2)		
	Frisch	mit H_2SO_4 , pH 2,5	mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pH 12
mg N/L	340 (± 13)	190	279
%	100	56	82

Aus den Untersuchungen des SV II geht hervor, dass die Stabilisierung des Urins durch Säure unter den gegebenen Bedingungen nicht über den gesamten Inkubationszeitraum angehalten hat, während die Stabilisierung des Urins durch die Zugabe von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zu einer Stabilisierung des Urins über die gesamte Versuchszeit führte. Weiterhin beeinflusst die Einwirkungszeit und Menge der Kotbeimischung die Wirksamkeit der Ureasehemmung von Säure signifikant.

4.3 Fällungsreaktionen in synthetischem und natürlichem Urin

4.3.1 Ergebnisse der Modellberechnung mit Visual MINTEQ

Mit Visual MINTEQ wurden 21 Verbindungen mit einem positiven Sättigungsindex (SI) ermittelt, was auf eine Übersättigung dieser einzelnen Verbindungen für die untersuchte Zusammensetzung von synthetischem Urin („nicht hydrolysiert“, „mittel hydrolysiert“, „vollständig hydrolysiert“) hinweist. Für diese Verbindungen wurde die Übersättigung mindestens einmal im modellierten pH-Bereich erreicht. Eine Übersättigung trat für mindestens eine Verbindung ab pH 6 auf, unterhalb von pH 6 befanden sich sämtliche Verbindungen in Lösung (alle SI negativ). Dabei bedeutet ein positiver SI, dass sich eine bestimmte Verbindung zwar bilden kann, aber nicht zwangsläufig entstehen muss. Die Entstehung von chemischen Verbindungen (Fällungsprodukten, Feststoffen) hängt von diversen Faktoren ab (z. B. Kinetik) und die Ausbildung diverser Verbindungen konkurriert untereinander, indem die Ausbildung einer Verbindung dazu führt, dass eine andere Verbindung aufgrund des daraus resultierenden Mangels an dem ausgefallenen Element nicht entstehen kann. Das Modell errechnete für die synthetische „nicht hydrolysierte“ Urinlösung einen pH-Wert von 7,722, was mit dem tatsächlich gemessenen Lösungs-pH-Wert von $7,70 \pm 0,01$ (Mittelwert, $n=6$) übereinstimmte. Für die synthetische „mittelhydrolysierte“ Urinlösung betrug der tatsächliche pH-Wert $7,74 \pm 0,01$

(Mittelwert, $n=6$) im Vergleich zum modellierten pH-Wert von 7,699 und die „vollständig hydrolysierte“ Urinlösung hatte einen pH-Wert von $7,58 \pm 0,01$ (Mittelwert, $n=6$) im Vergleich zum modellierten pH-Wert von 7,702.

4.3.2 Experimentelle Validierung der Modellergebnisse

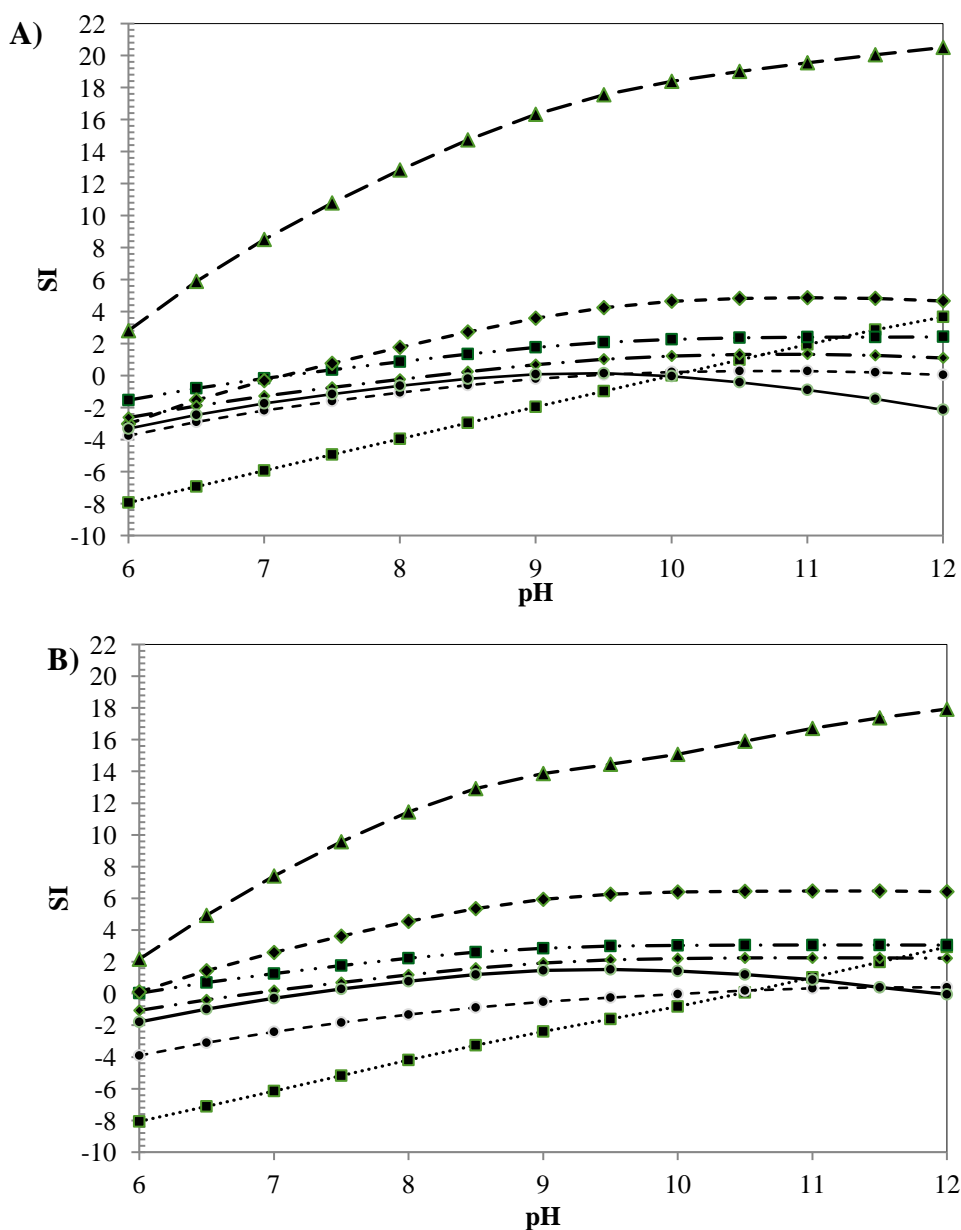
Auf Grundlage der Modellergebnisse wurden drei pH-Werte für die sich anschließende experimentelle Validierung ausgewählt. Im experimentellen Teil wurden Fällungstests unter verschiedenen alkalischen Bedingungen bei pH 9,5, 10,5 und 11,5 mit den verschiedenen Urinen durchgeführt: „nicht hydrolysiertes“, „mittelhydrolysiertes“ und „vollhydrolysiertes“ synthetischer Urin sowie frischer und vollhydrolysiertes echtes Schweineurin (siehe Kapitel 3.5). Die jeweiligen pH-Werte wurden aufgrund folgender Überlegungen gewählt: a) Erreichen einer maximalen Ausfällung der Elemente Ca, Mg und P; b) Bevorzugung von düngemittelfähigen Verbindungen (z.B. Hydroxylapatit, Struvit, K-Struvit, Calcit, Brucit, Magnesit und Dolomit); c) der eingestellte pH-Wert muss in allen Fällen über dem ursprünglichen pH-Wert der Lösung von synthetischem und echtem Schweineurin liegen, d.h. $\text{pH} > 7,9$; d) der Säuregrad sollte bei max. pH 12 liegen, damit die Zugabe der Alkalireagenz in einem vertretbaren Rahmen gehalten werden kann.

Das Modell gibt für die Struvitfällung für alle Testbedingungen einen optimalen pH-Wert von 9,5 aus (für alle getesteten Bedingungen). Dies stimmt mit den Ergebnissen von Wilsenach et al. (2007) überein, die in Labortests pH-Werte von 9 oder darüber als optimal für die Struvitrückgewinnung feststellten. Xu et al. (2011) zeigten, dass pH-Werte zwischen 10 und 11 optimal für die Rückgewinnung von K-Struvit sind (ein Mineral, das zusammen mit Struvit im Urin ausfällt). Das Modell ermittelte weiterhin einen pH-Wert von 10,5 bis 11,5 als optimalen Bereich für die Rückgewinnung von K-Struvit bei den untersuchten Komponenten, entsprechend dem SI. Hydroxylapatit und Calcit fallen über den gesamten Bereich von pH 9,5 bis 12 aus. Die höchsten SI wurden bei pH 11,5 und 12 für Hydroxylapatit und zwischen 10,5 und 12 für Calcit sowie für die anderen CaCO_3 -Mineralien Aragonit, Vaterit und Monohydrocalcit festgestellt. Mg-Verbindungen wie Brucit und Magnesit fallen bei hohen pH-Werten aus, d. h. zwischen pH 10,5 und 12. Die maximale Ausfällung von Dolomit wurde aufgrund der SI-Prognose zwischen pH 11 und 12 erwartet.

Abbildung 4 A-B: Sättigungsindex (SI) bei 25 °C als Funktion des pH-Wertes für verschiedene Komponenten

Brucit (□), Calcit (■), Dolomit (◆), Hydroxylapatit (▲), Magnesit (◇), Struvit (●) und K-Struvit (°) modelliert in Visual MINTEQ,

A) nicht hydrolysiert; B) vollständig hydrolysiert



4.3.3 Qualität der Modellausgabe

Zur Überprüfung der Ausgabequalität des Modells wurden 8 ausgewählte Proben ultrazentrifugiert, um die Stoffkonzentrationen in synthetischem Urin und Schweineurin (jeweils nicht hydrolysiert und vollständig hydrolysiert) mit der Modellprognose zu vergleichen. Mit der Ultrazentrifugation wurde sichergestellt, dass alle (mikroskopisch kleinen) Partikel in der Lösung vollständig abgetrennt werden und dass sich alle nachgewiesenen Elemente in Lösung befinden. Über die

Konzentrationsveränderungen in den Lösungen lassen sich wiederum Aussagen zur Fällungsrate treffen.

Die Modellvalidierung zeigte, dass Visual MINTEQ geeignet ist, Trends in den Konzentrationsänderungen gelöster Stoffe bzw. der Fällungsprozesse vorherzusagen, wenn der pH-Wert einer Lösung verändert wird. Generell prognostizierte das Modell keine Ausfällung von K und NH_4 , obwohl in synthetischem Urin und in Schweineurin eine Abnahme der Konzentration dieser Elemente festgestellt wurde. Die Vorhersage des Modells war hinsichtlich der P-Konzentration für synthetischen Urin meist genau, mit Ausnahme von vollständig hydrolysiertem synthetischem Urin bei pH 9,5, für den keine Ausfällung vorhergesagt wurde, während tatsächlich 96,7 % des P ausgefällt wurden. Die tatsächliche P-Konzentration im Schweineurin war in allen Fällen niedriger als die berechnete (s. Tabelle 5 und Tabelle 6).

Die Modellprognosen für die Ca-Ausfällung waren für hydrolysierten Urin bei pH 9,5 und 11,5 sowohl für synthetischen Urin als auch für Schweineurin genau, aber wesentlich niedriger als die tatsächliche Ausfällung in nicht hydrolysiertem Schweineurin. Die Ausfällung von Mg wurde für hydrolysierten Urin sowohl bei pH 9,5 als auch bei 11,5 unzureichend prognostiziert. Die Unterschiede in der Elementausfällung, die in Visual MINTEQ im Vergleich zu Schweineurin ermittelt wurden, lassen sich durch die tatsächliche Zusammensetzung des Schweineurins erklären. Da in MINTEQ ausschließlich anorganische Verbindungen eingegeben wurden, der Schweineurin aber auch organische Verbindungen enthält, waren abweichende Ergebnisse in gewissem Umfang zu erwarten, jedoch nicht die hohe Abweichung der Modellprognose zu den tatsächlichen Ausfällungsreaktionen in synthetischen Urinlösungen. Aus den Ergebnissen dieser Studie kann daher nicht geschlossen werden, dass Visual MINTEQ die Ausfällung von Elementen in Schweineurin mit hoher Genauigkeit vorhersagt. Dennoch ist Visual MINTEQ dazu geeignet, die Stoffkonzentrationen und die Ausfällung von Feststoffen näherungsweise zu bestimmen. Es muss auch angemerkt werden, dass eine Modellvalidierung aufgrund des in dieser Studie begrenzten Stichprobenumfangs nicht möglich ist. Die erzielten Ergebnisse können nur als Indikator für die Qualität des Modells dienen. Für eine zuverlässige Validierung des Modells wären weitere Untersuchungen erforderlich.

Tabelle 5: In VMINTEQ berechnete Fällungsraten für die Elemente Ca, Mg, P, PO_4 und K in nicht hydrolysiertem, synthetischem Urin und Schweineurin bei pH 9,5 und 11,5.

Element	Fällungsraten nicht hydrolysiertes Urin [%]					
	Modelliert	pH 9,5		Modelliert	pH 11,5	
		Synthetisch ^a	Schweineurin	t	Synthetisch ^a	urin
Ca	43	54,81	78,72	75,87	66,63	93,42
Mg	39,19	19,23	4,62	99,88	99,02	77,31
P	100	99,27	57,21	100	99,44	68,65
PO_4^{b}	100	99,26	57,16	100	99,82	68,61
K	0	16,59	0	0	4,55	0
NH_4	0	6,49	0	0	25,97	37,08

^a alle Proben wurden ultrazentrifugiert (30.000 rpm, 40 min), n=1;

^b PO_4 wird aus der P-Konzentration berechnet (gemessen mittels ICP-OES)

Tabelle 6: In VMINTEQ berechnete Fällungsraten für die Elemente Ca, Mg, P, PO₄ und K in hydrolysiertem, synthetischem Urin und Schweineurin bei pH 9,5 und 11,5.

Element	Fällungsraten hydrolysiertes Urin [%]					
	Modelliert	pH 9,5		Modelliert	pH 11,5	
Synthetisch ^a		Schweineurin	Synthetisch ^a		Schweineurin	
Ca	99,90	98,70	97,81	99,92	95,05	97,65
Mg	99,95	52,15	20,77	99,96	50,62	40,53
P	0	96,70	71,39	97,06	82,19	66,64
PO ₄ ^b	0	96,68	71,37	97,06	82,16	66,61
K	0	28,41	0	0	10,68	1,12
NH ₄	0	9,57	8,36	0	15,50	18,91

^a alle Proben wurden ultrazentrifugiert (30.000 rpm, 40 min), n=1;

^bPO₄ wird aus der P-Konzentration berechnet (gemessen mittels ICP-OES)

4.3.4 Nährelementrückgewinnung in synthetischem Urin

In synthetischem Urin, dem NaOH zugesetzt wurde, kam es in allen geprüften Proben bei den pH-Werten 9,5, 10,5 und 11,5 in unterschiedlichem Umfang zur Ausfällung von Salzen. Die Lösungen trübten sich sofort nach der Zugabe von NaOH, und es bildete sich ein weißer Niederschlag, der mit der Zeit sedimentierte. Im Allgemeinen wurde bei allen getesteten Mischungen die stärkste Ausfällung bei pH 11,5 erzielt. Bemerkenswert ist, dass eine NH₄-Konzentration von 50 %, die der Hydrolyse der Hälfte des Harnstoffs im Urin entspricht, die größte Ausfällungsmenge ergab. Es ist ferner hervorzuheben, dass eine weitere Erhöhung des pH-Wertes von 9,5 auf 11,5 in allen Fällen nur geringe Auswirkungen auf den verbleibenden P-Gehalt in der Lösung hatte. Für Verfahren, bei denen das alleinige Ziel die P-Rückgewinnung ist, bedeutet dies, dass bereits mäßig alkalische Bedingungen für die Ausfällung sehr effektiv sind.

Der pH-Wert der synthetischen Urinlösung mit einer NH₄-Konzentration ähnlich der von nicht hydrolysiertem Schweineurin (77 mg L⁻¹) betrug 7,70 ± 0,01, was dem gemessenen pH-Wert in Schweineurin an Tag 1 (7,90 ± 0,01) entspricht. Die intensivste Ausfällung trat für Mg und P sowie für Ca bei einem pH-Wert von 11,5 auf. Die Effekte auf die Ausfällung von K, Cl und SO₄ waren bei allen getesteten pH-Werten gering. Die NH₄-Konzentration bei pH 9,5 (72 mg L⁻¹) unterschied sich nicht wesentlich von der NH₄-Konzentration der Urinlösung. Mit steigendem pH-Wert sank die NH₄-Konzentration jedoch leicht auf 57 mg L⁻¹ bei pH 11,5 (26 % Abnahme). Die Ca-Konzentration im Überstand verringerte sich durch die Einstellung des pH-Werts auf 11,5 um 79 % im Vergleich zur ursprünglichen Urinlösung, bei pH 9,5 und 10,5 wurde ein Rückgang von 45 % bzw. 60 % festgestellt. P und Mg wurden bei pH 11,5 fast vollständig ausgefällt (Abbildung 5 A). Die P-Konzentration sank von 0,25 mg L⁻¹ bei pH 9,5 auf 0,16 mg L⁻¹ bei pH 10,5 und schließlich auf 0,07 mg L⁻¹ bei pH 11,5. Die synthetische Urinlösung wies vor der pH-Einstellung eine P-Konzentration von 12,40 mg L⁻¹ auf, so dass die P-Konzentration im Überstand um 98 - 99,4 % abfiel. Die Mg-Konzentration im Überstand verringerte sich bei pH 11,5 um 97,5 %, während bei pH 9,5 und 10,5 nur eine Abnahme um 11 % bzw. 12,5 % zu beobachten war. Im Unterschied zur P-Rückgewinnung bestätigt dies, dass für die

Rückgewinnung von Mg stark alkalische Bedingungen erforderlich sind. Dieser Befund steht auch im Einklang mit den Modellergebnissen.

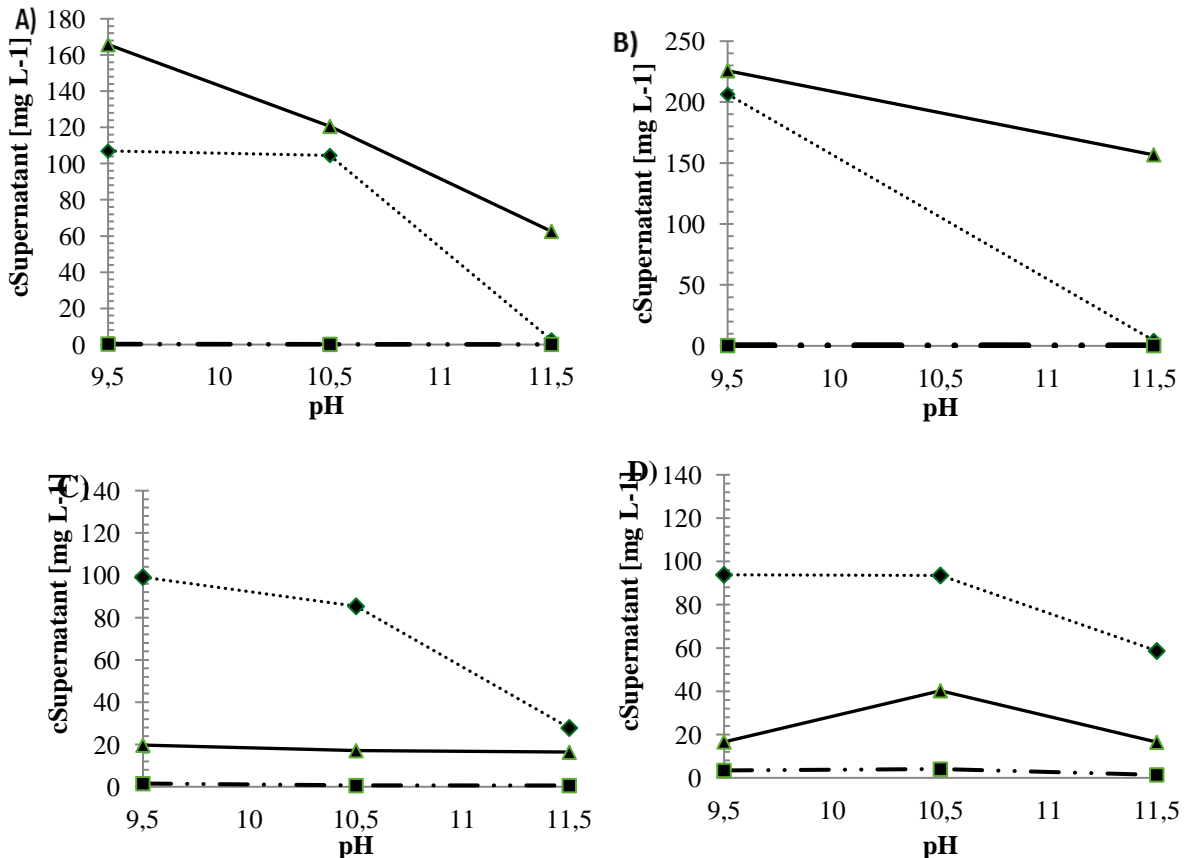
Präzipitationsversuche mit zweifach konzentriertem, nicht hydrolysiertem Urin, mit denen festgestellt werden sollte, ob die Konzentration einen positiven Einfluss auf die erzeugte Präzipitatenmenge sowie auf die Konzentrationsabnahme der Zielkomponenten hat, zeigten keine signifikanten Verbesserungen hinsichtlich der Fällungsausbeuten (Abbildung 5 B). P wurde sowohl bei pH 9,5 (0,25 mg L⁻¹, 99 % Abnahme) als auch bei 11,5 (0,13 mg L⁻¹, 99,5 % Abnahme) fast vollständig ausgefällt. Die Mg-Konzentration im Überstand betrug 207 mg L⁻¹ bei einem pH-Wert von 9,5 (13,8 % Abnahme) im Vergleich zu 107 mg L⁻¹ bei demselben pH-Wert im nicht konzentrierten Urin und sank auf 4 mg L⁻¹ bei einem pH-Wert von 11,5 (98 % Abnahme), was beides den Bedingungen im nicht konzentrierten Urin ähnelt. Bei pH 9,5 wurde ein Rückgang der Ca-Konzentration um 56,5 % festgestellt, bei pH 11,5 sank die Konzentration um 70 %.

Der „mittel hydrolysierte“ synthetische Urin mit 50 % NH₄-Konzentration (1.819 mg L⁻¹) zeigt ein ähnliches Muster hinsichtlich der P-Konzentration im Überstand. Bei pH 9,5 sank die P-Konzentration im Vergleich zur Originalurinlösung um 88 % und bei pH 10,5 und 11,5 ebenfalls um 95 %. Auch bei Mg ist das Muster ähnlich, eine pH-Erhöhung auf 9,5 und 10,5 führte nur zu geringen Konzentrationsabnahmen (17,5 % bei pH 9,5, 29 % bei pH 10,5), während die Konzentration bei pH 11,5 um 77 % erheblich verringert werden konnte. Auf die Ca-Konzentration hatte eine weitere pH-Erhöhung von 9,5 auf 11,5 nur geringe Effekte. Bei pH 9,5 wurde Ca bereits zu 93 % ausgefällt, verglichen mit 94,3 % bei pH 10,5 und 94,7 % bei pH 11,5 (Abbildung 5 C). Die NH₄-Konzentration betrug bei pH 9,5 1517 mg L⁻¹ (16,6 % Abnahme) und 847 mg L⁻¹ bei pH 11,5 (53,4 % Abnahme).

Im „vollständig hydrolysierten“ synthetischen Urin mit 100 % NH₄-Konzentration (3.638 mg L⁻¹) waren die Muster bei allen getesteten pH-Werten insgesamt ähnlich wie im „mittelhydrolysierten“ synthetischen Urin, obwohl eine Abnahme der Fällungseffizienz festgestellt wurde. Die P-Konzentration im Überstand nahm bei pH 9,5 um 72,5 % und bei pH 11,5 um 89 % ab. Die Mg-Konzentration nahm bei pH 9,5 und 10,5 ebenfalls um 22 % und bei pH 11,5 um 51 % ab. Die Ca-Abnahme in den Lösungen war mit 94,3 % bei pH 9,5 und 11,5, aber nur 87 % bei pH 10,5 vergleichbar mit „mittelhydrolysiertem“ Urin (Abbildung 5 D). Die NH₄-Konzentration bei pH 9,5 betrug 3.181 mg L⁻¹ (13 % Abnahme) und 1.914 mg L⁻¹ bei pH 11,5 (47 % Abnahme).

Abbildung 5 A-D: Ca- (▲), Mg- (◆) und P- (■) Konzentrationen im Überstand von synthetischem Urin bei verschiedenen Alkalinisierungsgraden

A) nicht hydrolysiert, B) zweifach konzentriert, nicht hydrolysiert;
C) mittel hydrolysiert; D) vollständig hydrolysiert



4.3.5 Nährelementrückgewinnung in nicht hydrolysiertem Schweineurin

Im nicht hydrolysierten Schweineurin wurde die höchste Ausfällung von Mg, P und Ca bei pH 11,5 gemessen, ähnlich wie im synthetischen nicht hydrolysierten Urin (Abbildung 6 A). Der Einfluss auf die Ausfällung von K, Cl und SO₄ war bei den beiden getesteten pH-Werten erwartungsgemäß gering. P wurde bei pH 11,5 größtenteils ausgefällt, mit einem Restgehalt im Überstand von 3,99 mg L⁻¹ (67,8 % Abnahme) im Vergleich zu 5,52 mg L⁻¹ bei pH 9,5 (55,5 % Abnahme). Die Überstandskonzentration von Mg sank bei pH 9,5 auf 120 mg L⁻¹ (7,7 % Rückgang) und bei pH 11,5 auf 35 mg L⁻¹ (73 % Rückgang). Die Erhöhung des pH-Wertes von 9,5 auf 11,5 hatte nur wenig Einfluss auf die weitergehende Ausfällung von Ca im Schweineurin, hier war die Überstandskonzentration bereits auf 57 mg L⁻¹ (78 % Rückgang) bei pH 9,5 gesunken und veränderte sich nur noch gering auf 43 mg L⁻¹ bei pH 11,5 (83,5 % Rückgang). Die NH₄-Konzentration bei pH 9,5 betrug 87 mg L⁻¹ und war damit etwas höher als im frischen Schweineurin. Es wird angenommen, dass der leichte Anstieg der NH₄-Konzentration während des Auftauens der Proben auftrat. Mit steigendem pH-Wert sank die NH₄-Konzentration geringfügig auf 52 mg L⁻¹ bei pH 11,5, was mit den Ergebnissen für synthetischen, nicht hydrolysierten Urin übereinstimmt. Bei der nachfolgenden XRD-Analyse wurde festgestellt, dass es sich bei den Präzipitaten sowohl bei pH 9,5 als auch bei 11,5 hauptsächlich um Calcit handelt. In dem

bei pH 9,5 gewonnenen Präzipitat wurden auch Struvite und Ammoniumhydrogenoxalat-Hydrat nachgewiesen, wobei kein Oxalat dem (anorganischen) synthetischen Urin zugesetzt wurde. Das Vorkommen von Struvit im nicht hydrolysierten Schweineurin im Gegensatz zum synthetischen nicht hydrolysierten Urin ist wahrscheinlich auf den etwas höheren NH_4 -Gehalt zurückzuführen. In dem bei pH 11,5 gebildeten Präzipitat wurden Mg-Calcit, Hydroxylapatit und Cl-Hydroxylapatit nachgewiesen.

Im hydrolysierten Schweineurin waren die Trends ähnlich, obwohl die Ca-Fällungseffizienz im Vergleich zum frischen Urin höher war. Die Ca-Überstandskonzentration betrug 10 mg L^{-1} bei pH 9,5 bzw. 8 mg L^{-1} bei pH 11,5. Eine leichte Steigerung der Fällungseffizienz wurde auch für Mg mit einer Konzentration von 98 mg L^{-1} bei pH 9,5 gemessen (Abbildung 6B). Die NH_4 -Konzentration bei pH 9,5 betrug 3.517 mg L^{-1} . Im Vergleich zum vollständig hydrolysierten Schweineurin mit 3.638 mg L^{-1} (pH 9,08) sank die NH_4 -Konzentration leicht um 3,3 % (siehe Kapitel 4.2.1). Ein Anstieg auf pH 11,5 bewirkte einen Rückgang der NH_4 -Konzentration auf 3.269 mg L^{-1} (10%). Die erhöhte Ausfällung von Ca und Mg in hydrolysiertem Urin ist das Ergebnis der Bildung von Calcit, Monohydrocalcit und Mg-Calcit, was die nachfolgende XRD-Analyse der bei beiden geprüften pH-Werten erhaltenen Präzipitate bestätigte. Das Vorhandensein von Struvit und Dolomit wurde auch in dem bei pH 9,5 gewonnenen Präzipitat bestätigt. Darüber hinaus wurde in dem bei pH 11,5 gewonnenen Präzipitat Hydroxylapatit und Harnstoffphosphat nachgewiesen (

Tabelle 7).

Abbildung 6 A-B: Ca- (\blacktriangle), Mg- (\blacklozenge) und P- (\blacksquare) Konzentrationen im Überstand von vollständig hydrolysiertem Schweineurin bei verschiedenen Alkalinisierungsgraden

A) nicht hydrolysiert; B) vollständig hydrolysiert

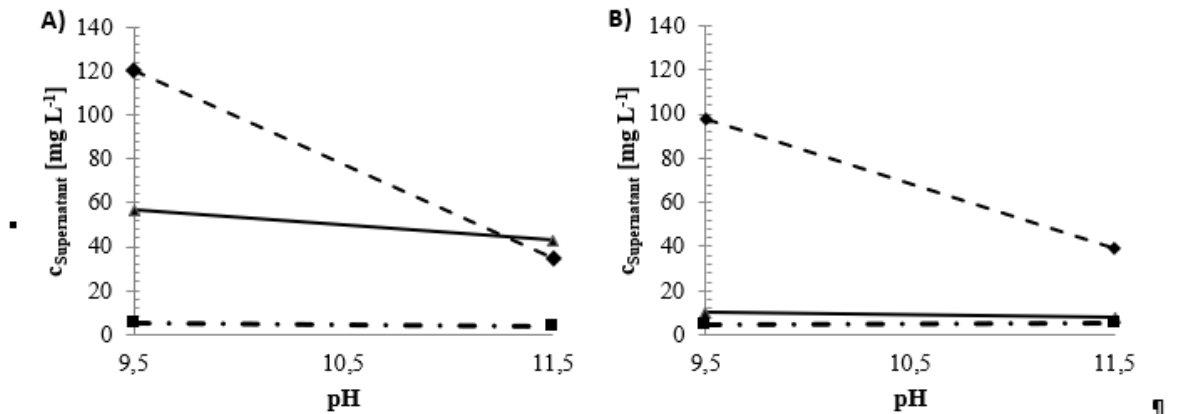


Tabelle 7: Ergebnisse der XRD-Analyse im Vergleich zu Visual MINTEQ bei synthetischem Urin und Schweineurin

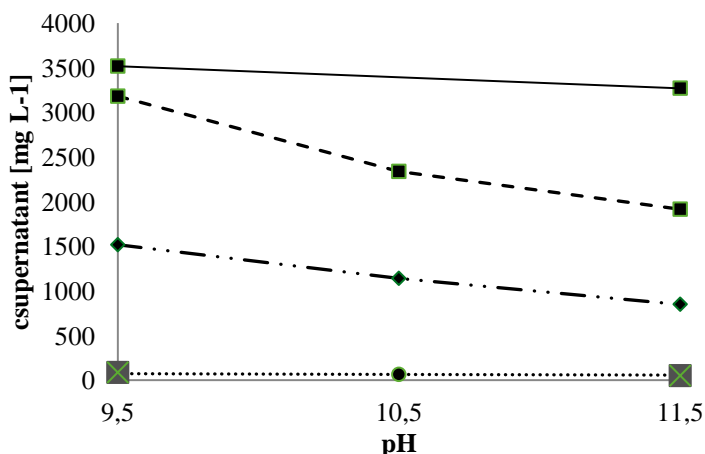
	pH 9,5	pH 11,5
Nicht hydrolysiert		
Synthetisch	Calcit, Mg-Calcit	Calcit, Brucit, Aragonit
Schweineurin	Calcit, Harnsäure, Struvit, Ammoniumhydrogenoxalat	Calcit, Mg-Calcit, Hydroxylapatit, Cl-Hydroxylapatit
Modelliert	Dolomit, Hydroxylapatit	Calcit, Brucit, Hydroxylapatit
Mäßig hydrolysiert		
Synthetisch	Monohydrocalcit, Calcit, Brucit, Cl-Hydroxylapatit, Struvit	Monohydrocalcit, Mg-Calcit, Calcit, Brucit, Hydroxylapatit
Modelliert	Calcit, Dolomit, Hydroxylapatit	Calcit, Dolomit, Hydroxylapatit
Vollständig hydrolysiert		
Synthetisch	Calcit, Mg-Calcit	Calcit, Monohydrocalcit, Mg-Calcit, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Cl-Hydroxylapatit,
Schweineurin	Calcit, Monohydrocalcit, Struvit, Mg-Calcit, Dolomit	Calcit, Mg-Calcit, Monohydrocalcit, Hydroxylapatit, Harnstoff-Phosphat
Modelliert	Calcit, Dolomit	Calcit, Dolomit, Hydroxylapatit

4.3.6 Stickstoffverluste aufgrund von NH_3 -Verflüchtigung in synthetischem Urin und Schweineurin

Mit steigendem pH-Wert verschiebt sich das NH_3/NH_4 -Dissoziations-Gleichgewicht in wässrigen Medien auf die NH_3 -Seite, wodurch das Potenzial für Ammoniakemissionen erhöht wird. Ein Ansteigen des pH-Wertes ist daher mit dem Entweichen von NH_3 verbunden. Dies ist zu berücksichtigen, wenn der pH-Wert von hydrolysiertem oder teilhydrolysiertem Urin zum Zwecke der Nährstoffrückgewinnung eingestellt wird. Die Ergebnisse dieser Untersuchung belegen, dass die NH_4 -Konzentration in hydrolysiertem synthetischem Urin um mehr als 50 % abnimmt, wenn der pH-Wert von 9,5 auf 11,5 erhöht wird (Abbildung 7). Bei echtem Schweineurin war der Konzentrationsabfall dagegen moderat, im hydrolysierten Schweineurin wurde bei einem pH-Wert von 11,5 eine Abnahme der NH_4 -Konzentration um 10 % festgestellt. Der Vergleich mit den mittels XRD bestimmten Präzipitaten zeigt, dass das NH_4 bei pH 11,5 nicht zurückgewonnen wurde und die Konzentrationsabnahme auf die NH_3 -Verdampfung zurückzuführen ist. Der während der experimentellen Arbeit wahrgenommene starke Ammoniakgeruch bestätigt diese Vermutung.

Abbildung 7: NH_4 Konzentration im Überstand bei einem pH-Wert von 9,5, 10,5 und 11,5

(°) nicht hydrolysiertes synthetisches Urin, (×) nicht hydrolysiertes Schweineurin, (◆) mittel hydrolysiertes synthetisches Urin, (■) vollständig hydrolysiertes synthetisches Urin (□) vollständig hydrolysiertes Schweineurin



4.3.7 Nährelementrückgewinnung in gezielt mit Schweinekot kontaminiertem, „steril“ gewonnenem Schweineurin (U2).

Die Zugabe von Kot zur Probe U2 erhöhte die P-Gehalte in den Zentrifugaten im Mittel um etwa den Faktor 250 (187 mg/L im Vergleich zu 0,7 mg/L, Originaldaten s. Anhang A.4). Diese hohen Gehalte waren nach Abschluss der Inkubation in den angesäuerten Varianten messbar. Alkalinisierung senkte die P-Konzentrationen dagegen im Mittel auf ca. 8 ($\pm 3,3$) mg/l (Tabelle 8). Im Vergleich mit der sauer behandelten Variante führte Alkalinisierung damit zu einer Rückgewinnung von ca. 95 % des enthaltenen löslichen Phosphors. Die P-Rückgewinnung aus dem kontaminierten Urin lag damit sogar über jener aus reinem Urin. Auch Mg ließ sich durch die Alkalinisierung zu fast 100 % zurückgewinnen, während K wie bei den reinen Urinlösungen nicht aus der Lösung entfernt wurde. Dies stimmt auch mit den aus der Modellierung zu ziehenden Schlüssen überein, folglich ist eine thermodynamisch stabile K-haltige Festphase in diesem System nicht vorstellbar.

Tabelle 8: P-, Ca-, Mg- und K-Konzentrationen in den Zentrifugaten der mit Kot kontaminierten Schweineurinproben (U2) nach Abschluss der Inkubation (Originaldaten s. Anhang A.4).

Komponente	Schweineurin (U2) mit H ₂ SO ₄ versetzt, pH 2,5		weineurin (U2) mit Ca(OH) ₂ versetzt, pH 12	
	Mittelwert	Standardabweichung	Mittelwert	Standardabweichung
P	187	68	7,9	3,3
Ca ²⁺	484	140	915	112
Mg ²⁺	175	53	0,09	0,05
K ⁺	390	25	367	21

5 Schlussfolgerungen für die Praxis und offene Fragen

1. Die Harnstoffhydrolyse korreliert eng mit der elektrischen Leitfähigkeit des Urins. Daraus folgt, dass die elektrische Leitfähigkeit als einfacher und kostengünstig zu erfassender Indikator für die Verfolgung der Harnstoffumsetzung zu Ammoniak genutzt werden kann.
2. Die Harnstoffhydrolyse lässt sich in sterilem Urin sowohl durch Ansäuerung als auch durch Alkalinisierung des Urins sicher unterdrücken. Wenn der Urin dagegen mit Kot kontaminiert ist, dann ist Alkalinisierung überlegen.
3. Die Alkalinisierung des Urins führt zur Ausfällung großer Anteile von Mg und P aus dem Urin, während bei der Ansäuerung sämtliche Nährstoffe in Lösung bleiben oder in Lösung gehen. Für die Praxis folgt daraus, dass die Wahl des Stabilisierungsverfahrens von der im Anschluss geplanten weiteren Behandlung des stabilisierten Urins abhängt.
4. Im Gegensatz zu „synthetischem Urin“ ließen sich P und Mg aus natürlichem Urin bisher nicht vollständig zurückgewinnen, was wahrscheinlich an den im natürlichen Urin enthaltenen, organischen Komponenten liegen wird. Dies sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.
5. Die im Zuge der Alkalinisierung des Urins entstehenden P-, Ca- und Mg-haltigen Festphasen sedimentierten innerhalb kurzer Zeit aus den Suspensionen. Für die Praxis folgt daraus, dass eine Abtrennung der Festphasen von der Lösung mit einfachen mechanischen Verfahren möglich sein müsste.
6. Die Hauptnährelemente Stickstoff (N) und Kalium (K) konnten im Rahmen der bisherigen Untersuchungen nicht zurückgewonnen werden. Stabile, kaliumhaltige Festphasen entstehen bei Alkalinisierung nicht. In weiteren Untersuchungen sollte geprüft werden, ob Kalium durch Sorption an geeignete Festphasen zurückgewonnen werden kann.
7. Das Modell Visual MINTEQ ist zur Vorhersage von Fällungsreaktionen aus „synthetischem Urin“ und grundsätzlich auch aus natürlichem Urin geeignet und daher ein wertvolles Instrument für die Planung künftiger Experimente.
8. Die hier vorgestellten Ergebnisse basieren auf der detaillierten Untersuchung von zwei natürlichen, direkt an Schweinen gewonnenen, unkontaminierten Urinproben. Vor der Verallgemeinerung der Resultate und Schlussfolgerungen sollten Untersuchungen an weiteren Urinproben durchgeführt werden.

6 Öffentlichkeitsarbeit / Veröffentlichungen / Vorträge

Vorträge

Döhler, H. (18.06.2019): Der Stall ohne Mist und Gülle: Ein Konzept zur Auflösung des Zielkonfliktes zwischen Emissionsminderung und Tiergerechtigkeit?, DLG Fachtagung 2019 – Nachhaltige Schweinehaltung, Indikatoren und Stallbaulösungen für Umweltwirkungen und Tiergerechtigkeit, Frankfurt

Döhler, H. (02.10.2019): High animal comfort and low emissions in a new housing system for pigs - conceptual study and first results from pilot farms and laboratory experiments, TFRN / EPMAN Meeting, Brüssel

Döhler, H. (22.01.2020): Tierwohlstall mit Niedrigstemissionen – Konzeptstudie und erste Ergebnisse, Fachgespräch Tier- und Immissionsschutz vereinbaren, Deutsche Umwelthilfe, Berlin

Döhler, H. (26./27.02.2020): Der Schweinestall ohne Mist und Gülle - Tierwohlstall mit Niedrigstemissionen – Konzeptstudie und erste Ergebnisse, 19. Konferenz zum DLG-Forum Spitzenbetriebe Schwein, Kassel

Döhler, H. (31.03.2021): Der Schweinestall ohne Mist und Gülle - Tierwohlstall mit Niedrigstemissionen – Konzeptstudie und erste Ergebnisse, DBU-Online Veranstaltung

Döhler, H. (30.05.-03.06.2021): High animal comfort and low emissions in a new housing system for pigs - conceptual study and first results from pilot farms and laboratory experiments, 8th Global Nitrogen Conference, online

Döhler, H. (06.-07.12.2021): Stall der Zukunft - Tierwohlstall mit Niedrigstemissionen – Konzeptstudie und erste Ergebnisse, SVK / Ingenieurbüro Oldenburg GmbH, TA Luft 2021, Fulda

Döhler, H. (27.-28.03.2023): Kalkeinsatz in Stall und Gülle zur THG-Minderung, Düngekalk-Forschung WISSEN SCHAFFT NUTZEN, Fulda

Döhler, H. (2023): Abkehr von der Güllewirtschaft in der Nutztierhaltung – welche Perspektive bietet die Trennung von Kot und Harn für Tierwohl, Emissionen und N-Nutzungseffizienz; 11. Gülletag Triesdorf – Organische Düngung: Technische Effizienz und Ökonomie, 25. Mai 2023

Döhler, H.; Kaupenjohann, M. (2024): Ammoniak-Emissionsminimierung in der Schweinehaltung durch vollständige Kot-Harn-Trennung und Urinstabilisierung, 16. Tagung Bau, Technik und Umwelt in der landwirtschaftlichen Nutztierhaltung, Freising

Veröffentlichung

Döhler, H.; Harder, E.; Kaupenjohann, M; Auinger, C. (2019): Tierwohlstall ohne Mist und Gülle mit Ammoniakniedrigstemissionen – Konzept und erste Ergebnisse zur emissionsarmen Behandlung der Exkrememente; 131. VDLUFA-Kongress – Verbraucherschutz als Herausforderung für die landwirtschaftliche Produktion, S 419-426

Döhler, H. (2022): High animal comfort and low emissions in a new housing system for pigs - conceptual study and first results from pilot farms and laboratory experiments, INI 2021 - 8th Global Nitrogen Conference, UBA Texte 01/2022, Umweltbundesamt, Dessau, S. 59

Döhler, H. (2022): Stall der Zukunft - Tierwohlstall mit Niedrigstemissionen – Konzeptstudie und erste Ergebnisse, 38 WF 1/22, S. 38-41

Döhler, H.; Kaupenjohann, M. (2023): Emissionsarmer Tierwohlstall für Mastschweine mit vollständiger Kot-Harn-Trennung – Laboruntersuchungen zur Harnstoffstabilisierung und Nährelementfällung im Urin; Emissionen in der Tierhaltung 2023 – erheben, beurteilen, mindern. Darmstadt, KTBL e.V., S. 8-9

Döhler, H.; Kaupenjohann, M. (2024): Ammoniak-Emissionsminimierung in der Schweinehaltung durch vollständige Kot-Harn-Trennung und Urinstabilisierung 16. Tagung Bau, Technik und Umwelt in der landwirtschaftlichen Nutztierhaltung, Freising

7 Literatur

Auinger, C.; Döhler, H., Döhler, S. (2021): Schweinehaltung ohne Mist und Gülle – Tierwohlstallsystem mit Kot-Harntrennung und Niedrigstemissionen Ausführungsplanung / Projektierung, Abschlussbericht, DBU, Osnabrück

Aarnink, A. J. A., Van den Berg, A. J., Keen, A., Hoeksma, P., & Verstegen, M. W. A. (1996). Effect of slatted floor area on ammonia emission and on the excretory and lying behaviour of growing pigs. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 64(4), 299-310.

Alonso, F., Vázquez, J., Ovejero, I., Garcimartín, M. A., Mateos, A., & Sánchez, E. (2010). Bandtrennsystem unter Spaltenboden in Mastschweineställen: Auswirkung von Bandtyp und Entnahmefrequenz. *Bioressourcentechnologie*, 101(15), 6230-6234.

Anita, A., Sastry, C. A. & Hashim, M. A. (1997): Immobilization of urease using Amberlite BM-1. *Bioprocess Engineering* 17:355-359.

Antonini, S., Arias, M. A., Eichert, T., & Clemens, J. (2012). Gewächshausbewertung und Umweltverträglichkeitsprüfung verschiedener aus Urin gewonnener Struvitdünger als Phosphorquellen für Pflanzen. *Chemosphere*, 89(10), 1202-1210.

Baackmann, C. (2006). Untersuchungen zum Futterwert (Zusammensetzung, Akzeptanz und Verdaulichkeit) von expandierten Trockenschnitzeln mit unterschiedlichem Melasse- bzw. Vinassegehalt und deren Einfluss auf die Kot- und Harnzusammensetzung bei Schweinen (Dissertation, Tierärztliche Hochschule Hannover).

Carlsson, H., Aspegren, H., Lee, N., & Hilmer, A. (1997). Calciumphosphatausfällung in biologischen Phosphorentfernungssystemen. *Water Research*, 31(5), 1047-1055.

Döhler, H.; Döhler, S. (2020): Konzeptentwicklung für einen zukunftsfähigen und gesellschaftlich konsensfähigen Mastschweinestall unter Einbeziehung der Ansprüche an Tiergerechtigkeit, Tiergesundheit, Klimaschutz, Umweltschutz und Arbeitsplatzqualität, Abschlussbericht, DBU, Osnabrück

- Dourmad, J. Y., & Jondreville, C. (2007). Auswirkungen der Fütterung auf Stickstoff, Phosphor, Cu und Zn in Schweinegülle sowie auf Ammoniak- und Geruchsemissionen. *Livestock Science*, 112(3), 192-198.
- Edelen, A., Charakterisierung und Separationsvorbehandlung: Machbarkeit eines integrierten Verfahrens zur Nährstoffrückgewinnung aus Wirtschaftsdünger, in Fraunhofer IGB. 2013, Umwelt Campus Birkenfeld - Fachhochschule Trier: Stuttgart.
- Etter, B., Tilley, E., Khadka, R., & Udert, K. M. (2011). Kostengünstige Struvitproduktion mit quellgetrenntem Urin in Nepal. *Water research*, 45(2), 852-862.
- Fernández, J. A. (2006). Die Zusammensetzung der Fäkalien und des Urins von Schlachtschweinen und trächtigen Sauen wird durch die Zusammensetzung des Futters bestimmt. *DIAS-Bericht, Plant Prod*, 85-87.
- Frank, D. (2013). Experimentelle Untersuchung und Modellierung der Fällung von Kalium-Magnesium-Phosphat (Dissertation, Universität Stuttgart).
- Guhr, H., & Rudolf, G. (1979). Zum Abbauverhalten von Harnstoff im Wasser. Teil 1: Der Einfluß der Harnstoffkonzentration, der Temperatur und des pH-Wertes auf die Harnstoffhydrolyse. *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, 7(2), 245-253.
- Haenel, H. D., Rösemann, C., Dämmgen, U., Döring, U., Wulf, S., Eurich-Menden, B., Osterburg, B. (2018). Berechnungen der gas- und partikelförmigen Emissionen der deutschen Landwirtschaft 1990-2016: Bericht über Methoden und Daten (RMD) Vorlage 2018 (Nr. 57). Thünen-Report.
- Harder, E.J. (2019): Macro nutrient recovery from source-separated Pig urine - Modeling and experimental verification. Masterarbeit, Technische Universität Berlin
- Hellström, D., Johansson, E., & Grennberg, K. (1999). Storage of human urine: acidification as a method to inhibit decomposition of urea. *Ecological Engineering*, 12(3-4), 253-269.
- Jarret, G., Cerisuelo, A., Peu, P., Martinez, J., & Dourmad, J. Y. (2012). Auswirkungen von Schweinefutter mit unterschiedlichem Ballaststoffgehalt auf die Zusammensetzung der Ausscheidungen, ihre gasförmigen Emissionen und die anaerobe Verdauung. *Landwirtschaft, Ökosysteme & Umwelt*, 160, 51-58.
- Jongbloed, A. W., & Lenis, N. P. (1992). Änderung der Fütterung als Mittel zur Verringerung der Umweltverschmutzung durch Schweine. *Livestock Production Science*, 31(1-2), 75-94.
- Jørgensen, H., Prapasongsa, T., & Poulsen, H. D. (2013). Modelle zur Quantifizierung der Ausscheidung von Trockenmasse, Stickstoff, Phosphor und Kohlenstoff bei wachsenden Schweinen, die mit regionalem Futter gefüttert werden. *Journal of animal science and biotechnology*, 4(1), 42.
- Kaim, W., & Schwederski, B. (2015). *Bioanorganische Chemie: zur Funktion chemischer Elemente in Lebensprozessen*. Springer-Verlag.
- Koger, J. B., O'Brien, B. K., Burnette, R. P., Kai, P., Van Kempen, M. H. J. G., Van Heugten, E., & van Kempen, T. A. T. G. (2014). Kotbänder zur getrennten Sammlung von Urin und Kot und zur Verbesserung der Luftqualität in Schweineställen. *Livestock Science*, 162, 214-222.
- Krajewska, B., & Ciurli, S. (2005). Urease der Buschbohne (*Canavalia ensiformis*). Probing acid-base groups of the active site by pH variation. *Pflanzenphysiologie und Biochemie*, 43(7), 651-658.
- Krajewska, B. (2009). Ureasen I. Funktionelle, katalytische und kinetische Eigenschaften: A review. *Zeitschrift für Molekulare Katalyse B: Enzymatic*, 59(1-3), 9-21.

- Landrain, B., Ramonet, Y., Quillien, J. P., & Robin, P. (2009). Incidence de la mise en place d'un système de raclage en "V"[®] en préfosse dans une porcherie d'engraissement sur caillebotis intégral sur les performances zootechniques et les émissions d'ammoniac et de protoxyde d'azote. *Journées Rech. Porcine*, 41, 259-264.
- Lemay, S. P., Godbout, S., Bergeron, R., Belzile, M., Pouliot, F., Rondeau, & Laguë, C. (2006). Ein neues Haltungssystem für Mastschweine zur Trennung von Kot und Urin und zur Reduzierung von Geruch und Ammoniakemissionen. In 2006 ASAE Annual Meeting (S. 1). Amerikanische Gesellschaft der Agrar- und Bioingenieure.
- Lind, B. B., Ban, Z., & Bydén, S. (2000). Nährstoffrückgewinnung aus menschlichem Urin durch Struvitkristallisation mit Ammoniakadsorption an Zeolith und Wollastonit. *Bioressourcen-Technologie*, 73(2), 169-174.
- Lukat, E., & Naumann, S. (2016). Nährstoffkreisläufe in der Landwirtschaft schließen. *Ökologisches Wirtschaften-Fachzeitschrift*, 31(2), 40-44.
- Maurer, M., Schwegler, P., & Larsen, T. A. (2003). Nährstoffe im Urin: Energetische Aspekte der Entfernung und Rückgewinnung. *Water Science and Technology*, 48(1), 37-46.
- Maurer, M., Pronk, W., & Larsen, T. A. (2006). Behandlungsverfahren für quellenseparierten Urin. *Water research*, 40(17), 3151-3166.
- Mobley, H. L., & Hausinger, R. P. (1989). Mikrobielle Ureasen: Bedeutung, Regulation und molekulare Charakterisierung. *Microbiological reviews*, 53(1), 85-108.
- Novotný, J., Reichel, P., Kósa, B., & Šipoš, D. (2016). Exkretion von Calcium, Phosphor, Magnesium und Natrium bei laktierenden Sauen. *Folia Veterinaria*, 60(2), 61-65.
- Nyberg, K. A., Vinnerås, B., Lewerin, S. S., Kjellberg, E., & Albin, A. (2011). Behandlung mit Ca(OH)₂ zur Inaktivierung von Salmonella Typhimurium und Enterococcus faecalis in mit infiziertem Pferdemist kontaminiertem Boden. *Journal of Applied Microbiology*, 110(6), 1515-1523.
- Ogink, N. W. M., Willers, H. C., Aarnink, A. J. A., & Satter, I. H. G. (2000). Entwicklung eines neuen Schweineproduktionssystems mit integrierten Lösungen für Emissionskontrolle, Dungbehandlung und Tierschutzanforderungen. In Swine Housing Conference (S. 1). Amerikanische Gesellschaft der Agrar- und Bioingenieure.
- Pouliot, F., Godbout, S., Dufour, V., Vob Bernuth, R. D., & Hill, J. (2005). Évaluation de l'efficacité d'un système de séparation fèces-urine sous caillebotis en engraissement: bilan de masse et caractérisation des sous-produits. *Journées Rech. Porcine*, 37, 45-50.
- Poulsen, H. D., & Johansen, K. (2006). Phosphor in Schweinefäkalien und -urin kann durch die Ernährung beeinflusst werden. *DIAS-Bericht*, 101.
- Randall, D. G., Krähenbühl, M., Köpping, I., Larsen, T. A., & Udert, K. M. (2016). A novel approach for stabilizing fresh urine by calcium hydroxide addition. *Water research*, 95, 361-369.
- Ray, H., Saetta, D., & Boyer, T. H. (2018). Characterization of urea hydrolysis in fresh human urine and inhibition by chemical addition. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 4(1), 87-98.
- Rieck, C., Münch, E., Hoffmann, H. (2012) Technology Review of Urine-diverting dry toilets (UDDTs): Überblick über Design, Betrieb, Management und Kosten. Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH, Bonn, Deutschland.

- Rice, M., Humenik, F., & Baird, C. (2004). Gurtsystem für die Entmistung. AG/SF/PSF/Frontline Agreement Projektbericht.
- Schultheiß, U., Döhler, H., & Schwab, M. (2010). Wirtschaftsdünger tierischer Herkunft-jährliche Anfallmengen in der Bundesrepublik Deutschland. *LANDTECHNIK-Agrartechnik*, 65(5), 354-356.
- Senecal, J., & Vinnerås, B. (2017). Harnstoffstabilisierung und -konzentration für urinaleitende Trockentoiletten: Urine dehydration in ash. *Science of The Total Environment*, 586, 650-657.
- Simha, P., & Ganesapillai, M. (2017). Ökologische Sanitärversorgung und Nährstoffrückgewinnung aus menschlichem Urin: Wie weit sind wir gekommen? A review. *Sustainable Environment Research*, 27(3), 107-116.
- Smith P, Clark H, Dong H, Elsiddig EA, Haberl H, Harper R, House J, Jafari M, et al. (2014). Kapitel 11 - Landwirtschaft, Forstwirtschaft und andere Landnutzung (AFOLU). In: *Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. IPCC Working Group III Contribution to AR5*. Cambridge University Press.
- Stratful, I., Scrimshaw, M. D., & Lester, J. N. (2001). Bedingungen, die die Ausfällung von Magnesium-Ammonium-Phosphat beeinflussen. *Water research*, 35(17), 4191-4199.
- Suzuki, K., Tanaka, Y., Osada, T., & WAKI, M. (2001). Konzentrationen von Phosphor, Magnesium und Kalzium in Schweineabwässern und Möglichkeiten zur Entfernung dieser Bestandteile durch Kristallisation. *Nihon Chikusan Gakkaiho*, 72(1), 72-79.
- Tilley, E. A. (2006). The effects of urine storage conditions on struvite recovery (Dissertation, University of British Columbia).
- Udert, K. M., Larsen, T. A., & Gujer, W. (2003a). Abschätzung des Niederschlagspotenzials in Urinauffangsystemen. *Water Research*, 37(11), 2667-2677.
- Udert, K. M., Larsen, T. A., Biebow, M., & Gujer, W. (2003b). Harnstoff-Hydrolyse und Ausfällungsdynamik in einem Urin-Sammelsystem. *Water research*, 37(11), 2571-2582.
- Vu, P. T., Melse, R. W., Zeeman, G., & Koerkamp, P. W. G. (2016). Composition and biogas yield of a novel source segregation system for pig excreta. *Biosystems engineering*, 145, 29-38.
- Willers, H. C., Aarnink, A. J. A., Ogink, N. W. M., & Hamelers, H. V. M. (2000, September). On- farm processing of urine and solid manure fractions of fattening pigs in the Hercules system. In *Proceedings 9th International Workshop of the RAMIRAN Network* (313-318).
- Wendland, M., Diepolder, M., Offenberger, K., Raschbacher, S. (2018). Leitfaden für die Düngung von Acker- und Grünland. Bayerische Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau.
- Willers, H. C., Melse, R. W., & Ogink, N. W. M. (2003). Concentration of urine from fatteners combined with ammonia removal by scrubbing exhaust air of a pig house. In *Animal, Agricultural and Food Processing Wastes-IX* (p. 1). American Society of Agricultural and Biological Engineers.
- Wilsenach, J. A., Schuurbijs, C. A. H., & Van Loosdrecht, M. C. M. (2007). Phosphat- und Kaliumrückgewinnung aus quellengetrenntem Urin durch Struvit ausfällung. *Water research*, 41(2), 458-466.
- Xu, K., Wang, C., Liu, H., & Qian, Y. (2011). Simultane Entfernung von Phosphor und Kalium aus synthetischem Urin durch die Ausfällung von Magnesium-Kalium-Phosphat-Hexahydrat. *Chemosphere*, 84(2), 207-212.

Xu, K., Li, J., Zheng, M., Zhang, C., Xie, T., & Wang, C. (2015). The precipitation of magnesium potassium phosphate hexahydrate for P and K recovery from synthetic urine. *Water research*, 80, 71-79.

Ye, Z., Li, B., Cheng, B., Chen, G., Zhang, G., Shi, Z., ... & Xi, L. (2007). Ein Betonspaltenbodensystem zur Trennung von Fäkalien und Urin in Schweineställen. *Biosystems Engineering*, 98(2), 206-214.

A.1 Anhang / Chemische Zusammensetzung von Schweineurin – Literaturlauswertung

Quelle	Anmerkungen	Stickstoff			Phosphor		Kalium		pH
		Gesamt N		Ammonium N	g/Tag	g/kg	g/Tag	g/kg	
Urin direkt am Tier getrennt gesammelt		g/Tag	g/kg	g/kg	g/Tag	g/kg	g/Tag	g/kg	
Jorgensen et al. 2013 Dänemark	3 weibliche Mastschweine je Gruppe (Dänemark/ Vietnam/ Thailand), 40 – 60 kg	15,5/ 13,9/ 18	5,11 ¹ / 4,61 ¹ / 6 ¹		0,9/ 0,05/ 1,5	0,3 ¹ / 0,02 ¹ / 0,5 ¹			
Choi 2007 Korea	Mittelwerte (Korea)	20	6,6 ¹		2,2	0,73 ¹	5	1,6 ¹	
Fernández 2006 Dänemark	Je 8 Altsauen/Jungsauen		8,1/4,2						
Jarret et al. 2012 Frankreich	5 männliche Tiere / ca. 51,5 kg	21,2	5,0	4,5					8,3
Oenema et al. 2008	Mastschweine (30 – 100 kg)		2-10						
Kephart et al. 1990 USA	216 Tiere mit ca. 23 – 38 kg						3,28	3,7	
Poulsen 2006 Dänemark	6 weibliche Tiere /Ration mit angepasstem P-Gehalt				0,5				
Trennung mit Bändern oder anderen Systemen									
Aarnink et al. 2007 Niederlande	72 Tiere, Beprobung bei ca. 53 kg / 82 kg / 105 kg	7,1 / 14,6 / 18,2	5,9 / 7,8 / 8,3	5,4 / 7,1 / 7,6	0,08 / 1,1 / 0,8	0,07 / 0,59 / 0,37	4,8 / 7,5/ 9,5	3,9 / 4,1 / 4,4	9,3 / 8,7 / 8,8
Koger et al. 2014 USA	80 Tiere, von 25-55 kg, 5 Durchgänge		6,9	4,8		0,2		4,6	
Lynch et al. 2007 Irland	Eber 74 kg; Futter mit niedrigem (140 g/kg) und hohem (200 g/kg) Rohproteingehalt	22,5 / 36,4	10,0 / 10,5						
Chan 1998 Niederlande	16 männliche Schweine (4 Gruppen à 4 Tiere), 80 - 90 kg	30,0 / 21,5/ 26,8 / 16,8	6,6 / 5,/ 6,6/ 4,9						
Pouliot et al. 2005 Kanada/USA	288 Tiere, von 18 - 112 kg in 108 Tagen, Mittelwerte über Mastperiode		6,0	5,0		1,1		5,0	
Landrain et al. 2009 Frankreich	60 Tiere, von 30 – 115 kg (98 Tage) Mittelwerte über Mastperiode		5,3	4,4		0,59		3,5	

A.2 Elektrische Leitfähigkeit der Proben aus dem zweiten Versuchsansatz (U2).

Probe	Tag									
	Elektrische Leitfähigkeit [mS/m = mS*100/cm]									
2,5	100	90	110	110	140	130	150	150	70	110
2,5	100	100	90	100	170	150	160	150	70	140
2	140	170	140	150	100	160	150	150	50	160
2	170	130	100	150	100	120	170	110	90	160
2,5	190	100	130	150	150	180	170	110	30	110
2,5'	110	170	170	100	120	140	180	100	50	190
-2,5	110	190	110	170	120	150	160	130	160	120
-2,5'	160	190	160	140	160	100	160	110	20	120
12	190	180	190	110	180	170	100	140	20	110
12'	170	120	110	140	110	130	170	100	100	190
-12	140	180	120	100	120	150	170	110	110	150
-12'	170	160	190	140	100	190	160		20	150
2,5-1			120	100	170	180	120	190	70	100
2,5-1'			170	150	180	160	160	180	80	140
-2,5-1			160	140	150	150	150	110	70	140
-2,5-1'			100	120	170	120	190	190	20	160
2,5-2			100	160	120	160	180	100	140	110
2,5-2'			180	140	130	160	130	170	80	190
-2,5-2			110	170	100	130	160	140	20	140
-2,5-2'			110	130	160	140	120	150	150	120
2,5-5			100	140	190	140	140	100	80	160
2,5-5'			140	170	110	190	120	80	60	170
-2,5-5			180	100	120	120	1000	140	70	160
-2,5-5'			160	140	100	120	110	150	20	140
12-1			180	100	100	140	190	80	20	140
12-1'			120	180	100	190	180	150	60	180
-12-1			190	180	190	160	110	190	140	130
-12-1'			160	110	190	150	170	100	150	150
12-2			150	120	180	130	190	160	190	160
12-2'			100	130	140	130	130	130	160	170
-12-2			140	160	180	110	140	190	190	170
-12-2'			140	170	180	120	160	180	80	150
12-5			140	150	140	190	170	150	30	180
12-5'			120	120	150	130	110	110	20	170
-12-5			170	120	120	130	190	160	140	150
-12-5'			100	150	160	120	110	160	100	190

A.3 Ergebnisse der pH Messungen in den Überständen und der N- und C-Analysen in den Zentrifugaten der Proben.

Probe	N [%]	C [%]	pH
Urin (U2)*	0,03553	0,04473	
	0,03326	0,03209	
	0,03422	0,05267	
	0,03254	0,04982	
Mittelwert	0,03389	0,04483	
Standardabweichung	0,00129	0,00911	
K 2,5	0,01934	0,02371	7,35
K 2,5'	0,01910	0,02467	6,75
K 12	0,02840	0,06532	12,31
K 12'	0,02847	0,06498	12,42
5-2,5	0,03099	0,02319	6,69
5-2,5'	0,04097	0,04536	6,45
10-2,5	0,03438	0,03198	6,24
10-2,5'			6,48
5-12	0,04539	0,11799	11,51
5-12'			11,64
10-12	0,00486	0,10310	7,4
10-12'	0,00460	0,10398	7,2
5-2,5-1	0,02331	0,02555	6,86
5-2,5-1'	0,02352	0,02532	6,75
10-2,5-1	0,04710	0,04527	6,2
10-2,5-1'	0,04627	0,04637	6,17
5-2,5-2	0,04008	0,03737	6,5
5-2,5-2'	0,03735	0,02961	6,38
10-2,5-2	0,05607	0,05721	6,49
10-2,5-2'			5,87
5-2,5-5	0,04875	0,02981	6,51
5-2,5-5'			6,21
10-2,5-5	0,06171	0,06253	6,03
10-2,5-5'	0,06132	0,05758	6,01
5-12-1	0,03751	0,11054	12,11
5-12-1'	0,03822	0,10702	12,21
10-12-1	0,04585	0,15619	12,28
10-12-1'	0,04890	0,16167	12,33
5-12-2	0,04000	0,13058	12,37
5-12-2'	0,04112	0,14138	12,4
10-12-2	0,05074	0,22883	12,4
10-12-2'			12,4
5-12-5	0,04338	0,28315	12,35
5-12-5'			12,36
10-12-5	0,04953	0,32311	12,33

10-12-5'	0,04846	0,32318	12,32
----------	---------	---------	-------

* Probe Urin (U2) am Anfang des Inkubationsversuchs (vierfach gemessen), alle übrigen Proben nach Abschluss der Inkubation und Ultrazentrifugation gemessen.

Erste Ziffer: K = Kontrolle, 5 = 5% Kot, 10 = 10 % Kot; Zweite Ziffer: 2,5 = pH 2,5 mit H₂SO₄ eingestellt, 12 = pH 12 mit Ca(OH)₂ eingestellt; Dritte Ziffer: 1 = pH 1 h nach Kontamination eingestellt, 2 und 5 pH nach 2 bzw. 5 h eingestellt

' = Parallele

Zellen ohne Eintrag = nicht ausreichend Zentrifugat für die Analyse

A.4 Ergebnisse der Ca-, K-, Mg- und P-Analysen in den Zentrifugaten der Proben aus dem Versuch II.2. nach Abschluss der Inkubation und Ultrazentrifugation.

Probe	Ca	K	Mg	P
	mg/l			
in	63,68	362,20	21,72	0,70
in'	63,17	363,70	21,90	0,70
2,5	69,48	346,50	21,06	0,04
2,5'	66,25	340,30	20,70	0,04
2	918,80	330,90	0,00	0,12
2'	828,30	335,80	-0,01	0,13
2,5	372,70	402,80	152,70	100,50
2,5'	437,00	396,90	155,60	150,00
-2,5	457,70	439,10	233,10	216,50
-2,5'				
2,5-1	303,30	366,20	108,60	113,10
2,5-1'	307,80	365,50	108,80	117,00
-2,5-1	540,50	399,70	193,00	226,30
-2,5-1'	539,90	402,60	195,30	215,30
2,5-2	417,30	367,20	136,20	163,40
2,5-2'	420,40	360,60	136,40	158,00
-2,5-2				
-2,5-2'	755,30	400,20	235,60	327,20
2,5-5	579,90	368,70	185,30	183,10
2,5-5'				
-2,5-5	677,60	410,40	277,10	272,00
-2,5-5'				
12	289,40	346,00	0,21	9,08
12'				
-12*	213,10	395,30	98,44	37,29
-12'	200,80	395,20	93,34	28,13
12-1	744,20	355,70	0,07	4,21
12-1'	757,80	355,40	0,03	4,28
-12-1	922,80	393,50	0,08	8,35
-12-1'	921,30	393,60	0,02	8,04
12-2	876,00	356,00	0,06	5,51
12-2'	907,10	354,30	0,08	6,30
-12-2	1.000,00	389,20	0,13	10,79

-12-2'

12-5	1.038,00	332,50	0,16	9,76
------	----------	--------	------	------

* pH-Wert am Ende des Experiments bei 7,2 -7,4

Erste Ziffer: K = Kontrolle, 5 = 5% Kot, 10 = 10 % Kot; Zweite Ziffer: 2,5 = pH 2,5 mit H₂SO₄ eingestellt, 12 = pH 12 mit Ca(OH)₂ eingestellt; Dritte Ziffer: 1 = pH 1 h nach Kontamination eingestellt, 2 und 5 pH nach 2 bzw. 5 h eingestellt

' = Parallele