

Aus dem Institut für Agrar- und Ernährungswissenschaften
(Geschäftsführender Direktor: Prof. Dr. M. Rodehutschord)
der Naturwissenschaftlichen Fakultät III
Agrarwissenschaften, Geowissenschaften, Mathematik und Informatik
(Dekan: Prof. Dr. P. Wycisk)
der
Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg



**Entwicklung einer Prinziplösung zur Senkung von Ammoniakemissionen aus
Nutztierställen mit Hilfe von Ureaseinhibitoren**

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
doctor agriculturarum (Dr. agr.)

von
Diplom Ingenieur (FH)
Martin Leinker

Halle/Saale 2007

urn:nbn:de:gbv:3-000012809

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000012809>]

Aus dem Institut für Agrar- und Ernährungswissenschaften
(Geschäftsführender Direktor: Prof. Dr. M. Rodehutschord)
der Naturwissenschaftlichen Fakultät III
Agrarwissenschaften, Geowissenschaften, Mathematik und Informatik
(Dekan: Prof. Dr. P. Wycisk)
der
Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg



**Entwicklung einer Prinziplösung zur Senkung von Ammoniakemissionen aus
Nutztierställen mit Hilfe von Ureaseinhibitoren**

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
doctor agriculturarum (Dr. agr.)

vorgelegt von
Diplom Ingenieur (FH) Martin Leinker
geboren am 08. Januar in Melle, Landkreis Osnabrück

Gutachter: Prof. Dr. E. von Borell (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
Prof. Dr. E. Hartung (Christian-Albrechts-Universität zu Kiel)
Prof. Dr. T. Jungbluth (Universität Hohenheim)

Tag der Disputation: 12. November 2007

Halle/Saale 2007

urn:nbn:de:gbv:3-000012809

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000012809>]

Die vorliegende Arbeit wurde vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) im Rahmen des Verbundprojektes „Ureaseinhibitoren zur Senkung von Ammoniakemissionen in der Landwirtschaft“ an der Universität Hohenheim (Projektkennzeichen 0330524) finanziell gefördert.

Projektpartner:

- Fa. SKW Stickstoffwerke Piesteritz GmbH,
Lutherstadt Wittenberg
- Wirkstoffoptimierung und Erprobung (0330201A) -
- Technische Universität München
(Lehrstuhl für Pflanzenernährung)
- Minimierung der Emissionsgase (0330202A) -
- Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
(Professur für Pflanzenernährung)
- N-Verwertung und N-Verbleib (0330203A) -

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet Verfahrenstechnik der Tierhaltungssysteme des Institutes für Agrartechnik der Universität Hohenheim und durch die Betreuung des Institutes für Agrar- und Ernährungswissenschaften, Professur für Tierhaltung und Nutztierökologie, der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Herrn Prof. Dr. E. Hartung danke ich ganz besonders herzlich für seine hervorragende und zuverlässige Betreuung während der gesamten Dienstzeit. Sowohl durch seine fachliche und wissenschaftliche als auch seine immer motivierende menschliche Unterstützung habe ich sehr viel lernen dürfen. Herrn Prof. Dr. T. Jungbluth danke ich ganz besonders für seine fachliche und menschliche Unterstützung sowie der Bereitstellung optimaler Arbeits- und Forschungsbedingungen in Hohenheim. Das Fördern und Fordern sowie die offene Arbeitsatmosphäre im Fachgebiet der Tierhaltungssysteme war die Grundlage der sehr guten Ausbildung. Herrn Prof. Dr. E. von Borell gilt mein besonderer Dank. Durch seine fachliche und menschliche Unterstützung sowie seiner Bereitschaft zur Betreuung wurde diese Arbeit erst möglich.

Ich möchte auch Prof. Dr. B. Lehmann und Prof. Dr. D. Trautz von der Fachhochschule Osnabrück für Ihren stets persönlichen Rat während dieser Zeit danken.

Für die externe fachliche und freundschaftliche Unterstützung der Arbeitstreffen in Hohenheim möchte ich ebenso Dr. G.-J. Monteny aus den Niederlanden danken.

Mein besonderer Dank gilt Dr. W. Damsohn. Mit Hilfe seiner engagierten fachlichen und menschlichen Unterstützung im Projekt konnten die umfangreichen Arbeiten im Labor und in der Praxis realisiert werden. Danken möchte ich vor allem auch M. Tomalla für die intensive Analysearbeit im Labor sowie den engagierten und sehr zuverlässigen studentischen Hilfskräften.

Dem Team aus der Werkstatt, der Messtechnik und den Versuchsstationen von Meiereihof und Unterer Lindenhof sei für die umfangreichen Arbeiten zum Bau von Labor und Messständen sowie für die Einsatzbereitschaft und Unterstützung besonders gedankt.

Allen Mitarbeitern und Kollegen am Fachgebiet verdanke ich eine vielfältige und kontinuierliche Unterstützung und damit ein optimales Arbeitsumfeld.

Die zahlreichen Gespräche und gegenseitigen Hilfestellungen mit den Mitdoktoranden und Mitdoktorandinnen C. Appel, W. Pflanz und Frau Dr. S. Kusch sowie den Kolleginnen Frau Dr. E. Gallmann und Dr. A. Häussermann haben mich sehr bereichert und unterstützt.

Der größte Dank gilt meiner Familie, die mir immer zur Seite stand.

Meinen Eltern gewidmet

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abkürzungen, Einheiten und Symbole	III
Abbildungsverzeichnis	VIII
Tabellenverzeichnis	XIII
Anhangsverzeichnis	XVI
1 Einleitung	1
2 Kenntnisstand	4
2.1 Landwirtschaftliche Ammoniakemissionen	4
2.1.1 Bildung, Freisetzung und Emission	5
2.1.2 Berechnung der Emission	11
2.1.3 Konzentrationsbestimmung von Ammoniak und Ammonium	11
2.1.4 Volumenstrombestimmung	14
2.1.5 Methoden zur Quantifizierung von Ammoniakemissionen	15
2.1.6 Minderung von Ammoniakemissionen im Nutztierstall	16
2.2 Urease	18
2.2.1 Aktives Zentrum von Urease	18
2.2.2 Ureasepositive Mikroflora im Verdauungstrakt	20
2.2.3 Syntheseort in der Bakterienzelle und Enzymkinetik	21
2.2.4 Regulation der Ureasesynthese	23
2.2.5 Umwelteinflüsse auf die Ureaseaktivität	24
2.2.6 Ureaseaktivität auf Stallböden in der Praxis	26
2.2.7 Ausscheidungsverhalten von Rindern	29
2.2.8 Harnstoffhydrolyseraten in tierischen Exkrementen	30
2.3 Einsatz von Ureaseinhibitoren	32
2.3.1 Harnstoffhydrolyse und Inhibition	33
2.3.2 Anwendung von Ureaseinhibitoren in der Nutztierhaltung	38
3 Eigene Untersuchungen – Material und Methode	42
3.1 Einführung und Entwicklung Labormessmethode.....	42
3.1.1 Versuchsraum	42
3.1.2 Aufbau und Funktion	43
3.1.3 Messgrößen, Messtechnik und Datenerfassung	45
3.1.4 Simulation von Stallböden als emittierende Oberfläche	48
3.2 Messung von Ureaseaktivität auf emittierenden Oberflächen	51
3.3 Versuchsdurchführung in der Praxis.....	54
3.3.1 Liegeboxenlaufstall - Versuchsstation (401) Meiereihof	54
3.3.2 Schweinemaststall - Versuchsstation (402) Unterer Lindenhof	58
3.3.3 Berechnung der Inhibitorwirkung im Praxisstall.....	59
3.3.4 Stallklimaerfassung im Rinder- und Schweinemaststall	60
3.4 Datenaufbereitung und statistische Methoden	61
4 Eigene Untersuchungen – Ergebnisse	63
4.1 Voruntersuchungen zur Validierung der Messmethoden	63
4.1.1 Konstanz und Reproduzierbarkeit der Randparameter	63

4.1.2	Konstanz und Reproduzierbarkeit der Ammoniakfreisetzung	66
4.1.3	Validierung der Standardmethode zur Messung der Ureaseaktivität.....	78
4.1.4	Vorbehandlung der Versuchsbodenbeläge	82
4.1.5	Versuchsplan im Labor	86
4.1.6	Berechnung der Inhibitorwirkung im Windtunnelmesssystem	87
4.2	Hauptuntersuchungen im Labor	88
4.2.1	Einflüsse auf die Wirkung von Ureaseinhibitoren auf mit Rinderflüssigmist verschmutzten Oberflächen	89
4.2.1.1	Lufttemperatur	89
4.2.1.2	Flüssigmistschichtdicke	92
4.2.1.3	Aufgabefrequenz	96
4.2.1.4	Bedeckungsgrad.....	99
4.2.1.5	Einfluss von Inhibitor typ und Bodenmaterial auf mit Rinder- und Schweineflüssigmist verschmutzten Oberflächen.....	102
4.2.2	Zusammenfassung der Laborversuche	106
4.3	Hauptuntersuchungen in der Praxis	107
4.3.1	Einflüsse auf Ureaseaktivität und Wirkung von Ureaseinhibitoren auf Laufflächen im Liegeboxenlaufstall.....	107
4.3.1.1	Temperatur	109
4.3.1.2	Inhibitor typ.....	110
4.3.1.3	Methode zur Applikation von Ureaseinhibitoren	112
4.3.1.4	Funktionsbereich	117
4.3.1.5	Bodenmaterial	119
4.3.1.6	Schichtdicke	120
4.3.1.7	Bodenfeuchte	121
4.3.1.8	Oberflächen-pH-Wert im Laufbereich der Tiere.....	122
4.3.2	Ureaseaktivität und Einflüsse auf die Wirkung von Ureaseinhibitoren auf Laufflächen im Schweinemaststall.....	125
4.3.2.1	Ureaseaktivität ohne und mit Inhibitoreinfluss	126
4.3.2.2	Buchtenverschmutzung	127
4.3.2.3	Applikation des Ureaseinhibitors	128
4.3.3	Zusammenfassung der Praxisversuche	130
4.4	Ökonomische Betrachtung beispielhafter Applikationsverfahren.....	131
5	Diskussion	140
5.1	Bewertung der verwendeten Messmethoden	140
5.2	Bewertung der Laborergebnisse.....	147
5.3	Bewertung der Praxisergebnisse.....	149
5.4	Bewertung der beispielhaft kalkulierten Applikationsverfahren.....	153
6	Schlussfolgerungen	156
6.1	Grundsätzlicher Maßnahmenkatalog zur Inhibitorapplikation	156
6.2	Weiterführende Untersuchungen und Forschungsbedarf.....	158
7	Zusammenfassung.....	160
8	Summary	162
9	Literatur	164
10	Anhang	177

Abkürzungen, Einheiten und Symbole

A	Fläche
A ₀	Investitionskosten
a	Jahr
Abb.	Abbildung
Abb. A	Abbildung im Anhang
Afa	Abschreibung für Abnutzung
AHA	Ureaseinhibitor Acetohydroxamsäure
Akh	Arbeitskraftstunden
Ala	Alanin
Appli./Applik.	Applikation
Asp	Asparagin
ATP	Adenosintriphosphat
BD	Bedeckungsgrad
BeWaSys	Behälter-Wasserbad-Messsystem
BMELV	Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz
BREF/BAT	Best available techniques
bzw.	Beziehungsweise
c	Konzentration
ca.	circa
CH ₄	Methan
CHPT	Ureaseinhibitor Cyclohexylphosphorsäuretriamid
CLRTAP	Convention on Long Range Transboundary Air Pollution
cm ²	Quadratcentimeter
CO(NH ₂) ₂	Harnstoff
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
D	Durchmesser
d	Tag
DAP	Proinhibitor Diaminophosphorsäure
DIN	Deutsches Institut für Normung
Di.	Dienstag
DANN	Desoxyribonucleinsäure
Do.	Donnerstag
E	Emission
E.C.	Code
Ed.	Editor
Eds.	Editoren

EG	Europäische Gemeinschaft
EIPPCB	European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau
EN	Europäische Norm
ESV	Elektrospaltenschieberverfahren
et al.	et alii (und andere)
EU	Europäische Union
F	Fressbereich
Fa.	Firma
FAL	Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft
Flümi.	Flüssigmist
Fr.	Freitag
g	Gramm
GV	Großvieheinheiten
h	Stunde
H ₂ O	Wasser
hPa	Hektopascal
HCL	Salzsäure
HIS	Histidin
HSL	Harnstofflösung
Hrsg.	Herausgeber
Hz	Hertz
i	Zinssatz
IEF	Information Exchange Forum
Int.	Ammoniakfreisetzungintervall
IPPC	Integrated Pollution Prevention and Control
IR	Infrarot
ISO	International Organisation for Standardisation
K	Kelvin
Kap.	Kapitel
k.A.	Keine Angabe
KAU	Klebsiella aerogenes Urease
kg	Kilogramm
Konz.	Konzentration
k.M.	Keine Messung
K _M	Michaelis-Menten-Konstante
k _{cat}	Katalysegeschwindigkeit einer enzymatischen Reaktion
kt	Kilotonnen
KTBL	Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft

kWh	Kilowattstunde
l	Liter
L	Länge
log	Logarithmus
Log ₁₀	Logarithmus 10
LP	Laborpreis für den Ureaseinhibitor
Max	Maximum
m	Meter
mg	Milligramm
m ²	Quadratmeter
m ³	Kubikmeter
Min	Minimum
min	Minute
Mi.	Mittwoch
ml	Milliliter
mM	Millimol
mm	Millimeter
Mo.	Montag
mRNA	Messenger Ribonucleinsäure
N	Stickstoff
N	Nutzungsdauer
n	Anzahl
Nr.	Nummer
N ₂ O	Lachgas
NaCl	Natriumchlorid
NAC	Nitrogen Positiv Regulator
NBTPT	Ureaseinhibitor N-(n-butyl) Thiophosphorsäuretriamid (Agrotain)
NDIR	Nichtdispersive-Infrarot-Spektroskopie
ng	Nanogramm
NEC	National Emission Ceilings (nationale Emissionsobergrenzen)
NH ₃	Ammoniak
NH ₄ ⁺	Ammonium-Ion
NH ₄ ⁺ -N	Ammonium-Stickstoff
Ni	Nickel
NIR	National Inventory Report
nm	Nanometer
NRS	Nitrogen Regulatory System
NTC	NTC-Widerstand/Heißeleiter (Negative Temperature Coefficient)

OH ⁻	Hydroxid-Ion
p	statistische Wahrscheinlichkeit
pH	pH-Wert
pK _a	Gleichgewichtsexponent einer chemischen Reaktion
PPDA	Ureaseinhibitor Phenylphosphorsäurediamid
ppm	part per million
Pt	Widerstandssensor (Positive Temperature Coefficient)
PVC	Poly Vinyl Chlorid
R ²	Schätzfunktion des Bestimmtheitsmaß
r ²	Bestimmtheitsmaß
rF / rel. LF	Relative Luftfeuchte
Ref.	Referenzvariante
RGT	Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur-Regel
RL	Richtlinie
RV	Roboterverfahren
s	Standardabweichung
S	Schieberentmistungsbereich
SB	Stallboden
SSV	Stationäres Schieberentmistungsverfahren
t	Zeit
T	Temperatur
Tab.	Tabelle
Tab. A	Tabelle im Anhang
TA Luft	Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft
TAN	Total Ammoniacal Nitrogen
TKN	Total Kjehldal Nitrogen
TM	Trockenmasse = Trockensubstanz
TP	Tierplatz
TS	Trockensubstanz = Trockenmasse
UA	Ureaseaktivität
UBA	Umweltbundesamt
UI	Ureaseinhibitor
UI.	Inhibitorfeld
UIP	Ureaseinhibitorpreis
USR	Preis für den US Referenzinhibitor
UN	United Nation
UN/ECE	United Nation Economic Commission for Europe
V	Volt

VDI-MEG	Max Eyth Gesellschaft im Verein Deutscher Ingenieure
VB	Versuchsboden
vgl.	vergleiche
VK	Variationskoeffizient
v.n.	verändert nach
VP	Versuchsphase
V_{\max}	Maximale Umsatzgeschwindigkeit eines Enzyms
V	Volumen
v	Geschwindigkeit
W	Warteraum
w	Woche
WHC	Water Holding Capacity
WiWaSys	Windtunnel-Wasserbad-Messsystem
z.B.	zum Beispiel
0,25	Ureaseinhibitorpreis, 0,50 Cent je Kilogramm Milch, auf Basis eines Milchleistungsniveaus von 6000 kg Milch pro Jahr
0,50	Ureaseinhibitorpreis, 0,25 Cent je Kilogramm Milch, auf Basis eines Milchleistungsniveaus von 6000 kg Milch pro Jahr
\bar{x}	arithmetischer Mittelwert
\tilde{x}	Median
\dot{V}	Volumenstrom
\dot{m}	Massenstrom
Σ	Summe
®	geschützte Marke
Δ	Delta
α	Alpha
\emptyset	Durchschnitt (arithmetischer Mittelwert)
\cong	entspricht
€	Euro
%	Prozent
• / x	Mal
°C	Grad Celsius
β	Beta
<	kleiner als

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Typische Ammoniakfreisetzungskurven in Abhängigkeit von der Zeit bei abgestuften Temperaturen (oben links), Luftgeschwindigkeiten (oben rechts) und Stickstoffaufgabemengen (unten links) (verändert nach ELZING et al. 1992a; ELZING et al. 1992b)	6
Abb. 2:	Schema der Bildung, Freisetzung und Emission von Ammoniak im Stall (verändert nach KECK 1997)	10
Abb. 3:	Temperaturabhängige Ureaseaktivität in Bodensystemen (verändert nach SAHRAWAT 1984; DITTBERNER 1996)	25
Abb. 4:	Ureaseaktivitäten im Liegeboxenlaufstall mit Betonboden in den Niederlanden (Februar, Mai und Oktober 1997) (verändert nach MONTENY 1997)	28
Abb. 5:	Urinierverhalten von Milchkühen [nl h^{-1}] (März, April und September 1998) (verändert nach MONTENY 1998)	30
Abb. 6:	Schematischer Ablauf der Harnstoffhydrolyse und Hemmung durch Ureaseinhibitor DAP (Diaminophosphorsäure) (BENINI et al. 1999 verändert durch HUCKE 2005 und REINHARDT-HANISCH 2007)	33
Abb. 7:	Schematischer Aufbau eines Proinhibitors der Substanzklasse Phosphorsäureamide (verändert nach HUCKE 2005; NICLAS et al. 2007)	37
Abb. 8:	Schematische Ansicht des Versuchsraumes für die Labormessungen im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem	43
Abb. 9:	Aufbau des Windtunnel-Wasserbad-Messsystems (WiWaSys); (vgl. Abb. A 5 oben)	44
Abb. 10:	Zusammensetzung des Messzyklus im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem	47
Abb. 11:	Schematische Darstellung der Versuchsbodenbeläge zum Einbau in das Windtunnel-Wasserbad-Messsystem	48
Abb. 12:	Schematische Darstellung des Aufbaus zur Messung der Ureaseaktivität (Messprinzip Statische Kammer; links Anwendung im WiWaSys; rechts Anwendung auf dem Stallboden; vgl. Abb. A 5 Mitte) (verändert nach BRAAM und SWIERSTRA 1999)	51
Abb. 13:	Grundriss des Liegeboxenlaufstalles (Versuchsstation 401) mit Anordnung der Zielflächen zur Inhibitorapplikation und Beprobungspunkten für Randparameter	55
Abb. 14:	Schematischer Aufbau der Versuche im Liegeboxenlaufstall im Fressbereich (F), Schieberbereich (S) und Warteraum (W)	57
Abb. 15:	Grundriss des Hohenheimer Versuchsstalles für Mastschweine (verändert nach HÄUSSERMANN 2006)	58

Abb. 16: Reproduzierbare Ammoniakfreisetzung bei zunehmenden Harnstoffaufgabekonzentrationen von 20 g l^{-1} , 40 g l^{-1} und 60 g l^{-1} über einen Zeitraum von vier Stunden (oben) und die dabei abgeführte Menge Ammoniak-Stickstoff (unten); (Vorversuch im WiWaSys).....	68
Abb. 17: Temperaturabhängigkeit der Ammoniakfreisetzung (oben) und deren Exponentialfunktion (unten); (Vorversuch im WiWaSys).....	70
Abb. 18: Reproduzierbarkeit der Ammoniakfreisetzung bei Aufgabe von Harnstofflösung (HSL) und zusätzlicher Flüssigkeit als Transportmedium für den Ureaseinhibitor bei flachen Quellen von Rinder- und Schweineflüssigmist; (Verlauf der Mittelwerte; Vorversuch im WiWaSys).....	73
Abb. 19: Einsetzen und Dynamik (beispielhaft) der Ammoniakfreisetzung auf Versuchsbodenbelägen bei flachen abgetrockneten Quellen von Rinder- und Schweineflüssigmist ($30 \text{ }^\circ\text{C}$ Lufttemperatur, $0,09 \text{ m s}^{-1}$ Luftgeschwindigkeit, $n = 2$).....	75
Abb. 20: Ureaseaktivität auf sterilisierten Glasböden, fabrikneuen Versuchsbodenbelägen und hochdruckgereinigten Versuchs- und Stallböden.....	80
Abb. 21: Höhe der diskontinuierlich gemessenen Ureaseaktivität an unterschiedlichen Messzeitpunkten des Versuchsdurchlaufs im Windkanalmesssystem (UA = Ureaseaktivität; V.-Tag = Versuchstag; UI = Ureaseinhibitor).....	82
Abb. 22: Ureaseaktivität, Oberflächen-pH-Wert und Oberflächentemperatur auf fabrikneuen und vorkonditionierten Versuchsbodenbelägen.....	84
Abb. 23: Raum zur Vorkonditionierung von Versuchsbodenbelägen.....	86
Abb. 24: Versuchsplan zur Simulation der Ammoniakfreisetzung und Messung der Wirkung von Ureaseinhibitoren im WiWaSys.....	87
Abb. 25: Ammoniakemission über vier Stunden [$\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-2} 4 \text{ h}^{-1}$] bei Lufttemperaturen von $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $27 \text{ }^\circ\text{C}$ und $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (oben) und diskontinuierlich gemessene Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+ \text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] (unten) ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor (Mittelwerte).....	90
Abb. 26: Ammoniakemission über vier Stunden [$\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-2} 4 \text{ h}^{-1}$] bei Flüssigmistschichtdicken von 1 mm , 2 mm und 6 mm (oben) und diskontinuierlich gemessener Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+ \text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] (unten) ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor (Mittelwerte).....	94
Abb. 27: Ammoniakemission je Intervalldauer [$\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-2} \text{ Intervalldauer}^{-1}$] bei Lufttemperaturen von $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $27 \text{ }^\circ\text{C}$ und $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (oben) beziehungsweise Schichtdicken von 1 mm , 2 mm und 6 mm (unten) vor und nach einmaliger Inhibitoraufgabe (links) und zweimaliger Inhibitoraufgabe (rechts) (Mittelwerte; vgl. Tab. A 16; Tab. A 18).....	97

Abb. 28: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] bei Lufttemperaturen von 25 °C, 27 °C und 30 °C (oben) beziehungsweise Schichtdicken von 1 mm, 2 mm und 6 mm (unten) vor und nach einmaliger Inhibitoraufgabe (links) und zweimaliger Inhibitoraufgabe (rechts); (Mittelwerte; vgl. Tab A 17; Tab. A 19)	98
Abb. 29: Ammoniakemission über vier Stunden [$\text{mg NH}_3 \text{m}^{-2} 4\text{h}^{-1}$] bei Inhibitorbedeckungsgraden von 50 % und 100 % ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor (links) und diskontinuierlich gemessener Ureaseaktivität (rechts) (Mittelwerte)	100
Abb. 30: Ammoniakemission über vier Stunden [$\text{mg NH}_3 \text{m}^{-2} 4\text{h}^{-1}$] und Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] in Abhängigkeit von Inhibitorart und Bodenmaterial auf mit Rinder- und Schweineflüssigmist verschmutzten Oberflächen (vgl. Tab. A 24 und Tab. A 25).....	103
Abb. 31: Verlauf von Temperatur [°C] und relativer Luftfeuchte [%] während der Praxisversuche im Liegeboxenlaufstall von April 2005 bis Juni 2006 (Monatsmittelwerte)	108
Abb. 32: Einfluss der Temperatur auf die Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] im Versuchszeitraum ohne appliziertem Ureaseinhibitor (links) und mit appliziertem Ureaseinhibitor (rechts) (über alle Versuche; vgl. Tab. A 34)	110
Abb. 33: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] ohne und mit Aufgabe von 2,5 mg m^{-2} Ureaseinhibitor Typ D und Typ E; jeweils am ersten, zweiten und dritten Versuchstag appliziert; im Fressbereich (F), Schieberbereich (S) und Warteraum (W); (vgl. Tab. A 35)	111
Abb. 34: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor bei 3 mg m^{-2} , 30 mg m^{-2} , 300 mg m^{-2} Ureaseinhibitormenge (einmalig appliziert) und 2,5 mg m^{-2} , 5 mg m^{-2} , 10 mg m^{-2} Ureaseinhibitormenge (dreimalig appliziert) (über alle Versuche; UI Typ D; vgl. Tab. A 36)	112
Abb. 35: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] über vier Versuchstage ohne und mit 3 mg m^{-2} , 30 mg m^{-2} und 300 mg m^{-2} Ureaseinhibitor; einmalig am ersten Versuchstag appliziert; (vgl. Tab. A 37, Tab. A 38, Tab. A 39).....	114
Abb. 36: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] über vier Versuchstage ohne und mit 2,5 mg m^{-2} , 5 mg m^{-2} und 10 mg m^{-2} Ureaseinhibitor; am ersten, zweiten und dritten Versuchstag appliziert; (vgl. Tab. A 40, Tab. A 41, Tab. A 42).....	116
Abb. 37: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] über drei beziehungsweise vier Versuchstage ohne und mit 2,5 mg m^{-2} Ureaseinhibitor; einmalig am ersten, zweiten und dritten Versuchstag appliziert; im Fressbereich (F), Schieberbereich (S) und Warteraum (W); (vgl. Tab. A 43).....	118
Abb. 38: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] auf Beton- und Gummiboden ohne appliziertem Ureaseinhibitor (links) und mit appliziertem Ureaseinhibitor (rechts) im Fressbereich (über alle Versuche im Fressbereich (F)); (vgl. Tab. A 44).....	120

Abb. 39: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] bei unterschiedlicher Oberflächenverschmutzung ohne appliziertem Ureaseinhibitor (links) und mit appliziertem Ureaseinhibitor (rechts) im Fressbereich (F), Schieberbereich (S) und Warteraum (W); (über alle Versuche; vgl. Tab. A 45).....	121
Abb. 40: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] bei unterschiedlichen Oberflächenfeuchten ohne appliziertem Ureaseinhibitor (links) und mit appliziertem Ureaseinhibitor (rechts) im Fressbereich (F), Schieberbereich (S) und Warteraum (W); (vgl. Tab. A 46).....	122
Abb. 41: Verlauf des Oberflächen-pH-Werts im Laufbereich der Tiere im Praxisstall; (vgl. Tab. A 47).....	123
Abb. 42: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] in Abhängigkeit von Oberflächen pH-Wert auf Flächen ohne appliziertem Ureaseinhibitor (links) und mit appliziertem Ureaseinhibitor (rechts); (vgl. Tab. A 48).....	124
Abb. 43: Ureaseaktivität im Schweinemaststall [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] auf Betonboden (links, erste Versuchsphase; rechts, zweite Versuchsphase); (vgl. Tab. A 49 und Tab. A 50).....	127
Abb. 44: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] bei unterschiedlicher Oberflächenverschmutzung ohne- und mit appliziertem Ureaseinhibitor Typ D (links Nullvariante Referenzfeld (0) und Nullvariante Inhibitorfeld (1); rechts Inhibitorfeld (3); 200 ml m^{-2} Wassermenge); (vgl. Tab. A 51).....	128
Abb. 45: Ureaseaktivität im Schweinemaststall [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] auf Betonboden ohne und mit 4 mg m^{-2} beziehungsweise 8 mg m^{-2} Ureaseinhibitor Typ D bei 200 ml m^{-2} beziehungsweise 400 ml m^{-2} Wassermenge, jeweils am ersten, zweiten und dritten Versuchstag appliziert; (zweite Versuchsphase; vgl. Tab. A 52).....	129
Abb. 46: Oberflächen-pH-Wert auf dem Stallboden im Rinder- und Schweinemaststall.....	130
Abb. 47: Jährliche Gesamtkosten [$\text{Euro Kuh}^{-1} \text{a}^{-1}$] von drei Entmistungs- und Inhibitorapplikationsverfahren bei vier unterstellten Inhibitor Modellpreisvarianten; UIP Laborpreis (LP); UIP 0,5 Cent kg^{-1} Milch (0,50); UIP 0,25 Cent kg^{-1} Milch (0,25) und US Referenzprodukt (USR); (vgl. Tab. A 55, Tab. A 57 und Tab. A 59).....	137
Abb. 48: Mehrkosten [$\text{Euro kg}^{-1} \text{NH}_3$] zur Minderung von Ammoniak bei Maßnahmen in der Rinderhaltung im Vergleich zu Mehrkosten für Applikationsverfahren von Ureaseinhibitoren bei Minderungsszenarien von 20 %, 40 % und 60 % Ammoniak im Rinderstall; (vgl. Tab. A 61).....	138
Abb. 49: Alle Versuche im WiWaSys zusammengefasst, kontinuierlich gemessene Ammoniakemission [$\text{mg NH}_3 \text{m}^{-2} 4\text{h}^{-1}$] (links) und diskontinuierlich gemessene Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] (rechts) vor und nach Inhibitoraufgabe; (vgl. Tab. A 26).....	148

Abb. 50: Alle Versuche im Rinderstall zusammengefasst, diskontinuierlich gemessene Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] vor und nach Inhibitoraufgabe; (Nullvarianten Referenzfelder, Nullvarianten Inhibitorfelder, Inhibitorfelder)	151
Abb. 51: Alle Versuche im Schweinemaststall zusammengefasst, diskontinuierlich gemessene Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] vor und nach Inhibitoraufgabe; (Nullvarianten Referenzfelder, Nullvarianten Inhibitorfelder, Inhibitorfelder)	152
Abb. 52: Geschätzte Verfahrenskosten [Cent kg^{-1} Milch] von drei Inhibitorapplikationsverfahren (Entmistungs- und Applikationstechnik, Ureaseinhibitor) [vier unterstellte Inhibitor-Modellpreisvarianten, UIP Laborpreis (LP), UIP $0,5 \text{ Cent kg}^{-1}$ Milch (0,50), UIP $0,25 \text{ Cent kg}^{-1}$ Milch (0,25) und US Referenzprodukt (USR)]	154
Abb. 53: Geschätzte Ammoniakminderungskosten [$\text{Euro kg}^{-1} \text{NH}_3$] für Ureaseinhibitorapplikationsverfahren (Entmistungs- und Applikationstechnik, Ureaseinhibitor) bei unterstellten Minderungsszenarien von 20 %, 40 % und 60 % [vier unterstellte Inhibitor-Modellpreisvarianten, UIP Laborpreis (LP), UIP $0,5 \text{ Cent kg}^{-1}$ Milch (0,50), UIP $0,25 \text{ Cent kg}^{-1}$ Milch (0,25) und US Referenzprodukt (USR)]	155

Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Landwirtschaftliches Emissionsinventar 2007 für 2005 für Ammoniak (verändert nach DÄMMGEN et al. 2006; DÄMMGEN 2007a; DÄMMGEN 2007b).....	4
Tab. 2:	Ammoniakemissionsfaktoren für Haltungs- und Aufzuchtanlagen von Rindvieh (verändert nach TA LUFT 2002).....	5
Tab. 3:	Messverfahren zur Bestimmung der Konzentrationen von NH ₃ , CO ₂ , CH ₄ , und N ₂ O in und aus Nutztierställen (verändert nach HARTUNG 2001a; GALLMANN 2003).....	12
Tab. 4:	Präventiv- und End-of-Pipe-Maßnahmen zur Minderung von Ammoniakemissionen (verändert nach MONTENY und ERISMAN 1998; MONTENY 2000).....	17
Tab. 5:	Aufbau unterschiedlicher Ureasen.....	19
Tab. 6:	Mikroflora in Stoffwechselendprodukten von Mensch, Schwein und Pferd, die Urease bilden (verändert nach BARNES 1986; HILL 1986; HILL and COOK 1986; SONNENBORN und GREINWALD 1991).....	20
Tab. 7:	Reaktionsgeschwindigkeit unterschiedlicher Ureasen.....	22
Tab. 8:	Einflussfaktoren auf die Ureaseaktivität.....	26
Tab. 9:	Ureaseaktivitäten auf neuen Stallböden mit unterschiedlichen Oberflächenmaterialien nach vorhergegangener definierter Verschmutzung (verändert nach BRAAM und SWIERSTRA 1999).....	27
Tab. 10:	Berechnete maximale Spaltungsrate von Rinderexkrementen.....	31
Tab. 11:	Stoffgruppen unterschiedlicher Ureaseinhibitoren.....	36
Tab. 12:	Anwendung von Ureaseinhibitoren in der Tierhaltung.....	39
Tab. 13:	Hauptmessgrößen im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem zur Messung von Emissionen mit Gerätetyp, Messbereich und Genauigkeit.....	45
Tab. 14:	Randparameter im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem zur Messung von Emissionen mit Gerätetyp, Messbereich und Genauigkeit.....	46
Tab. 15:	Erfasste Randparameter bei den Ureaseaktivitätsversuchen im Stall.....	49
Tab. 16:	Kenndaten des Photometers und der Küvettentests zur analytischen NH ₄ -Konzentrationsbestimmung (verändert nach HANDBUCH ZUR PHOTOMETRISCHEN BETRIEBSANALYTIK 1996).....	53
Tab. 17:	Randparameter zum Vorversuch reproduzierbare Ammoniak-Freisetzungverläufe.....	67
Tab. 18:	Ammoniakemission und Ammoniak-Stickstoff-Abführungsraten bei zunehmenden Harnstoffaufgabekonzentrationen von 20 g l ⁻¹ , 40 g l ⁻¹ und 60 g l ⁻¹	69

Tab. 19: Messparameter zum Vorversuch Temperaturabhängigkeit der Ammoniakfreisetzung	71
Tab. 20: Randparameter zum Vorversuch Einfluss von Wasser als Applikationsmedium für den Ureaseinhibitor	72
Tab. 21: Einfluss von Flüssigkeit als Transportmedium für den Ureaseinhibitor bei flachen Quellen von Rinder- und Schweineflüssigmist auf die Ammoniakfreisetzung	74
Tab. 22: Bestimmung des systematischen Fehlers des Messergebnisses mittels Standardlösungen	79
Tab. 23: Versuchseinstellung bei Lufttemperaturen von 25 °C, 27 °C und 30 °C	89
Tab. 24: Ammoniakemission über vier Stunden [$\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-2} 4 \text{ h}^{-1}$] bei Lufttemperaturen von 25 °C, 27 °C und 30 °C, ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor (Mittelwerte; einmalige Inhibitoraufgabe; vgl. Tab. A 10).....	91
Tab. 25: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+ \text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] bei Lufttemperaturen von 25 °C, 27 °C und 30 °C ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor (Mittelwerte; einmalige Inhibitoraufgabe; vgl. Tab. A 11).....	92
Tab. 26: Versuchseinstellung bei Flüssigmistschichtdicken von 1 mm, 2 mm und 6 mm.....	93
Tab. 27: Ammoniakemission über vier Stunden [$\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-2} 4 \text{ h}^{-1}$] bei Flüssigmistschichtdicken von 1 mm, 2 mm und 6 mm ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor (Mittelwerte; einmalige Inhibitoraufgabe; vgl. Tab. A 12).....	95
Tab. 28: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+ \text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] bei Flüssigmistschichtdicken von 1 mm, 2 mm und 6 mm ohne- und mit appliziertem Ureaseinhibitor (Mittelwerte; einmalige Inhibitoraufgabe; vgl. Tab. A 13).....	95
Tab. 29: Versuchseinstellung bei Lufttemperaturen von 25 °C, 27 °C und 30 °C und Schichtdicken von 1 mm, 2 mm und 6 mm und ein oder zweimaliger Inhibitoraufgabefrequenz.....	96
Tab. 30: Versuchseinstellung zur Untersuchung zum Einfluss von unterschiedlichen Inhibitorbedeckungsgraden von 50 % und 100 %	99
Tab. 31: Ammoniakemission über vier Stunden [$\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-2} 4 \text{ h}^{-1}$] bei Inhibitorbedeckungsgraden von 50 % und 100 % (Mittelwerte; einmalige Inhibitoraufgabe; vgl. Tab. A 20)	101
Tab. 32: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+ \text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] bei Inhibitorbedeckungsgraden von 50 % und 100 % (Mittelwerte; einmalige Inhibitoraufgabe; vgl. Tab. A 21)	101
Tab. 33: Versuchseinstellung zur Wirkung von Ureaseinhibitoren in Abhängigkeit von Inhibortyp und Bodenmaterial bei Rinder- und Schweineflüssigmist	102

Tab. 34: Ammoniakemission über vier Stunden [$\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-2} 4\text{h}^{-1}$] in Abhängigkeit von Ureaseinhibitortyp und Bodenmaterial auf mit Rinder- und Schweineflüssigmist verschmutzten Oberflächen (Mittelwerte; einmalige Inhibitoraufgabe; vgl. Tab. A 22).....	104
Tab. 35: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+ \text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] in Abhängigkeit von Ureaseinhibitortyp und Bodenmaterial auf mit Rinder- und Schweineflüssigmist verschmutzten Oberflächen (Mittelwerte; einmalige Inhibitoraufgabe; vgl. Tab. A 23)	105
Tab. 36: Versuchseinstellungen für die Ureaseinhibitorapplikation im Liegeboxenlaufstall (401)	107
Tab. 37: Temperatur [$^{\circ}\text{C}$] und relativer Luftfeuchte [%] von April 2005 bis Juni 2006 im Liegeboxenlaufstall (Mittelwerte).....	109
Tab. 38: Gesamtübersicht Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+ \text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] über vier Versuchstage bei einmaligem und dreimaligem Inhibitorapplikationsverfahren ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor (Referenzniveau der jeweiligen Konzentrationsversuche) (Mittelwerte)	117
Tab. 39: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+ \text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] ohne und mit $2,5 \text{ mg m}^{-2}$ Ureaseinhibitor Typ D; einmalig am ersten, zweiten und dritten Versuchstag appliziert; im Fressbereich (F), Schieberbereich (S) und Warteraum (W) (Referenzniveau der jeweiligen Versuche) (Mittelwerte).....	119
Tab. 40: Versuchseinstellungen für die Ureaseinhibitorapplikation im Schweinemaststall (402)	125
Tab. 41: Anschaffungskosten ausgewählter Entmistungssysteme je Anlage basierend auf Herstellerangaben (verändert nach BETEBE 2006; HEITMANN 2006; JOZTECH 2006; WESTERMANN 2007)	131
Tab. 42: Gemeinsame Verfahrensparameter	134
Tab. 43: Formeln zur Berechnung der Kapitalkosten bei Maschinen (verändert nach SCHEUERLEIN 1997; KTBL 2006).....	135
Tab. 44: Qualitative Fehlerbeurteilung des Einflusses der parallel durchgeführten Ureaseaktivitätsbestimmung mittels Standardmessmethode auf das Messergebnis im Windkanal	145
Tab. 45: Bewertung der Standardmessmethode zur Messung von Ureaseaktivität auf Basis der Forschungsarbeiten	146
Tab. 46: Veränderung aktueller Emissionsfaktoren der Rinderhaltung auf Basis der Messergebnisse im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem (verändert nach UBA 2001; KTBL 2005)	157

Anhangsverzeichnis

Abb. A 1:	Entmistungssysteme für Rinderställe; Stationäre Schieberentmistung (oben), Stallreinigungsroboter (Mitte) und Batteriebetriebener Spaltenreiniger (unten); (verändert nach BETEBE 2006; JOZ TECH 2006; HEITMANN 2006 und ZÄH 2007).....	177
Abb. A 2:	Kontrolle der Analyse der Ureaseaktivitätsbestimmung durchgeführt in Wageningen und Hohenheim	183
Abb. A 3:	Kontrolle der Ureaseaktivitätsbestimmung auf probenspezifische Störungen bei der Laboranalyse in Hohenheim.....	183
Abb. A 4:	Ablauf der Vorkonditionierung von Versuchbodenbelägen im Rotationsverfahren für Versuche im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem	184
Abb. A 5:	Windtunnel-Wasserbad-Messsystem (oben), Aufbau der mobilen statischen Messkammern im Stall (Mitte) und Einwegspritze zur Applikation von Harnstoff- und Ureaseinhibitorlösung (unten)	185
Abb. A 6:	Regression und Bestimmtheitsmaße von Hauptmessparametern im Windkanal	187
Abb. A 7:	Projektübersicht Laboruntersuchungen im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem.....	189
Abb. A 8:	Durch Rastermessungen gemessene Strömungsgeschwindigkeiten und abgeleitete Volumenströme im Windkanal und in der Beruhigungstrecke bei planbefestigtem Betonboden.....	190
Abb. A 9:	Kalibrierkurve für Strömungssensor I, ermittelt im Prüfkanal des Instituts für Agrartechnik.....	191
Abb. A 10:	Kalibrierkurve für Strömungssensor II, ermittelt im Prüfkanal des Instituts für Agrartechnik.....	191
Abb. A 11:	Verlauf der Randparameter im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem bei Ammoniakfreisetzungsintervall Nr. 4, Nr. 5, Nr. 6 und Nr. 7 und 25 °C, 27 °C und 30 °C Lufttemperatur.....	192
Abb. A 12:	Verlauf der maximalen Ammoniakkonzentration [ppm] bei Lufttemperaturen von 25 °C, 27 °C und 30 °C ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor (links) und Verlauf des diskontinuierlich gemessenen Oberflächen pH-Wertes (rechts) (Mittelwerte)	194
Abb. A 13:	Verlauf der maximalen Ammoniakkonzentration [ppm] bei Flüssigmistschichtdicken von 1 mm, 2 mm und 6 mm ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor (links) und Verlauf des diskontinuierlich gemessenen Oberflächen pH-Wertes (rechts) (Mittelwerte)	194

Abb. A 14:	Verlauf der maximalen Ammoniakkonzentration [ppm] und Oberflächen pH-Wert in Abhängigkeit von Inhibitortyp und Bodenmaterial auf mit Rinder- und Schweineflüssigmist verschmutzten Oberflächen (Mittelwerte).....	202
Abb. A 15:	Zusammenhang von Ureaseaktivität und Ammoniakemission im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem ohne Ureaseinhibitor (links) und mit Ureaseinhibitor (rechts).....	205
Abb. A 16:	Projektübersicht Praxisuntersuchungen im Liegeboxenlaufstall (401) und Schweinemaststall (402)	206
Abb. A 17:	Anordnung der Versuchsbodenbeläge zur Vorkonditionierung in laborähnlicher Umgebung (Anbindestall Versuchsstation 401) (Oben), Verteilung der Exkremente (Mitte), Applikation von Harnstofflösung (Unten) (Versuche 2004).....	207
Abb. A 18:	Versuchsaufbau für Ureaseaktivitätsmessungen im Mastschweinestall (Versuchsstation 402; erste Versuchsphase; 16.06.2006 bis 23.06.2006).....	210
Abb. A 19:	Versuchsaufbau für Ureaseaktivitätsmessungen im Mastschweinestall (Versuchsstation 402; erste Versuchsphase; 26.06.2006 bis 04.07.2006).....	211
Abb. A 20:	Versuchsaufbau für Ureaseaktivitätsmessungen im Mastschweinestall (Versuchsstation 402; zweite Versuchsphase; 04.12.2006 bis 12.12.2006).....	212
Abb. A 21:	Regressionen von Stallklimaparametern (Messzeitraum März 2005 bis Juni 2006).....	214
Abb. A 22:	Temperatur und Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] im Versuchszeitraum ohne appliziertem Ureaseinhibitor (links) und mit appliziertem Ureaseinhibitor (rechts) (Mittelwerte)	215
Abb. A 23:	Oberflächen pH-Wert auf Bodenflächen ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor im Liegeboxenlaufstall	224
Abb. A 24:	Systemskizze Stationäres Schieberverfahren (SSV) (verändert nach OGINK und KROODSMA 1996)	227
Abb. A 25:	Systemskizze Roboterverfahren (RV).....	227
Abb. A 26:	Systemskizze Elektrosपालenschieberverfahren (ESV)	227

Tab. A 1:	Unterstellte Parameter zur Berechnung von Harnstoffhydrolyseraten in Rinderexkrementen	178
Tab. A 2:	Im Stall kontinuierlich und diskontinuierlich erfasste Randparameter	179
Tab. A 3:	Datenzusammensetzung im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem	180
Tab. A 4:	Datenzusammensetzung im Praxisstall	180
Tab. A 5:	Ammoniakemission je Subintervall [$\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] auf mit Rinder- und Schweineflüssigmist verschmutzten Oberflächen (exemplarisch)	181
Tab. A 6:	Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+ \text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] auf sterilen Glasplatten, fabrikneuen Versuchsbodenbelägen und hochdruckgereinigten Versuchs- und Stallböden	182
Tab. A 7:	Natürliche Variationsbreite der Hauptmessparameter und Randparameter aus der Summe der Standardabweichungen in Zuluft und Abluft bei abgestuften Luftgeschwindigkeiten im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem	186
Tab. A 8:	Randparameter bei Versuchen im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem im NH_3 -Freisetzungsintervall Nr. 1 bis Nr. 7	188
Tab. A 9:	Durch Bilanzierung gemessene Strömungsgeschwindigkeiten und abgeleitete Volumenströme im Windkanal und in der Beruhigungstrecke für planbefestigtem Betonboden exemplarisch (oben) und weiteren Bodenmaterialien (unten)	190
Tab. A 10:	Ammoniakemission über vier Stunden [$\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-2} \text{ 4h}^{-1}$] bei Lufttemperaturen von 25 °C, 27 °C und 30 °C ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor (Einmalige Inhibitoraufgabe)	193
Tab. A 11:	Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+ \text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] bei Lufttemperaturen von 25 °C, 27 °C und 30 °C ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor (Einmalige Inhibitoraufgabe)	193
Tab. A 12:	Ammoniakemission über vier Stunden [$\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-2} \text{ 4h}^{-1}$] bei Flüssigmistschichtdicken von 1 mm, 2 mm und 6 mm ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor (Einmalige Inhibitoraufgabe)	195
Tab. A 13:	Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+ \text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] bei Flüssigmistschichtdicken von 1 mm, 2 mm und 6 mm ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor (Einmalige Inhibitoraufgabe)	195
Tab. A 14:	Verlauf der maximalen Ammoniakkonzentration [ppm] bei Lufttemperaturen von 25 °C, 27 °C und 30 °C ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor und diskontinuierlich parallel gemessenem Oberflächen pH-Wert (Mittelwerte)	196

Tab. A 15:	Verlauf der maximalen Ammoniakkonzentration [ppm] bei Flüssigmistschichtdicken von 1 mm, 2 mm und 6 mm ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor und diskontinuierlich parallel gemessenem Oberflächen pH-Wert (Mittelwerte).....	196
Tab. A 16:	Ammoniakemission je Intervalldauer [$\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-2} \text{ Intervalldauer}^{-1}$] bei Lufttemperaturen von 25 °C, 27 °C und 30 °C vor und nach ein und zweimaliger Inhibitoraufgabe	197
Tab. A 17:	Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] bei Lufttemperaturen von 25 °C, 27 °C und 30 °C vor und nach ein und zweimaliger Inhibitoraufgabe	197
Tab. A 18:	Ammoniakemission je Intervalldauer [$\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-2} \text{ Intervalldauer}^{-1}$] bei Flüssigmistschichtdicken von 1 mm, 2 mm und 6 mm vor und nach ein und zweimaliger Inhibitoraufgabe	198
Tab. A 19:	Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] bei Flüssigmistschichtdicken von 1 mm, 2 mm und 6 mm vor und nach ein und zweimaliger Inhibitoraufgabe	198
Tab. A 20:	Ammoniakemission über vier Stunden [$\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-2} \text{ 4h}^{-1}$] bei Inhibitorbedeckungsgraden von 50 % und 100 % (Mittelwerte; einmalige Inhibitoraufgabe)	199
Tab. A 21:	Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] bei Inhibitorbedeckungsgraden von 50 % und 100 % (Mittelwerte; einmalige Inhibitoraufgabe)	199
Tab. A 22:	Ammoniakemission über vier Stunden [$\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-2} \text{ 4h}^{-1}$] in Abhängigkeit von appliziertem Ureaseinhibitor, Bodenmaterial auf mit Rinder- und Schweineflüssigmist verschmutzten Oberflächen (Mittelwerte; einmalige Inhibitoraufgabe)	200
Tab. A 23:	Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] in Abhängigkeit von Ureaseinhibitor und Bodenmaterial auf mit Rinder- und Schweineflüssigmist verschmutzten Oberflächen (Mittelwerte; einmalige Inhibitoraufgabe)	201
Tab. A 24:	Verlauf der maximalen Ammoniakkonzentration [ppm] und Oberflächen pH-Wert in Abhängigkeit von Inhibitor und Bodenmaterial auf mit Rinder- und Schweineflüssigmist verschmutzten Oberflächen (Mittelwerte).....	203
Tab. A 25:	Übersicht zu Minderungsraten [%] von Ammoniak und Ureaseaktivität durch den Einsatz von Ureaseinhibitoren auf verschmutzten und eingestellten Versuchsoberflächen im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem (vorgestellte Versuche)	204
Tab. A 26:	Statistische Lagemaße zur Minderung [%] von Ammoniakemission und Ureaseaktivität im Windkanal (über alle Versuche mit Inhibitoraufgabe).....	204
Tab. A 27:	Zeit- und Behandlungsplan für Ureaseaktivitätsmessungen im Anbindestall der Versuchsstation (401) zur Vorbehandlung der Versuchsbodenbeläge (Versuche 2004).....	208

Tab. A 28:	Zeitplan für Ureaseaktivitätsmessungen im Liegeboxenlaufstall (Versuchsstation 401; Hauptversuche 2005 und 2006).....	209
Tab. A 29:	Zeitplan für Ureaseaktivitätsmessungen im Mastschweinestall (Versuchsstation 402; erste Versuchsphase; 16.06.2006 bis 23.06.2006).....	210
Tab. A 30:	Zeitplan für Ureaseaktivitätsmessungen im Mastschweinestall (Versuchsstation 402; erste Versuchsphase; 26.06.2006 bis 04.07.2006).....	211
Tab. A 31:	Zeitplan für Ureaseaktivitätsmessungen im Mastschweinestall (Versuchsstation 402; zweite Versuchsphase; 04.12.2006 bis 12.12.2006).....	212
Tab. A 32:	Ureaseaktivität (oben), Oberflächen-pH-Wert (Mitte) und Oberflächentemperatur (unten) auf Versuchsbodenbelägen bei Versuchen zur künstlichen Alterung im Liegeboxenlaufstall auf Versuchsstation 401 (2004).....	213
Tab. A 33:	Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] im Liegeboxenlaufstall (Versuchszeitraum Juni 2005 bis Juni 2006) (Monatsmittelwerte).....	216
Tab. A 34:	Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] im Liegeboxenlaufstall eingeteilt in Temperaturklassen auf dem Stallboden (Versuchszeitraum Juni 2005 bis Juni 2006; über alle Versuche).....	216
Tab. A 35:	Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] im Liegeboxenlaufstall ohne und mit Aufgabe von $2,5 \text{ mg m}^{-2}$ Ureaseinhibitor Typ D und Typ E; einmalig am ersten, zweiten und dritten Versuchstag appliziert; im Fressbereich (F), Schieberbereich (S) und Warteraum (W).....	217
Tab. A 36:	Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] im Liegeboxenlaufstall ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor bei einmaliger Inhibitoraufgabe von 3 mg m^{-2} , 30 mg m^{-2} , 300 mg m^{-2} und dreimaliger Inhibitoraufgabe von $2,5 \text{ mg m}^{-2}$, 5 mg m^{-2} , 10 mg m^{-2}	217
Tab. A 37:	Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] im Liegeboxenlaufstall über vier Versuchstage ohne und mit 3 mg m^{-2} Ureaseinhibitor; einmalig am ersten Versuchstag appliziert.....	218
Tab. A 38:	Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] im Liegeboxenlaufstall über vier Versuchstage ohne und mit 30 mg m^{-2} Ureaseinhibitor; einmalig am ersten Versuchstag appliziert.....	218
Tab. A 39:	Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] im Liegeboxenlaufstall über vier Versuchstage ohne und mit 300 mg m^{-2} Ureaseinhibitor; einmalig am ersten Versuchstag appliziert.....	219
Tab. A 40:	Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] im Liegeboxenlaufstall über vier Versuchstage ohne und mit $2,5 \text{ mg m}^{-2}$ Ureaseinhibitor; einmalig jeweils am ersten, zweiten und dritten Versuchstag appliziert.....	219

Tab. A 41:	Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] im Liegeboxenlaufstall über vier Versuchstage ohne und mit 5 mg m^{-2} Ureaseinhibitor; einmalig jeweils am ersten, zweiten und dritten Versuchstag appliziert.....	220
Tab. A 42:	Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] im Liegeboxenlaufstall über vier Versuchstage ohne und mit 10 mg m^{-2} Ureaseinhibitor; einmalig jeweils am ersten, zweiten und dritten Versuchstag appliziert.....	220
Tab. A 43:	Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] im Liegeboxenlaufstall über drei beziehungsweise vier Versuchstage ohne und mit $2,5 \text{ mg m}^{-2}$ Ureaseinhibitor; einmalig jeweils am ersten, zweiten und dritten Versuchstag appliziert; im Fressbereich (F), Schieberbereich (S) und Warteraum (W).....	221
Tab. A 44:	Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] im Liegeboxenlaufstall bei Beton- und Gummiboden ohne appliziertem Ureaseinhibitor und mit appliziertem Ureaseinhibitor; über alle Versuche im Fressbereich.....	222
Tab. A 45:	Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] im Liegeboxenlaufstall bei unterschiedlichen Exkrementeschichtdicken ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor.....	222
Tab. A 46:	Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] im Liegeboxenlaufstall bei unterschiedlichen Oberflächenfeuchten ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor.....	223
Tab. A 47:	Oberflächen-pH-Wert im Laufbereich der Tiere im Liegeboxenlaufstall im Warteraum.....	223
Tab. A 48:	Oberflächen pH-Wert auf Bodenflächen ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor im Liegeboxenlaufstall.....	224
Tab. A 49:	Ureaseaktivität im Schweinemaststall [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] auf Betonboden (Messzeitraum 16.06.2006 bis 04.07.2006; erste Versuchsphase).....	225
Tab. A 50:	Ureaseaktivität im Schweinemaststall [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] auf Betonboden (Messzeitraum 04.12.2006 bis 12.12.2006; zweite Versuchsphase).....	225
Tab. A 51:	Ureaseaktivität im Schweinemaststall [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] bei unterschiedlicher Oberflächenverschmutzung ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor Typ D (links Nullvariante Referenzfeld (0) und Nullvariante Inhibitorfeld (1); rechts Inhibitorfeld (3); 200 ml m^{-2} Wassermenge; über alle Versuche).....	226
Tab. A 52:	Ureaseaktivität im Schweinemaststall [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] auf Betonboden ohne und mit 4 beziehungsweise 8 mg m^{-2} Ureaseinhibitor Typ D; einmalig jeweils am ersten, zweiten und dritten Versuchstag appliziert; bei 200 beziehungsweise 400 ml m^{-2} Wassermenge (Messzeitraum 04.12.2006 bis 12.12.2006; zweite Versuchsphase).....	226

Tab. A 53:	Oberflächen-pH-Wert auf dem Stallboden im Liegeboxenlaufstall und Schweinemaststall	226
Tab. A 54:	Planungszahlen Stationäres Schieberverfahren (SSV).....	228
Tab. A 55:	Produktionskosten Stationäres Schieberverfahren (SSV).....	229
Tab. A 56:	Planungszahlen Roboterverfahren (RV)	230
Tab. A 57:	Produktionskosten Roboterverfahren (RV)	231
Tab. A 58:	Planungszahlen Elektropaltenschieberverfahren (ESV).....	232
Tab. A 59:	Produktionskosten Elektropaltenschieberverfahren (ESV).....	233
Tab. A 60:	Minderungskosten [Euro kg ⁻¹ Milch] von Inhibitorapplikationsverfahren	234
Tab. A 61:	Minderungskosten [Euro kg ⁻¹ NH ₃] von Inhibitorapplikationsverfahren	235
Tab. A 62:	Vergleich der Harnstoffspaltung im Modell und Windkanal	236

1 Einleitung

Stallsysteme zur Haltung landwirtschaftlicher Nutztiere stellen grundsätzlich sowohl eine Quelle gasförmiger Verbindungen wie Ammoniak (NH_3), Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Methan (CH_4), als auch partikelförmiger luftgetragener Aerosole und Bioaerosole dar. Diese Stoffe werden durch den Organismus der Tiere, die Lagerung der Stoffwechselprodukte sowie durch Futterkomponenten und Einstreumaterialien gebildet und mit der Luft in die Umwelt freigesetzt (HÄUSSERMANN 2006). Insbesondere stehen dabei die gas- und partikelförmigen Komponenten wegen ihrer hohen klima- und umweltrelevanten Wirkung im Fokus nationaler und internationaler Politikminderungsstrategien und –übereinkommen (Kyoto-Protokoll) (HARTUNG 1995; Keck 1997; UN/ECE 1999; BROSE 2000; MONTENY 2000; REITZ 2000; UBA 2001; DÖHLER et al. 2002; GALLMANN 2003).

Es besteht sowohl auf nationaler- als auch internationaler Ebene breiter Konsens darüber, dass Ammoniakemissionen Umweltschäden in Ökosystemen hervorrufen, eine indirekte klimarelevante Wirkung aufweisen und gesundheitsschädlich für das landwirtschaftliche Nutztier und den Menschen sind, so dass Verpflichtungen zur Minderung bis 2010 und darüber hinaus bis 2015 von den europäischen Staaten eingegangen worden sind (UN 1992; UN 1997; UN/ECE 1999; EU 2001; UBA 2001; DÖHLER et al. 2002; UN/ECE 2007).

Auf europäischer Ebene werden in unterschiedlichen Arbeitsgruppen mit Vertretern der Nationalstaaten unter Abstimmung mit der Environment Directorate-General Commission (DG Environment) und dem Information Exchange Forum (IEF) Richtlinien, Maßnahmenkataloge und Verfahrensweisen über besonders wirkungsvolle Techniken unter anderem für die Landwirtschaft aufgestellt. Die so genannten BEST AVAILABLE TECHNIQUES (BREF/BAT), sollen auf breiter Ebene ansetzen, um die vereinbarten Schutzziele zu erreichen (UN/ECE 2001; EIPPCB 2007).

Die landwirtschaftliche Tierhaltung ist vor allem der Hauptemittent von Ammoniak, wobei die Rinderhaltung mit rund 49 % den größten Anteil der Nutztierarten einnimmt und der Aktivitätsbereich Stall insgesamt mit etwa 37 % einen wesentlichen Bildungsort für Ammoniakemissionen darstellt (UBA 2001; DÖHLER et al. 2002).

Zusammenfassend zeigen die momentanen und zukünftig zu erwartenden Entwicklungen der internationalen und nationalen Rahmenbedingungen somit sehr deutlich auf, dass ein essentieller Bedarf und hohes öffentliches Interesse an effizienten, finanziell tragbaren und praxistauglichen Maßnahmen zur NH_3 -Emissionsreduzierung aus Nutztierställen besteht.

Problemstellung

Die Entstehung von Ammoniakemissionen ist in den meisten Fällen durch eine Vielzahl von Ursachen bedingt. Dabei sind in den vergangenen Jahren unterschiedliche

Maßnahmen zur Minderung untersucht worden, die zum Teil heute Stand der Technik in Tierhaltungssystemen sind beziehungsweise routinemäßig zur Anwendung kommen. Verändert nach JUNGBLUTH et al. (2005) werden diese Ansätze in drei grundsätzliche Maßnahmenkomplexe eingeteilt:

- Fütterungstechnische Maßnahmen (Optimierung des Energie-Protein-Verhältnisses, Einsatz von pansenstabilem Eiweiß zur Verbesserung der mikrobiellen Stickstoffausnutzung);
- Maßnahmen bei Haltung und Entmistung (Leistungssteigerung bei gleichzeitiger Verringerung des Milchkuhbestandes, Großgruppenschweinehaltung (Mega-Gruppen), Ausgestaltung von Stallböden, Reinigungssysteme für Stallböden, Lagerabdeckungen, bodennahe- und elektronisch gestützte Ausbringsysteme);
- Lüftungstechnische Maßnahmen (elektronisch- und sensorgestützte Lüftungsverfahren, Abluftbehandlungssysteme).

Allen diesen Maßnahmen ist die Verringerung des Stickstoff-Inputs in den Gesamtstickstoffkreislauf gemein, deren Minderungswirkung bis heute aber nur einen Anteil der notwendigen Minderungsmengen an NH_3 ausmacht und somit die Minderungsziele noch nicht erreicht werden. Da die Einbindung von Minderungsmaßnahmen noch nicht generell ein Gegenstand der Guten fachlichen Praxis darstellt, ist die Implementierung auf Betriebsebene erschwert (AID 2003). Die Anwendung von Minderungsmaßnahmen kann zum so genannten „Pollution swapping“ führen. Pollution swapping meint, dass die Minderung von Ammoniak bei einem Verfahren zur verstärkten Bildung von Lachgas (N_2O) oder einer anderen Stickstofffraktion führen kann, die um ein Vielfaches umwelt- beziehungsweise klimarelevanter ist. Dieser Aspekt erfordert hohe Aufmerksamkeit bei der Untersuchung von Minderungsverfahren (MONTENY et al. 2004; AMON und FRÖHLICH 2006).

Zur Verbesserung der Gesamtumweltverträglichkeit sollte deshalb die gesamte Verfahrenskette vom Stall bis zur Ausbringung berücksichtigt werden (MONTENY et al. 2004; AMON und FRÖHLICH 2006).

In Haltungs- und Entmistungssystemen entstehen Ammoniakemissionen auf Stalloberflächen nach BRAAM und SWIERSTRA (1999) durch den enzymatischen Harnstoffspaltungsprozess (Urease) und beinhaltet die drei aufeinander folgenden Schritte der Bildung, Freisetzung und der Emission von Ammoniak. Fokussiert auf diesem Basisprinzip können unter anderem zwei Wirk- beziehungsweise Einflussmechanismen aufgezeigt werden. Einerseits wird die absolute Harnstoffmenge nach der Ausscheidung auf der Oberfläche durch die Oberflächenstruktur, die Porosität des Bodenmaterials sowie der Ausgestaltung des Stallbodens und damit die Menge des zurückbleibenden Urins beeinflusst. Andererseits wird die Höhe der einsetzenden Harnstoffspaltung durch die Größe der Kontaktfläche zwischen Urin und dem Enzym Urease pro Flächeneinheit bedingt. Die Größe der Kontaktfläche hängt wiederum von der Oberflächenrauheit und damit auch von dem verwendeten Bodenmaterial ab. Des Weiteren beeinflusst die Ausgestaltung von Stallböden, wie zum Beispiel die

Neigung, die Abführungsgeschwindigkeit des Urins in den Flüssigmistkanal und damit den Abfluss von der emissionsaktivsten Oberfläche. Die Neigung des Stallbodens führt aber auch zu einer Vergrößerung der mit Urin benetzten Bodenoberfläche. Die Geschwindigkeit und das Ausmaß der enzymatischen Harnstoffspaltung werden im Wesentlichen von der Höhe der Harnstoffkonzentration und der temperaturabhängigen Ureaseaktivität auf Stallbelägen positiv beeinflusst (MONTENY 2000; HARTUNG 2001b).

Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung einer Prinziplösung zur Senkung von Ammoniakemissionen aus Nutztierställen mit Hilfe von Ureaseinhibitoren. Durch die Applikation neuartiger Inhibitoren auf Stallböden sollte über eine Minderung der Harnstoffhydrolyse eine maximale NH_3 -Emissionsminderung aus Nutztierställen unter besonderer Berücksichtigung der Rinderhaltung erreicht werden. Damit würden Aspekte des Umweltschutzes und Tiergerechtheit von Haltungssystemen positiv beeinflusst. Es ergaben sich dadurch folgende Teilziele:

- Entwicklung und Aufbau einer Labormessmethode (Windtunnel-Wasserbad-Messsystem) und Ableitung eines Versuchsplanes, um stallähnliche Situationen (NH_3 -Freisetzung) reproduzierbar simulieren und die grundsätzlichen Wirkzusammenhänge von Ureaseinhibitoren auf die Harnstoffhydrolyse und damit die NH_3 -Freisetzung erfassen zu können;
- Entwicklung eines Versuchsansatzes und Untersuchung der Wirkung von Ureaseinhibitoren auf die Harnstoffhydrolyse und damit auf die NH_3 -Freisetzung in einem freibelüfteten Liegeboxenlaufstall und ansatzweise in einem Schweinemaststall;
- Ableitung und Evaluierung eines grundsätzlichen Maßnahmenkataloges zur Anwendung von Ureaseinhibitoren in der Praxis in Kombination mit einer grundsätzlichen betriebswirtschaftlichen Kostenabschätzung des neuartigen Minderungsansatzes.

2 Kenntnisstand

2.1 Landwirtschaftliche Ammoniakemissionen

Zur Verringerung der Emissionen hat die Europäische Kommission im Jahr 2001 die so genannte NEC-Richtlinie (National Emission Ceilings RL 2001/81/EG) (EU 2001), die sich derzeit in Überarbeitung befindet (STROGIES 2007), verabschiedet. Mit dieser Richtlinie sind nationale Obergrenzen (Höchstmengen) für Emissionen bestimmter Luftschadstoffe festgelegt, die bis zum Jahr 2010, auch in der Bundesrepublik Deutschland, obligatorisch zu erreichen sind (UN/ECE 1979; UN 1992; UN/ECE 1999; EU 2001). Die deutschen Ammoniakemissionen, an denen die Landwirtschaft mit circa 95 % und die Tierhaltung mit circa 86 % (79 % nach GRIMM 2006) beteiligt ist, sind demnach auf 550 kt a^{-1} zu begrenzen, was bezogen auf das Referenzjahr 1990 einer Minderung um 28 % entspricht. Referenzprognosen gehen jedoch bislang davon aus, dass die NH_3 -Emissionen insgesamt im Jahre 2010 auf 610 kt a^{-1} ansteigen werden und sich damit eine Differenz von 60 kt a^{-1} für das Jahr 2010 ergeben würde (UBA 2001; DÖHLER et al. 2002; GRIMM 2006).

Deutschland hat nach DÄMMGEN et al. (2006) jährlich wenigstens zwei Berichte über die landwirtschaftlichen Emissionsinventare vorzulegen. Die Berechnung der Inventare wird aktuell über das Stoffflussverfahren durchgeführt (DÄMMGEN et al. 2006, DÄMMGEN 2007a, DÄMMGEN 2007b). Danach belaufen sich die deutschen Ammoniakemissionen im nationalen Emissionsbericht 2007 für 2005 auf 590 kt a^{-1} (Tab. 1). Rinder und Schweine emittieren dabei mit ungefähr 440 kt a^{-1} den größten Anteil des Ammoniaks.

Tab. 1: Landwirtschaftliches Emissionsinventar 2007 für 2005 für Ammoniak (verändert nach DÄMMGEN et al. 2006; DÄMMGEN 2007a; DÄMMGEN 2007b)

Quelle Einheit	NH_3 kt a^{-1} (2005)
Emission aus gedüngten landwirtschaftlichen Flächen	81,6
Emission aus ungedüngten landwirtschaftlichen Flächen	14,0
Summe Emission aus der Haltung von landwirtschaftlichen Nutztieren, der Lagerung und Ausbringung von Wirtschaftsdüngern	494,1
Milchkühe	172,9
Andere Rinder	123,4
Schweine	142,5
Geflügel	41,7
Andere Tiere	13,6
Summe	590

Dabei wird Ammoniak in abnehmender Reihenfolge bei der Ausbringung (39 %), im Stall (37 %), bei der Lagerung (20 %) und bei der Weidehaltung (4 %) mengenmäßig freigesetzt (DÖHLER et al. 2002).

Im Bereich der Anlagen zum Halten oder zur Aufzucht von Nutztieren wird mit Hilfe von Emissionsfaktoren unter Berücksichtigung von Tierart, Nutzungsrichtung, Auf-

stallung und Wirtschaftsdüngerlagerung und den jeweiligen Tierplatzzahlen die unter ungünstigen Bedingungen zu erwartende Ammoniakemission einer Anlage je Jahr berechnet (TA LUFT 2002). Bei den NH_3 -Emissionsfaktoren für Rinder ist ersichtlich (Tab. 2), dass Minderungsmaßnahmen im Spannungsfeld von Umweltschutz und Tierschutz stehen. Für Milchvieh wurde ein Emissionsfaktor in Anbindeställen von $4,86 \text{ kg NH}_3 \text{ Tierplatz}^{-1} \text{ a}^{-1}$ vereinbart, während der Tiefstreustall mit $15,79 \text{ kg NH}_3 \text{ Tierplatz}^{-1} \text{ a}^{-1}$ bewertet wird.

Tab. 2: Ammoniakemissionsfaktoren für Halte- und Aufzuchtanlagen von Rindvieh (verändert nach TA LUFT 2002)

Tierart	NH_3 -Emissionsfaktor [$\text{kg Tierplatz}^{-1} \text{ a}^{-1}$]
Milchvieh, Anbindehaltung, Fest- oder Flüssigmistverfahren	4,86
Milchvieh, Liegeboxenlaufstall, Fest- oder Flüssigmistverfahren	14,57
Milchvieh, Laufstall, Tiefstreuverfahren	15,79
Milchvieh, Laufstall, Tretmistverfahren	15,79
Mastbullen, Jungvieh inkl. Aufzucht (0,5 bis 2 Jahre)	2,43 bis 3,64

2.1.1 Bildung, Freisetzung und Emission

Nach BRAAM und SWIERSTRA (1999) wird ein hoher Anteil an den Gesamtammoniakemissionen der Tierhaltung auf dem Stallboden in der Milchviehhaltung gebildet. Dies liegt zum einen an dem hohen Platzanspruch der Tiere, der großen Exkrementmenge die eine Kuh je Tag ausscheidet und zum anderen an der großen Menge Urin mit den darin enthaltenen hohen Harnstoffkonzentrationen. Ineffizienzen und Managementfehler bei Haltung und Fütterung der Tiere verschärfen zudem die Ammoniakbildung. OGINK und KROODSMA (1996) sowie BRAAM und SWIERSTRA (1999) führen aus, dass in deren Arbeiten circa 60 % bis 65 % der Gesamtemissionen vom perforierten Boden ausgingen und 35 % bis 40 % vom darunter befindlichen Flüssigmistlager. ARNINK et al. (2007) berichten von 50 % der Ammoniakemissionen entstünden im Flüssigmist und 50 % von frisch deponiertem Urin auf dem perforierten Stallboden.

Nach der Deposition von Harnstoff steigt die Ammoniakfreisetzung zunächst stark an und flacht nach der weitgehend abgeschlossenen Harnstoffspaltung im zeitlichen Verlauf wieder ab. Dabei ist die Ammoniakfreisetzung von der Temperatur, der Geschwindigkeit der überströmenden Luft und der deponierten Stickstoffmenge abhängig (Abb. 1). Weitere Faktoren werden Abbildung 2 aufgeführt.

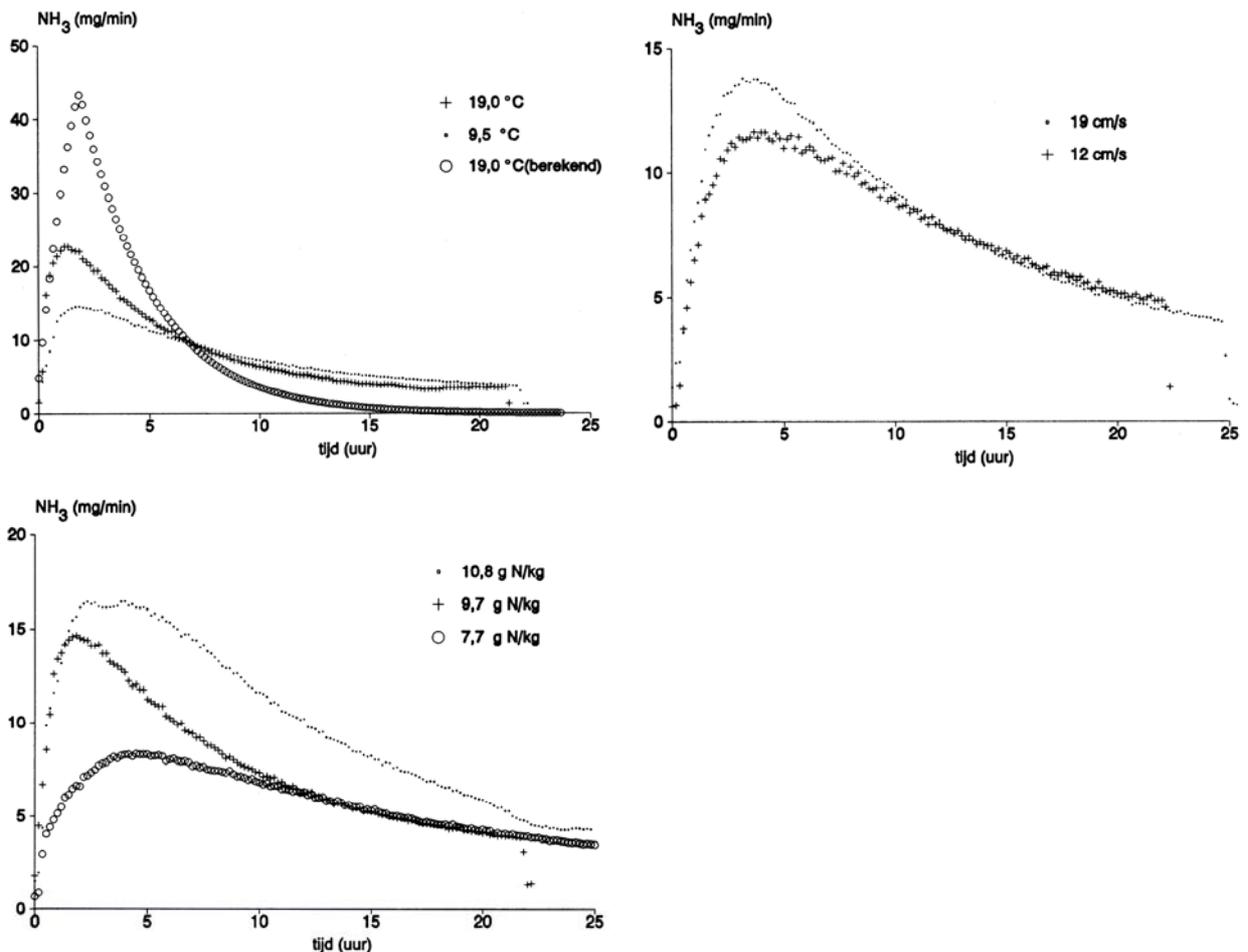


Abb. 1: Typische Ammoniakfreisetzungskurven in Abhängigkeit von der Zeit bei abgestuften Temperaturen (oben links), Luftgeschwindigkeiten (oben rechts) und Stickstoffaufgabemengen (unten links) (verändert nach ELZING et al. 1992a; ELZING et al. 1992b)

Der eigentliche Prozess des Stoffüberganges findet in der Grenzschicht zwischen dem auf der Oberfläche liegenden Substrat und der darüber strömenden Luft statt (HARTUNG 1995). Im Wesentlichen sind folgende Prozesse nach HARTUNG (1995) und MONTENY (2000) bei der Bildung von Ammoniak und der Freisetzung gasförmigen Ammoniaks von emittierenden (beschmutzten) Stallböden beteiligt:

- Enzymatische Harnstoffhydrolyse

Stoffgebundene Einflussfaktoren, wie

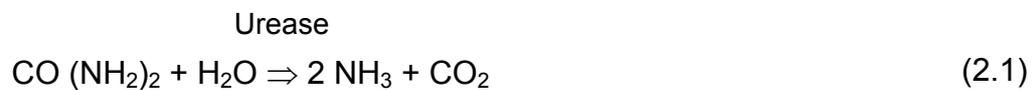
- Dissoziationsgleichgewicht zwischen Ammonium und gelöstem Ammoniak;
- Ammoniaknachlieferungspotential des Substrates;
- Beschaffenheit der emissionsaktiven Oberfläche.

Kontaktflächengebundene Einflussfaktoren, wie

- Partialdruckdifferenz;
- Luftströmung in- und an der Grenzschicht;
- Größe der emittierenden Kontaktfläche.

Enzymatische Harnstoffhydrolyse

Der im Urin der Tiere enthaltene Harnstoff wird beim Auftreffen auf den mit Kot beschmutzten Stallboden in der flüssigen Phase vom Enzym Urease zu NH_3 und CO_2 hydrolysiert (Gleichung 2.1), das durch die im Kot enthaltenen Mikroorganismen gebildet wird und ubiquitär auf dem Stallboden vorhanden ist.



Die Ammonifizierung beginnt sowohl bei Rindern als auch bei Schweinen ungefähr 20 Minuten bis 60 Minuten nachdem der Harnstoff ausgeschieden wurde und mit der Urease in Kontakt kommt und kann in Abhängigkeit der Umweltbedingungen bereits nach zwei Stunden fast vollständig abgeschlossen sein (ELZING und SWIERSTRA 1993; AARNINK 1997, ELZING und MONTENY 1997; MONTENY und ERISMAN 1998). MUCK und STEENHUIS (1981) berichten von einer vollständigen Harnstoffhydrolyse 24 Stunden nach Urindeposition sogar bei Temperaturen nahe dem Gefrierpunkt. Die Geschwindigkeit und Vollständigkeit des Harnstoffabbaues wird von der Höhe der Harnstoffkonzentration und der temperaturabhängigen Ureaseaktivität positiv beeinflusst.

Die Reaktionsgeschwindigkeit von Enzym-Substrat-Systemen folgt der so genannten Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur-Regel (RGT-Regel; van't Hoff'sche Regel). Sie besagt, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor zwei bis drei erhöht, wenn die Temperatur um zehn Kelvin (10°C) erhöht wird. Es handelt sich dabei aber um eine Annäherung, die überschlägig viele Phänomene in Biochemie, Physiologie und Ökologie abzuschätzen hilft. Je nach Enzym-Substrat-System kann der Erhöhungsfaktor statt zwei bis drei auch 1,5 oder vier betragen (KEIDEL 1973).

Da die Ureaseaktivität insgesamt sehr hoch ist, wird die Konzentration des Harnstoffes als der eigentliche limitierende Faktor für die NH_3 -Freisetzung angesehen (MONTENY 2000; HARTUNG 2001b).

Dissoziationsgleichgewicht zwischen NH_4^+ und gelöstem NH_3

Das bei der Ammonifizierung gebildete NH_3 ist in Wasser leicht löslich. In der flüssigen Phase herrscht ein Dissoziationsgleichgewicht zwischen Ammoniak und ionisier-

tem Ammonium (NH_4^+) (Gleichung 2.2). Der relative Anteil von Ammoniak am gesamten ammoniakalischen Stickstoff (TAN = entspricht der Summe von NH_3 und NH_4^+) ist dabei vom pH-Wert und der Temperatur abhängig. Ein Temperaturanstieg von fünf Kelvin ($5\text{ }^\circ\text{C}$) führt dabei zu einer Erhöhung des relativen Anteils von Ammoniak um etwa zehn Prozent (LOEHR 1977; MONTENY 2000).



Im sauren Bereich (pH 6,0) liegt dabei der gesamte Stickstoff dissoziiert in Form von nicht flüchtigem NH_4^+ vor. Ab pH-Werten die über sieben liegen, steigt der Anteil an NH_3 überproportional an und bei pH-Werten ab elf liegt der Stickstoff hauptsächlich in Form von flüchtigem NH_3 vor. Gleiche Anteile von NH_3 und NH_4^+ in einer wässrigen Lösung liegen je nach Temperatur bei pH-Werten zwischen 8,5 und 9,5 vor (LOEHR 1977). In Untersuchungen von MONTENY (2000) erhöhte sich der pH-Wert nach dem Absetzen des Urins auf dem Stallboden im Zeitraum von zehn Stunden im Durchschnitt um 1,03 pH Stufen. CANH et al. (1996) und AARNINK und ELZING (1997) ermittelten Ausgangs-pH-Werte von Mastschweineurin von sieben. Der pH-Wert stieg sehr stark nach der Urindeposition beziehungsweise der Harnstoffhydrolyse auf pH 8,5 nachdem 11 % des Harnstoffes hydrolysiert waren und weiter auf 9,1, als 95 % des Harnstoffes durch die Urease hydrolysiert worden sind. Die pH-Wert Zunahme wird auf die ansteigende Konzentration von NH_3 und CO_2 zurückgeführt, die wiederum begünstigend auf die NH_3 -Bildung wirkt.

Beschaffenheit der emissionsaktiven Oberfläche

Das Verhältnis von Volumen zur emissionsaktiven Oberfläche spielt eine wichtige Rolle bei der Beschreibung von Einflussfaktoren auf Emissionen und charakterisiert das Ammoniaknachlieferungspotenzial einer Emissionsquelle. Nach HARTUNG (1995) lassen sich Emissionsquellen wie folgt einteilen: flache Quellen (hauptsächlich mit Harn verunreinigte Oberflächen im Stall), flache Quellen fester und flüssiger Bestandteile (mit Harn und Kot verschmutzte Oberflächen im Stall) und dicke Quellen fester und flüssiger Bestandteile (mit Harn-Kotgemisch gefüllte Flüssigmistkanäle und -lager im Stall)

Wird Harnstoff auf neue Stallböden oder gereinigte Stallböden abgesetzt, kommt es zu keiner ausgeprägten Hydrolyse, da der Boden noch nicht mit Bakterien beimpft ist (HARTUNG 1995). Ist der Bodenbelag aber erst einmal mit Exkrement verschmutzt und je dicker dabei die Substratschicht ist, desto größer ist das Potenzial für die Nachlieferung des Ammoniaks bis an die Grenzschicht und desto kontinuierlicher läuft die Ammoniakfreisetzung ab. Bei flachen Quellen kann sich nur eine konstante Nachlieferung einstellen, wenn eine gleichmäßige Verschmutzung der Oberfläche vorliegt.

KROODSMA et al. (1993) verglichen die NH_3 -Freisetzung von emittierenden Oberflächen bei der Rinderhaltung in einem Lindvall-Kanal (Windkanal) bei definierten Randbedingungen. Dabei zeigte sich, dass die NH_3 -Freisetzung von einem verschmutzten planbefestigten Betonboden genauso hoch ist, wie die Summe der NH_3 -Freisetzung von einem Spaltenboden und dem darunter liegenden Flüssigmistkanal.

MISSELBROOK et al. (2004) untersuchten die NH_3 -Freisetzung und Minderungsstrategien bei planbefestigten Laufhöfen in der Rinder- und Schafhaltung, die in England eine bedeutende Quelle für NH_3 -Emissionen darstellen. Dabei waren das Abschieben und Säubern der Oberflächen oder die Verkleinerung der Laufflächen wirkungsvolle Maßnahmen. Inhibitoraufgabe zeigte keine eindeutigen Minderungsergebnisse.

Zunehmende Oberflächenrauheiten der Bodenmaterialien haben einen fördernden Einfluss auf die Ammoniakfreisetzung, da sich in größeren Poren ein Mikroklima ausbilden kann, das die ureasebildende Mikroflora positiv beeinflusst. Erst sehr glatte, jedoch dann nicht mehr trittsichere und damit nicht praxis- und tiergerechte Oberflächenüberzüge, erzielen geringere Ureaseaktivitäten (AARNINK 1997; BRAAM und SWIERSTRA 1999; MONTENY 2000).

Partialdruckdifferenz und Luftströmung an der Kontaktfläche

Der Stoffübergang von NH_3 der flüssigen Phase in die gasförmige Phase (Luft) unterliegt den Gesetzmäßigkeiten des konvektiven Stoffüberganges (Gleichung 2.3). Nach BRAAM und SWIERSTRA (1999) verläuft dabei folgender Harnstoffspaltungsprozess durch die drei aufeinander folgenden Schritte der Bildung, Freisetzung und der Emission: Harnstoff $\rightarrow \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3(\text{wässrig}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{gasförmig})$ (Innenluft) $\rightarrow \text{NH}_3(\text{gasförmig})$ (Außenluft). Entsprechend der Henry Konstante stellt sich ein Partialdruckgleichgewicht zwischen der NH_3 -Konzentration in der flüssigen Phase und der NH_3 -Konzentration in der gasförmigen Phase an der Phasengrenzschicht ein. Die Höhe der Ammoniakfreisetzung hängt dabei von der Konzentrationsdifferenz zwischen flüssiger und gasförmiger Phase ab, die wiederum von der Größe der Phasengrenzfläche, dem Stoffdurchgangskoeffizienten für Ammoniak, der Temperatur und der Geschwindigkeit der überströmenden Luft beeinflusst wird (HERR 1994; MONTENY 2000).

A, T, v

$$\text{NH}_3(\text{gasförmig, Grenzfläche}) \Rightarrow \text{NH}_3(\text{gasförmig, Luft}) \quad (2.3)$$

Die überströmende Luft (Luftgeschwindigkeit und Strömungsform (Turbulenz)) sorgt für ein ständiges Abführen des gasförmigen Ammoniaks über der Grenzschicht. Durch das damit verursachte Konzentrationsgefälle hält die NH_3 -Freisetzung an. Zwischen zunehmender Luftgeschwindigkeit und NH_3 -Freisetzung besteht ein nahe-

zu linearer Zusammenhang (HARTUNG 1995). Solange die NH_3 -Freisetzung von der Flüssigmistoberfläche bestimmt wird, führen höhere Luftgeschwindigkeiten über der Kontaktoberfläche zu erhöhter Freisetzung. Wird das freigesetzte Ammoniak hingegen über der emittierenden Oberfläche abgeführt, so bestimmt das Nachlieferungspotential aus dem Substrat über die Freisetzung (CHRISTIANSON et al. 1993; KECK 1997).

Des Weiteren hat die Evaporation von Flüssigkeitsmolekülen einen Einfluss auf die NH_3 -Freisetzung. Ist die emittierende Oberfläche vollständig oder nur teilweise abgetrocknet, wird der konvektive Stoffübergang unterbrochen und die NH_3 -Freisetzung setzt im Extremfall aus. Die Geschwindigkeit und Vollständigkeit der Evaporation einer Flüssigkeit wird vornehmlich durch das Wasserdampfsättigungsdefizit, den Flüssigkeitsdampfdruck, die Größe der Flüssigkeitsoberfläche und die Oberflächenspannung sowie durch die Expositionsdauer zur Luft beeinflusst. Folgende Einflussfaktoren sind daher von Bedeutung: Umgebungstemperatur, relative Luftfeuchte, Art der Flüssigkeit, Flüssigkeitstemperatur, Tropfenradius und Volumenstrom (FISCHER et al. 1997; HÄUSSERMANN 2006).

Die Entstehung, Freisetzung und Emission von Ammoniak im Stall besteht somit aus einer Vielzahl von Einflussfaktoren die in Wechselwirkung zueinander stehen (Abb. 2).

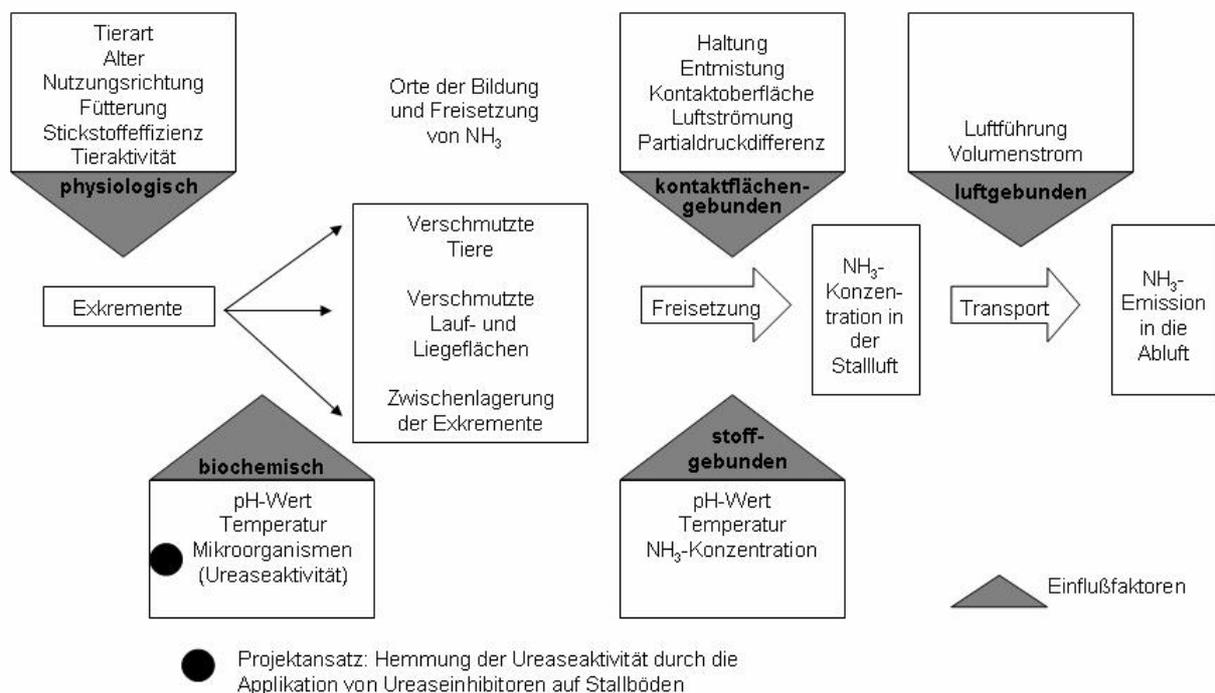


Abb. 2: Schema der Bildung, Freisetzung und Emission von Ammoniak im Stall (verändert nach KECK 1997)

Potentielle Minderungsmaßnahmen sind im Maßnahmenbündel zu betrachten da die einzelne Maßnahme nur jeweils einen Anteil zur Minderung beitragen kann.

2.1.2 Berechnung der Emission

Die Konzentration eines Stoffes in der Luft wird bei Gasen und Dämpfen als Verhältnis aus Gewichtseinheit pro Volumeneinheit in der Regel in parts per million [ppm] angegeben. Zur Berechnung der Emission muss die volumenbezogene Gaskonzentration [ppm] in die massenbezogene Konzentrationseinheit [mg m^{-3}] mittels eines Faktors unter Berücksichtigung des Luftdruckes (1013 hPa) und der Umgebungstemperatur (20 °C) umgerechnet werden. Für NH_3 gilt: $1 \text{ ppm NH}_3 = 0,7084 \text{ mg m}^{-3}$ (GALLMANN 2003). Nach Gleichung 2.4 ergibt sich aus dem Produkt von Ammoniakkonzentration c_{NH_3} und dem Abluftvolumenstrom \dot{V} der emittierte Massenstrom \dot{m} von Ammoniak (HARTUNG 1995; KECK 1997).

$$\text{Emission } E [\text{g h}^{-1}] = \text{NH}_3\text{-Konzentration } c [\text{g m}^{-3}] \cdot \text{Abluftvolumenstrom } \dot{V} [\text{m}^3 \text{h}^{-1}] \quad (2.4)$$

Bei der Messung von Emissionen sind nach HARTUNG (1995) drei Bedingungen zu erfüllen:

- Der Volumenstrom der Abluft muss repräsentativ und exakt erfasst werden;
- Repräsentative und exakte Ermittlung der Gaskonzentration in der Zu- und Abluft (Differenzmethode aus Hintergrundkonzentration und NH_3 -Bildung);
- Die Zuluft muss die gleiche Dichte haben wie die Abluft.

2.1.3 Konzentrationsbestimmung von Ammoniak und Ammonium

Zur Bestimmung von Gaskonzentrationen generell sowie Gaskonzentrationen in und aus landwirtschaftlichen Nutztierställen gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher Messverfahren, die alle zu deren Erfassung geeignet sind (Tab. 3).

Tab. 3: Messverfahren zur Bestimmung der Konzentrationen von NH₃, CO₂, CH₄, und N₂O in und aus Nutztierställen (verändert nach HARTUNG 2001a; GALLMANN 2003)

Messverfahren	Gase	Bemerkungen
NH ₃ -Konverter und NO _x -Analyse kontinuierlich	NH ₃	Gute Eignung, Standardverfahren in den Niederlanden
NDIR Nichtdispersive Infrarot-Spektroskopie kontinuierlich	NH ₃ CO ₂ CH ₄	Gute Eignung, Gefahr der Wasserdampf- und CO ₂ -Querempfindlichkeit zu beachten
	N ₂ O	Nachweisgrenze in der Regel nicht ausreichend
PAS-IR Photoakustische Infrarot-Spektroskopie kontinuierlich	NH ₃ CO ₂ CH ₄	Gute Eignung, Messung quasikontinuierlich (30 bis 300 s pro Messpunkt)
	N ₂ O	Nachweisgrenze zur Zeit noch nicht ausreichend; bei neuen PAS-Gerätegenerationen soll die Nachweisgrenze im ppb-Bereich liegen
FTIR Fouriertransformierte IR-Spektroskopie kontinuierlich	NH ₃	In der Regel höhere Messgenauigkeit und niedrigere Nachweisgrenze als NDIR- oder PAS-Verfahren
	CO ₂	Kein Praxiseinsatz, relativ zu teuer
	CH ₄	In der Regel höhere Messgenauigkeit und niedrigere Nachweisgrenze als NDIR- oder PAS-Verfahren
	N ₂ O	In der Regel höhere Messgenauigkeit und niedrigere Nachweisgrenze als NDIR- oder PAS-Verfahren
GC Gaschromatographie diskontinuierlich	N ₂ O	eingeschränkte Eignung, da nur Analyse von Einzelproben; Nachweisgrenze im ppb-Bereich

Eine umfangreiche Beschreibung der Messverfahren und -prinzipien geben beispielsweise BAUMBACH (1990), HARTUNG (1995), BROSE (2000), KTBL (2001b), NIEBAUM (2001) und RATHMER (2002). Grundsätzliche Anforderungen an die Messdurchführung und Messgeräte zur kontinuierlichen Bestimmung von Gaskonzentrationen sind bei GALLMANN (2003) aufgeführt.

Im Folgenden wird deshalb ausschließlich auf die Grundlagen der NDIR-Spektroskopie eingegangen, da diese Methode für die eigenen Untersuchungen die größte Bedeutung hatte.

Kontinuierliche Messung von Ammoniak

Bei kontinuierlichen Methoden werden dynamische Konzentrationsverläufe mittels optischer, chemoelektrischer oder photoakustischer Sensoren erfasst (REITZ 2000).

In der vorliegenden Arbeit basieren die NH_3 -Messungen im Labor auf einem direkten, kontinuierlichen Messverfahren in einer halboffenen dynamischen Kammer nach dem Messprinzip der Nichtdispersiven-Infrarot-Spektroskopie (NDIR). Dadurch ist es möglich die dynamischen Konzentrationsverläufe (zum Beispiel Konzentrationsspitzen, Konzentrationsverläufe ohne Ureaseinhibitor und mit Ureaseinhibitor, Abklingverhalten) bei unterschiedlichen Randbedingungen zu erfassen (vgl. Abb. 1).

Grundlegendes Prinzip der NDIR, aber auch der meisten anderen kontinuierlich arbeitenden Messgeräte, ist die Ausnutzung der Eigenschaften von Gasen, Strahlung im infraroten Spektralbereich zu absorbieren. Zugrunde liegt hier für das Lambert-Beer'sche-Gesetz, nach dem das logarithmische Verhältnis der Intensitäten eines Lichtstrahls vor $[I_0]$ und hinter $[I]$ einer Gasprobe proportional zur Konzentration $[c]$ des absorbierenden Gases und zur Länge der Messzelle $[d]$ ist (Gleichung 2.5) (BROSE 2000).

$$\log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad \text{mit } \varepsilon = \text{Extinktionskoeffizient (Stoffkonstante)} \quad (2.5)$$

Messgeräte nach dem Prinzip der Nichtdispersiven-Infrarot-Spektroskopie (NDIR) zeichnen sich durch einen relativ einfachen Geräteaufbau aus. Das breite Frequenzspektrum der Strahlungsquelle wird durch optische Filter auf einen kleinen Frequenzbereich mit hoher Absorption des zu untersuchenden Gases eingeschränkt. Andere Gase, insbesondere Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid, zeigen ebenfalls im durchlässigen Frequenzbereich des Filters eine Absorptionsfähigkeit, wodurch es zu Querempfindlichkeiten des Messgerätes kommen kann und die nachträglich rechnerisch kompensiert werden sollten. BROSE (2000) und MARTINEC (2001) ermittelten einen Querempfindlichkeitsfaktor gegenüber NH_3 bei Messungen in der Praxis in Höhe von 0,23 ppm.

Diskontinuierliche Messung von Ammonium

Diskontinuierliche Methoden oder Sammelmethode basieren auf der Absorption und Sammlung des Ammoniaks und Ammoniums (TAN) in Säurefallen (Denuder, Waschflaschen, Filter) mit anschließender laboranalytischer Konzentrationsbestimmung. Die Konzentrationsbestimmung wird nach der Ionenchromatographie oder aber nach dem Indophenolverfahren (DÄMMGEN 2001) mit einer selbst erstellten Eichreihe oder mit einem standardisierten Küvettentest durchgeführt. Bei dem Küvettentest liegen die erforderlichen Chemikalien in einem Reagenzglas (Küvette) bereits auf der Verfahrensgrundlage (DIN 38406 E5) vor. Mit dem Indophenolverfahren werden

Ammoniumionen bei einem pH-Wert von pH 12,6 mit Hypochlorit und Salicylonen unter katalytischer Wirkung von Nitroprussid-Natrium zu einem blauen Indophenolfarbstoff umgesetzt. Die Intensität der Färbung dient als Maß für die NH_4^+ -Konzentration [mg l^{-1}] und wird photospektrometrisch (Wellenlängenbereich 340 nm bis 600 nm) in einem Photometer ermittelt (GALLMANN 1997; WÖRNER et al. 1997; REITZ 2000; MOTZ 2003).

2.1.4 Volumenstrombestimmung

Über die genaue Erfassung des Volumenstromes in einem Messsystem wird die Präzision der Emissionsbestimmung maßgeblich beeinflusst. Dabei hängt die Wahl des Volumenstrommessverfahrens, die zu erwartende Genauigkeit und der durchzuführende Arbeitsaufwand von dem jeweilig vorliegenden Messsystem und die erforderliche Genauigkeit der Aussagen ab. Der Luftvolumenstrom wird als Produkt aus Luftgeschwindigkeit und entsprechender Querschnittsfläche berechnet (Gleichung 2.6).

$$\text{Volumenstrom } \dot{V} [\text{m}^3 \text{h}^{-1}] = \text{Luftgeschwindigkeit } v [\text{m s}^{-1}] \cdot \text{Querschnittsfläche } A [\text{m}^2] \quad (2.6)$$

Zur Ermittlung des Volumenstromes in geraden zylindrischen Rohrstrecken müssen konstante Durchmesser und festgelegte Mindestlängen eingebaut sein, in denen sich keine Hindernisse und Rohrabzweigungen befinden dürfen (DIN EN 12599 2000, DIN EN ISO 5167-1 2003). Für die indirekte Bestimmung (Messung der Luftgeschwindigkeit unter Berücksichtigung des Strömungsprofils und Multiplikation mit der Querschnittsfläche) eignen sich besonders gut Anemometer, die den gesamten Strömungsquerschnitt für eine genaue Volumenstrombestimmung abdecken. Wird der Strömungsquerschnitt nicht vollständig abgedeckt, kann die Volumenstrombestimmung über die Schleifenmethode mit einem Anemometer oder die Raster- oder Netzmessung mit Anemometer erfolgen. Zur direkten Bestimmung des Volumenstromes eignen sich Anemometer, die Differenzdruckmessung mit Normblenden oder eine Ein-Punkt-Messung bei bekanntem Strömungsprofil im Abluftquerschnitt (DIN 24163 1985; DIN EN 12599, 2000; BÜSCHER et al. 2001; HARTUNG 2001a; DIN EN ISO 5167-1 2003; GALLMANN 2003).

Die Bestimmung des Abluftvolumenstromes bei Stallanlagen mit freier Lüftung gestaltet sich aufgrund der Anordnung, Größe und Form der Zu- und Abluftflächen, durch die geringen Luftgeschwindigkeiten an den Öffnungen als auch durch Turbulenzen und Umkehrung der Zu- und Abluftströme sehr schwierig. Entweder kommen zur Volumenstrombestimmung Bilanzmethoden (zum Beispiel Stoffbilanz- oder Tracergasmethode) oder wie bei der Zwangslüftung ähnlich gestaltete Messventilatoren zur Anwendung (BROSE 2000; HARTUNG 2001a; GALLMANN 2003).

2.1.5 Methoden zur Quantifizierung von Ammoniakemissionen

Dynamische Kammer

In dynamischen Kammern befindet sich die Emissionsquelle unter kontrollierten Bedingungen in einem zwangsbelüfteten und ansonsten luftdichten Raum. Dabei wird ein erzwungener Luftstrom über die Zuluftöffnung angesaugt, strömt über eine emittierende Oberfläche und verlässt die Kammer über die Abluftöffnung (Flaschenhalsprinzip). Dadurch, dass das System ansonsten geschlossen ist, entspricht die angesaugte Luftmenge (Zuluft) der abgeführten Luftmenge (Abluft). Zur Ermittlung des freigesetzten Ammoniaks ist es notwendig, die Hintergrundkonzentration (Ammoniakkonzentration in der Zuluft) und die Ammoniakkonzentration in der Abluft zu messen und mittels der Differenzmethode die tatsächlich gebildete Ammoniakkonzentration zu ermitteln (Gleichung 2.7) (HARTUNG 1995; HARTUNG 2001a). Berg et al. (2001) bewerten die Möglichkeit der Messung von dynamisch ablaufenden Freisetzungprozessen von Gasen und die kontinuierliche Messung über einen längeren Zeitraum als positiv. Dem gegenüber stünde der höhere Messaufwand. Die Nachteile im Vergleich zur statischen Kammer würden geringer eingeschätzt.

$$\text{NH}_3\text{-Konzentration } C_{\text{NH}_3 \text{ gebildet}} = C_{\text{NH}_3 \text{ Abluft}} - C_{\text{NH}_3 \text{ Zuluft}} \quad (2.7)$$

Statische Kammer

Bei statischen Kammern wird eine definierte Messfläche mit einer geschlossenen Kammer von der Umgebung abgegrenzt. In diesem geschlossenen Raum reichert sich die durch die Harnstoffhydrolyse gebildete Indikatorsubstanz über die Dauer des Versuches an (REITZ 2000). Zur Bestimmung des Massenverlustes an Ammoniak wird mit Hilfe der Differenzmethode der Emissionsquelle vor $[t_0]$ und nach $[t_1]$ einem Versuch eine repräsentative Probe entnommen. Mit chemischen Laboranalysen wird der Ammoniakgehalt in den Proben analysiert, so dass über die Differenz $[\Delta t = t_1 - t_0]$ der Massenverlust an Ammoniak und damit der freigesetzten Menge für die Zeitdauer $[\Delta t]$ berechnet werden kann. Voraussetzung für die Anwendung dieser Methode aber ist, dass während der Versuchsdauer $[\Delta t]$ keine chemischen Umsetzungsprozesse in der Emissionsquelle stattfinden und es dadurch kumulativ zu einer Veränderung des Gehalts an Ammoniak kommt. Diese Methoden wurden bei der Flüssigmistausbringung zur Bestimmung der Ammoniakfreisetzung angewandt und von GRONAUER (1993) als relativ ungenau eingestuft (HARTUNG 1995; REITZ 2000). Berg et al. (2001) hingegen konstatieren als Vorteil dieser Methode den relativ einfachen Messaufbau, der aber mit einem größeren Arbeitsaufwand für die Probennahme in Verbindung stünde. Des Weiteren solle die Stichprobenanzahl aufgrund der relativ kleinen Messfläche ($< 1\text{m}^2$) und geringen Messdauer ($< 1\text{h}$) bei eigentlich dynamisch ablaufenden Prozessen entsprechend hoch sein um eine entsprechende

Repräsentativität zu erhalten. Eine Beeinflussung der Messmethode auf die ablaufenden Prozesse in der statischen Kammer sei nicht auszuschließen.

BRAAM und SWIERSTRA (1999) entwickelten in ihren Arbeiten ein Verfahren, mit dem auf emittierenden Flächen im frei belüfteten Kuhstall mit mobilen statischen Kammern (vgl. Kap. 3.2) über eine Versuchsdauer $[\Delta t]$ von 30 Minuten die Ammoniumbildung (Ureaseaktivität) gemessen werden kann. Durch Aufgabe einer definierten Menge Harnstofflösung mit definierter Konzentration in eine statische Kammer wird die Urindepotion einer Kuh auf den Stallboden simuliert. Durch die Ansäuerung der Proben $[t_0]$ und $[t_{30}]$ wird das Dissoziationsgleichgewicht (Gleichung 2.2) direkt nach der Probenentnahme in Richtung des nicht flüchtigen NH_4^+ verschoben (Säurefalle).

$$\text{Ureaseaktivität } c_{\text{NH}_4^+} [\Delta t] = c_{\text{NH}_4^+} [t_{30}] - c_{\text{NH}_4^+} [t_0] \quad (2.8)$$

Damit liegt in der angesäuerten Probe der Stickstoff beider Fraktionen TAN (NH_4^+ -N und NH_3 -N) in Form von Ammonium vor und kann im agrarkulturchemischen Labor auf photospektrometrischem Wege analysiert werden. Das über den Zeitraum von 30 Minuten gebildete Ammonium $[\Delta t]$ (Gleichung 2.8) wird dabei als so genannte Ureaseaktivität bezeichnet und dient als Maßstab zur Beschreibung des Harnstoffhydrolysepotentials an der jeweiligen Messposition des Stallbodens.

2.1.6 Minderung von Ammoniakemissionen im Nutztierstall

Zahlreiche Forschungsansätze der vergangenen Jahre befassten sich mit der Untersuchung von Minderungsmaßnahmen. Nach HÄUSSERMANN (2006) lassen sich Emissionsminderungsmaßnahmen in „Präventive Maßnahmen“ und „end of pipe“ Techniken einteilen. Präventive Maßnahmen greifen jeweils an den unterschiedlichen Positionen im Ammoniakbildungsprozess ein, während „end of pipe“-Techniken am Ende aller Entstehungs- und Freisetzungsprozesse das NH_3 aus der Abluft beseitigen. Eine Auflistung der zur Verfügung stehenden und untersuchten Präventivmaßnahmen und –ansätze im Bereich der Fütterungsstrategie, Flüssigmistbehandlung, Bodenausführung und Haltungssystem und die jeweiligen Minderungsbeiträge sind in Tabelle 4 aufgezeigt. Dabei wird ersichtlich, dass es sich bei den Reduktionspotentialen um Maximalreduktionen handelt, die aber eine kontinuierliche durchschnittliche leistbare Minderung nicht widerspiegeln. Dieser Aspekt ist aber bei der Bewertung von Minderungsmaßnahmen und deren Vergleich mit Alternativmaßnahmen von Wichtigkeit.

Tab. 4: Präventiv- und End-of-Pipe-Maßnahmen zur Minderung von Ammoniakemissionen (verändert nach MONTENY und ERISMAN 1998; MONTENY 2000)

Minderungsmaßnahme	Beteiligter Prozess	Einflussfaktor	Maximale Reduktion	Autoren
Fütterung und Haltung				
Fütterungsstrategie	Exkrementmenge und Zusammensetzung	Harnstoffkonzentration	39 %	SMITS et al. (1997)
Einstreumaterial	Nachlieferungspotential der Einstreu	Emittierende Flächen Physikalische Aufbereitung	30 %	MISSELBROOK et al. (2005)
Flüssigmistbehandlung				
Wasserspülung	Enzymatische Umwandlung	Harnstoffkonzentration	17 %	OGINK und KROODSMA (1996)
Formaldehydspülung	Enzymatische Umwandlung	Ureaseaktivität	50 %	OGINK und KROODSMA (1996)
Flüssigmistansäuerung	Dissoziation	pH-Wert	37 %	BLEIJENBERG et al. (1995)
			70 % 90 %	BERG et al. (2006) Berg et al. (1997)
			50-70 %	Schou et al. (2006)
Spülung der Spalten mit angesäuertem Flüssigmist	Dissoziation	pH-Wert	60 %	OGINK und KROODSMA (1996)
Kühlung	Enzymatische Umwandlung	Ureaseaktivität	40 %	SCHOU et al. (2006)
Trocknung	Enzymatische Umwandlung	Ureaseaktivität	60 %	SCHOU et al. (2006)
Bodenausführung				
V-förmig planbefestigt	Luftwechsel Freisetzung	Luftgeschwindigkeit	52 %	SWIERSTRA et al. (1995)
V-förmig planbefestigt	Luftwechsel Freisetzung	Luftgeschwindigkeit	35-46 %	SWIERSTRA et al. (2001)
Wasserspülung	Enzymatische Umwandlung	Harnstoffkonzentration	65 %	BRAAM et al. (1997a)
Formaldehydspülung	Enzymatische Umwandlung	Ureaseaktivität	80 %	BLEIJENBERG et al. (1995)
Abschieben und Hochdruckwasserspülung	Exkrementmenge	Harnstoffkonzentration	84-89 %	MISSELBROOK et al. (2004)
Abschieben	Exkrementmenge	Harnstoffkonzentration	-54-93 % 21 %	MISSELBROOK et al. (2004) Braam et al. (1997a)
Abschiebefrequenz	Exkrementmenge	Harnstoffkonzentration	5 %	BRAAM et al. (1997a)
Abschieben und kleinere Lauffläche	Exkrementmenge	Harnstoffkonzentration und Emittierende Fläche	25-48 %	MISSELBROOK et al. (2004)
Oberflächenrauheit	Oberflächengröße für enzymatische Entwicklung	Ureaseaktivität	Minderung nur bei sehr glatten Belägen erzielt	BRAAM und SWIERSTRA (1999)
Haltungssystem				
Verminderung Spaltenanteil	Freisetzung	Emittierende Flächen	10 %	METZ et al. (1995)
Anbindehaltung	Freisetzung	Emittierende Flächen	28 %	METZ et al. (1995)
Abluftreinigung	Biofilter Biowäscher	„end of pipe“	64 %	SCHOU et al. (2006)

Maßnahmen zur NH₃-Minderung lassen sich nach MONTENY (2000) an folgenden Punkten grundsätzlich beeinflussen:

- Reduzierung der Harnstoffkonzentration im Urin über die Rationsgestaltung;
- Verdünnung und Beseitigung des Urins vom Stallboden;
- Verringerung der Harnstoffhydrolyse auf Stallböden;
- Beeinflussung des pH-Wertes;

- Minderung des konvektiven Stoffüberganges zwischen Urin und Exkrement;
- Minderung der Luftrate zwischen Stall und Flüssigmistkanal.

Weitere Minderungsmaßnahmen im Bereich der Fütterung, der Flüssigmistbehandlung, baulichen und organisatorischen Maßnahmen beschreiben KECK et al. (2006).

Wichtiger Gesichtspunkt für einen generellen- und breiten Einsatz einer NH_3 -Minderungsmaßnahme ist ebenfalls die betriebswirtschaftliche Vorzüglichkeit. Um durch einen Einsatz der Maßnahme Skaleneffekte bei den Minderungsmengen zu erzielen, müssen Minderungskosten je Stallplatz oder pro Güllemenge ermittelt werden um innerhalb einer Tierart und Produktionsrichtung Kostenvergleiche vornehmen zu können. Um betriebsübergreifende Kalkulationen und Szenarien zu Minderungsmaßnahmen bewerten zu können dienen die kalkulierten Kosten pro kg NH_3 -Emissionsminderung als Kenngröße (EURICH-MENDEN et al. 2001).

Nach folgender Berechnungsgrundlage lassen sich die Minderungskosten in Euro pro kg NH_3 berechnen (Gleichung 2.9):

$$\begin{array}{l} \text{Minderungskosten} \\ \text{(Euro kg}^{-1} \text{ NH}_3\text{)} \end{array} = \frac{\text{Kosten der Maßnahme (Euro Tierplatz}^{-1} \text{ Jahr)}}{\text{Emissionsminderung (kg NH}_3 \text{ Tierplatz}^{-1} \text{ Jahr)}} \quad (2.9)$$

(EURICH-MENDEN et al. 2001)

2.2 Urease

Das Ureaseenzym löst die Harnstoffhydrolyse und damit die Bildung von Ammoniak aus und nimmt damit im gesamten Ammoniakemissionsprozess eine zentrale Funktion ein. Urease ist in der Natur weit verbreitet und gilt als ubiquitär. Sie kann sowohl von Pflanzen als auch von Mikroorganismen gebildet werden. Je nach Herstellerorganismus unterscheiden sich Ureasen in ihrem Aufbau und in ihrer Größe. Wird also vom Enzym Urease gesprochen, so sind verschiedene Enzyme und deren Isoenzyme gemeint, deren Gemeinsamkeit die Fähigkeit ist, Harnstoff zu spalten. Dabei bleibt der Mechanismus der Harnstoffhydrolyse immer der gleiche (vgl. Gleichung 2.1), jedoch unterscheiden sich diese so genannten Isoenzyme im strukturellen Aufbau (AMTUL et al. 2002).

2.2.1 Aktives Zentrum von Urease

Das Enzym Urease, oder Urea Amidohydrolase (EC 3.5.1.5.), kann von allen Pflanzen und in vielen Mikroorganismen der ureasepositiven Mikroflora, Algen und Pilzen gebildet werden. Je nach Produzent gibt es verschiedene Isoenzyme. Jedes Urease Isoenzym besteht aus einer oder mehreren Kopien verschiedener Untereinheiten

(Tab. 5). In jeder Kopie dieser Untereinheiten gibt es ein aktives Zentrum, an dem die Harnstoffspaltung stattfindet. Ein Ureasemolekül besitzt daher meist mehr als ein aktives Zentrum. Das aktive Zentrum der Urease ist hochspezifisch und bindet nur solche Moleküle, die eine harnstoffanaloge Amidstruktur besitzen und damit an den Rezeptor des Enzyms passen. Die Rezeptorstruktur des aktiven Zentrums wird von Aminosäureresten und von zwei Nickel-Ionen gebildet. Urease ist ein Metallenzym, das bedeutet, dass das Apoenzym als Cofaktor eine prosthetische Gruppe, hier zwei Nickel-Ionen benötigt, um in den aktiven Zustand zu gelangen und Substrate binden zu können (HAUSINGER und KARPLUS 2001).

Tab. 5: Aufbau unterschiedlicher Ureasen

Urease von	Kopie [n]	Untereinheiten [n]	Aktive Zentren [n]	Nickel-Ionen [n]
<i>Helicobacter pylori</i>	6	2	6	12
<i>Klebsiella aerogenes</i> (<i>Enterobacter</i>)	3	3	3	6
<i>Bacillus pasteurii</i> (Bodenbakterium mit sehr hoher Ureaseaktivität)	3	3	3	6

Das aktive Zentrum von Urease stellt einen Rezeptor dar. An diesen Rezeptor binden so genannte Liganden (lat. *ligare* = *binden*), die Substrate (Harnstoff), Inhibitoren oder sogar instabile Zwischenprodukte sein können. Das aktive Zentrum beinhaltet zwei paramagnetische Nickel-Ionen, die pseudooctaedrisch angeordnet sind. Beide Nickel-Ionen werden von einem Lysin-Carbamat überbrückt. Die Anwesenheit dieses carbamylierten Lysins sei nach MUSIANI et al. (2001) ungewöhnlich und es wurde herausgefunden, dass Kohlendioxid benötigt wird um Nickel-Ionen an das Apoenzym zu binden. Das erste Nickel-Ion bindet außerdem an zwei Histidinreste (Histidin ist eine proteinogene Aminosäure und zählt zu den basischen und aromatischen Aminosäuren) und an Wasser. Die Liganden des zweiten Nickel-Ion sind zwei Histidinreste, ein Asparaginrest und Wasser. Zusätzlich werden die beiden Nickel-Ionen von einem Hydrat-Ion überbrückt. Das aktive Zentrum sitzt am Boden eines Proteintunnels in der so genannten α Untereinheit. Dieser Tunnel ist durch die Anwesenheit einer flexiblen Proteinschleife, die eine negativ elektrostatische Oberfläche hat, charakterisiert (MUSIANI et al. 2001). Diese flexible Proteinschleife variiert ihre Stellung je nach Aktivitätszustand des Enzyms (KARPLUS et al. 1997; BENINI et al. 1999; PEARSON et al. 2000; AMTUL et al. 2002). Zwei Histidinreste (His 219 und His 320) haben eine Schlüsselrolle in der Katalysereaktion. His 219 spielt eine wichtige Rolle in der Substratbindung. His 320, die auf der flexiblen Proteinschleife sitzt, dient als ureasegebundene Base. Durch die flexible Anbringung der Proteinschleife ist es möglich, sobald ein Substrat an das aktive Zentrum bindet, His 320 an seinen Wirkungsort zu bringen, während es, solange es noch kein Substrat bindet, weggeklappt wird (KARPLUS et al. 1997; MUSIANI et al. 2001).

2.2.2 Ureasepositive Mikroflora im Verdauungstrakt

Eine Übersicht der Mikroflora in Stoffwechselendprodukten von Mensch, Schwein und Pferd zeigt Bakteriengruppen, die Urease bilden (Tab. 6). Deutlich werden dabei die Vielzahl der beteiligten Mikroorganismengruppen und die hohe quantitative Variabilität ihres Vorkommens.

Tab. 6: Mikroflora in Stoffwechselendprodukten von Mensch, Schwein und Pferd, die Urease bilden (verändert nach BARNES 1986; HILL 1986; HILL and COOK 1986; SONNENBORN und GREINWALD 1991)

Mikrobielle Gruppe	Mensch [log ₁₀]	Schwein [log ₁₀]	Pferd [log ₁₀]	Ureasepositive Gattungen **
<i>Bacteroidaceae</i>	3 - 7	10,3 ± 0,8	7,2 ± 1,6	+
<i>Eubacteria</i>	9 - 12	9,2 ± 1,0	7,7 ± 0,3	+
<i>Bifidobacteria</i>	8 - 11	9,0 ± 0,5	8,5 ± 0,8	+
<i>Lactobacilli</i>	6 - 10	9,9 ± 0,4	7,7 ± 0,5	+
<i>Clostridia</i>	6 - 11	6,9 ± 1,0	7,5 ± 0,4	+
<i>Enterobacteriaceae</i>	Ja	8,1 ± 0,1	5,5 ± 1,0	+
<i>Cornynebacteria</i>	Ja	6,5 ± 0,5	3,9 ± 0,4	(+)
<i>Bacilli</i>	Ja	6,4 ± 0,9	6,1 ± 1,0	+
Hefen	4 - 6	4,2 ± 0,1	2,8 ± 0,2	+
Gesamtzellzahl	10 - 12 ⁺	10,8 ± 0,4 *	9,0 ± 0,4 *	

* Standardabweichung von Zellzahl log₁₀ (verändert nach BARNES 1986)
 +: Koloniebildende Einheiten (vermehrungsfähige Keime) pro g Kot (verändert nach SONNENBORN und GREINWALD 1991)
 Ja: Anwesend aber keine genaue Anzahl bekannt (HILL 1986)
 ** die Mehrzahl der Gattungen sind ureasepositiv (HILL and COOK 1986)

Die Mikroflora des Gastrointestinaltraktes von Rindern ist durch eine hohe Keimzahl im Vormagensystem und damit einer hohen Ureaseaktivität charakterisiert. Dort findet eine effektive Kohlenhydratverdauung statt. Im Pansen von Rindern können hohe Ureaseaktivitäten nachgewiesen werden. Die für die Pansenflora charakteristischen Bakterien sind im Darm jedoch nicht vertreten und haben deshalb keine wesentliche Bedeutung für die mikrobielle Zusammensetzung von Kot. Im Caecum (Blinddarm) von Rindern herrschen gramnegative Kokken vor, es sind aber auch grampositive und -variable Kokken, gramnegative und -variable Stäbchen und eine geringe Anzahl an gramnegativen Sporenbildnern vorhanden (GIESECKE und HENDERICKX 1973).

HRUBANT et al. (1972) nutzten verschiedene Zellkultivierungstechniken um 553 verschiedene *Enterobakterien*-Kulturen aus Rinderkot anzuzüchten. Sie berichten, dass die Keimzahlen in Rinderkot, je nach Agar zwischen $1.1 \cdot 10^8$ und $3.6 \cdot 10^8$ Zellen pro g Trockengewicht Kot liegen. Bezogen auf die Gesamtzellzahlen in Rinderkot

sind, abhängig vom Agar, zwischen 50 % und 90 % der Bakterien der Familie der *Enterobacteriaceae* zuzuordnen. Über 90 % der *Enterobacteriaceae* sind *Escherichia coli*s. In geringeren Mengen wurden *Citrobakter*-, *Enterobakter*-, *Proteus*-, *Providencia*-, *Arizona*- und *Klebsiella*-Spezies gefunden. Außerdem wurde eine *Salmonellen*-Spezies isoliert. In einem weiteren Versuch isolierte HRUBANT (1973) aerobe *Coryneform* Spezies. Zahlenmäßig waren sie den *Enterobakterien* überlegen, jedoch waren nur fünf von 52 isolierten Spezies ureasepositiv. Sie sind in Rinderexkrementen ubiquitär, jedoch sind sie nicht wesentlich an dessen mikrobiellen Abbau beteiligt.

2.2.3 Syntheseort in der Bakterienzelle und Enzymkinetik

Das Enzym Urease wird mittels Proteinbiosynthese in den Ribosomen gebildet, die sich im Cytoplasma der Bakterienzelle befinden. Das aktive Enzym (energiegeladen) befindet sich bei fast allen der ureolytischen Bakterien im Cytoplasma. *Helicobacter pylori* ist eine Ausnahme. Auch hier wird Urease im Cytoplasma synthetisiert, danach wird sie aber mit der Zellwand verbunden, so dass sie extrazellulär wirken kann. Der Transport von Harnstoff durch die Zellwand, sowie der Abtransport von Abbauprodukten kann bei im Cytoplasma lokalisierten Ureasen eine zentrale Bedeutung für die Höhe der Ureaseaktivität haben. Harnstoff kann also entweder außerhalb der Zelle oder innerhalb der Zelle von der Urease hydrolysiert werden. Die dafür benötigten Transportmechanismen sind steuerbar und oft von Umweltbedingungen abhängig (MOBLEY et al. 1995; MOBLEY 2001).

NACH MOBLEY und HAUSINGER (1989) gibt es unterschiedliche Transportprozesse in Bakterienzellen, die im Zusammenhang mit der ureaseinduzierten Harnstoffhydrolyse stehen:

- Membrangebundene Proteine spielen eine indirekte Rolle beim Harnstoffabbau;
- Aktivierung einer protonenabhängigen ATP Synthase mit Hilfe eines pH-Gradienten;
- In einigen Bakterien arbeitet ein energieabhängiges Ammoniumtransportsystem;
- Für Nickel-Ionen gibt es energieabhängige Transportsysteme.

Die Quantität der Harnstoffspaltung intakter Zellen in ihrer natürlichen Umgebung ist abhängig von der Harnstoffkonzentration, der Harnstofftransportrate, der Ureasekonzentration und der Ammoniumtransportrate (MOBLEY und HAUSINGER 1989).

Damit hat die Enzymkinetik aufgrund ihrer Temperaturabhängigkeit eine wichtige Funktion.

Da sich die meisten Ureasen im Zellinneren befinden, werden zur Messung des kinetischen Verhaltens in der Regel Zelllysate verwendet, um Verfälschungen vorzubeugen, die durch den Transport von Harnstoff ins Zellinnere entstehen können. Kinetische Analysen zeigten, dass es zwei Arten von Ureasen gibt:

- Ureasen, die ihre maximale Ureaseaktivität (V_{\max}) bei neutralem pH-Wert erreichen (z. B. *Klebsiella aerogenes* Urease, *Proteus mirabilis* Urease) und
- Ureasen, die ihr pH-Optimum und V_{\max} im sauren Bereich haben (z. B. *Helicobacter pylori* Urease) (MOBLEY et al. 1995; HAUSINGER und KARPLUS 2001).

Am Beispiel von *Klebsiella aerogenes*, besitzt das Ureasemolekül drei aktive Zentren pro Enzym. Diese aktiven Zentren verhalten sich laut KARPLUS et al. (1997) in allen Studien unabhängig voneinander, nach dem Michaelis-Menten-Prinzip.

Die Michaelis-Menten-Konstante (K_M -Wert) zeigt den Wert für jene Harnstoffkonzentration an, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit der halbmaximalen Reaktionsgeschwindigkeit entspricht. Sie gibt auch die Affinität der Urease für das Substrat Harnstoff an. Der K_M -Wert der verschiedenen Ureasen rangiert normalerweise im niederen Millimolbereich und ist unabhängig vom pH-Wert. Im Gegensatz dazu ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Katalyse (k_{cat} oder k_{cat}/K_M -Wert) stark abhängig vom pH-Wert. Daraus folgen bestimmte pH-Profile für die verschiedenen Bakterien. Die Reaktionskurven der Bakterien haben in der Regel eine typische Glockenform (Normalverteilung). Außerdem setzen sie die Anwesenheit einer ureaseeigenen Base (pKa *Klebsiella aerogenes* Urease = 6.5) und einer ureaseeigenen Säure (pKa *Klebsiella aerogenes* Urease = 9), die in der Katalyse der Harnstoffhydrolyse Schlüsselrollen einnehmen, voraus.

Bei Bodenbakterien (zum Beispiel *Nitrosospira*) liegt der K_M -Wert für Harnstoff bei 0,61 Millimol (DITTBERNER 1996) (Tab. 7). Der K_M Wert der *Klebsiella aerogenes* Urease für Harnstoff liegt bei 2,5 Millimol (pH-Optimum 7,75) (TODD und HAUSINGER 1987). Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Urease von Ackerbohnen „Jack Beans“ und *Helicobacter pylori* liegen bei K_M Werten von 1,3 und 0,9. Dabei wird die bis zu etwa viermal höhere Reaktionsgeschwindigkeit der Urease der Darmbakterien der landwirtschaftlichen Nutztiere deutlich. In Zelllysaten wurde für Urease eine Optimumtemperatur von 43 °C gefunden (MOBLEY 2001).

ELZING et al. (1992a) ermittelten K_M -Werte von 2,0 für ein Urin-Exkrementgemisch von Rindern, die AARNINK (1997) in seinen Modellierungen für Ammoniakemissionen aus der Schweinhaltung ebenso ansetzte.

Tab. 7: Reaktionsgeschwindigkeit unterschiedlicher Ureasen

Urease von	K_M -Wert [mM]	Literatur
Bodenbakterien (z. B. <i>Nitrosospira</i>)	0,61	DITTBERNER (1996)
<i>Enterobacter</i> (zum Beispiel <i>Klebsiella aerogenes</i> Urease)	2,5	TODD und HAUSINGER (1987)
Ackerbohnen „Jack Beans“	1,3	WORTHINGTON BIOCHEM.COM (2004)
<i>Helicobacter pylori</i>	0,9	DUNN et al. (1990) und MOBLEY (2001)

mM = Millimol

2.2.4 Regulation der Ureasesynthese

Urease kann von unterschiedlichen Bakterienarten gebildet werden. Aufgrund verschiedener Lebensweisen und Ansprüche an ihre Umwelt haben die einzelnen Bakterienarten unterschiedliche Regulationsmechanismen für die Ureasesynthese entwickelt.

Die Ureasesynthese erfolgt dabei auf drei Regulationsarten:

- Konstitutive Ureasesynthese
- Repressive Ureasesynthese
- Induktive Ureasesynthese

Konstitutive Ureasesynthese

- Urease liegt konstitutiv im Cytoplasma vor, das bedeutet, Urease wird unabhängig von äußeren Einflüssen gebildet;
- Die Anlagen für Ureasesynthese sind im Genom verankert;
- Die Regulation der Ureasesynthese findet auf Transkriptionsebene statt, das heißt bei der Übertragung der DNA-Nukleotidabfolge auf die mRNA (MOBLEY et al. 1995; DITTBERNER 1996).

Repressive Ureasesynthese

Regulation der Ureaseproduktion über das so genannte Nitrogen-Regulatory-System (NRS) sowie über den Positiv-Regulator (Nac). Diese Regulatoren haben die Aufgabe, die Ureasesynthese anzuregen wenn nur wenig oder schlecht verfügbarer Stickstoff vorliegt. Ammoniak ist die bevorzugte Stickstoffquelle von enterischen Bakterien. Ist Stickstoff schlecht verfügbar, greifen die Bakterien auf alternative Stickstoffquellen zurück, die zu Ammoniak umgewandelt werden. Für den dazu nötigen Substratabbau sind Enzyme nötig, deren Aktivität streng über die Verfügbarkeit ihrer Substrate reguliert ist. Diese Regulation der Enzymaktivität wird auch als Nitrogen-Control bezeichnet. Glutamat Synthase und Glutamat Dehydrogenase sind solche stickstoffregulierten Enzyme (MERRICK und EDWARDS 1995). In Anwesenheit von ammoniak- oder stickstoffreichen Verbindungen, einschließlich Harnstoff, wird die Ureasesynthese folglich gehemmt. Unter stickstoffarmen Bedingungen wird die Synthese wieder angeregt (MOBLEY und HAUSINGER 1989).

Induktive Ureasesynthese

In einigen Bakterien aktiviert ein Vorhandensein des Substrats Harnstoff die Transkription (Transkriptionsregulator) und aktiviert damit die Ureasesynthese. In Abwesenheit von Harnstoff hingegen unterdrückt ein Transkriptionsrepressor die Transkription und damit die Ureasesynthese. Diese Regulation wird von der Temperatur des Mediums positiv beeinflusst (MOBLEY und HAUSINGER 1989; ISLAND und

MOBLEY 1995; MOBLEY et al. 1995; D`ORAZIO et al. 1996; COKER et al. 2000; POORE und MOBLEY 2003).

2.2.5 Umwelteinflüsse auf die Ureaseaktivität

Die biologische Aktivität von Mikroorganismen, die Ureasesynthese und die Ureaseaktivität sind drei verschiedene Themengebiete, die begrifflich zu trennen sind, aber eng aneinander liegen. Zum Teil haben diese drei Gebiete fließende Übergänge und oft werden sie in der gängigen Literatur gleichgesetzt. Umweltbedingungen, wie etwa der pH-Wert, die Wachstumsphase der Bakterien, die Temperatur oder die Ammoniak- beziehungsweise Ammoniumkonzentration spielen eine Rolle bei der Regulation der Ureasesynthese (MOBLEY und HAUSINGER 1989; VAN VLIET et al. 2001).

MOYO et al. (1989) haben Temperatureffekte auf die Ureaseaktivität in Boden gemessen. Dazu hielten sie die Umweltbedingungen in einem Laborversuch konstant (pH 8,2; nichtlimitierender Wassergehalt der Böden, Harnstoffkonzentration von 1000 mg N pro kg Boden) und erzeugten Temperaturen von 5 °C, 15 °C, 25 °C, 35 °C und 45 °C. Die Studie ergab, dass die Höhe der Harnstoffhydrolyse positiv mit der Temperatur korreliert war. Ein Temperaturanstieg von 5 °C auf 45 °C erzeugte einen signifikanten Anstieg der Ureaseaktivität mit der Temperatur. In Abbildung 3 sind relative Ureaseaktivitäten aus den Arbeiten von DITTBERNER (1996) mit *Nitrosospira* Urease und SAHRAWAT (1984) mit Urease eines Alfisols vergleichend dargestellt. Zu erkennen ist die starke Temperaturabhängigkeit sowohl der im zellfreien Extrakt induzierten Urease als auch der Bodenurease aus dem Alfisol. Bei einer Temperatur von etwa zehn Grad Celsius sinkt die Ureaseaktivität des Alfisols auf unter zehn Prozent, während die Laborurease noch circa 40 % Ureaseaktivität aufwies. Maximale Ureaseaktivitäten wurden bei Temperaturen bis etwa 60 °C bis 70 °C erzielt. Überstiegen hingegen die Temperaturen 60 °C bis 70 °C, fiel die Ureaseaktivität drastisch ab. Die Studien über ureasebildende Bodenbakterien aus unterschiedlichen Böden ergaben weiterhin, dass die Temperaturerhöhung auf bis zu 60 °C bis 70 °C und eine Erhöhung des Feuchtigkeitsgehalts des Bodens die Ureaseaktivität positiv beeinflussten. In manchen Untersuchungen hatte auch der pH-Wert einen signifikanten Einfluss auf die Ureaseaktivität. Ein stabiler pH-Wert um den Neutralbereich führte dann zu einer Steigerung der Ureaseaktivität (SAHRAWAT 1984; DITTBERNER 1996).

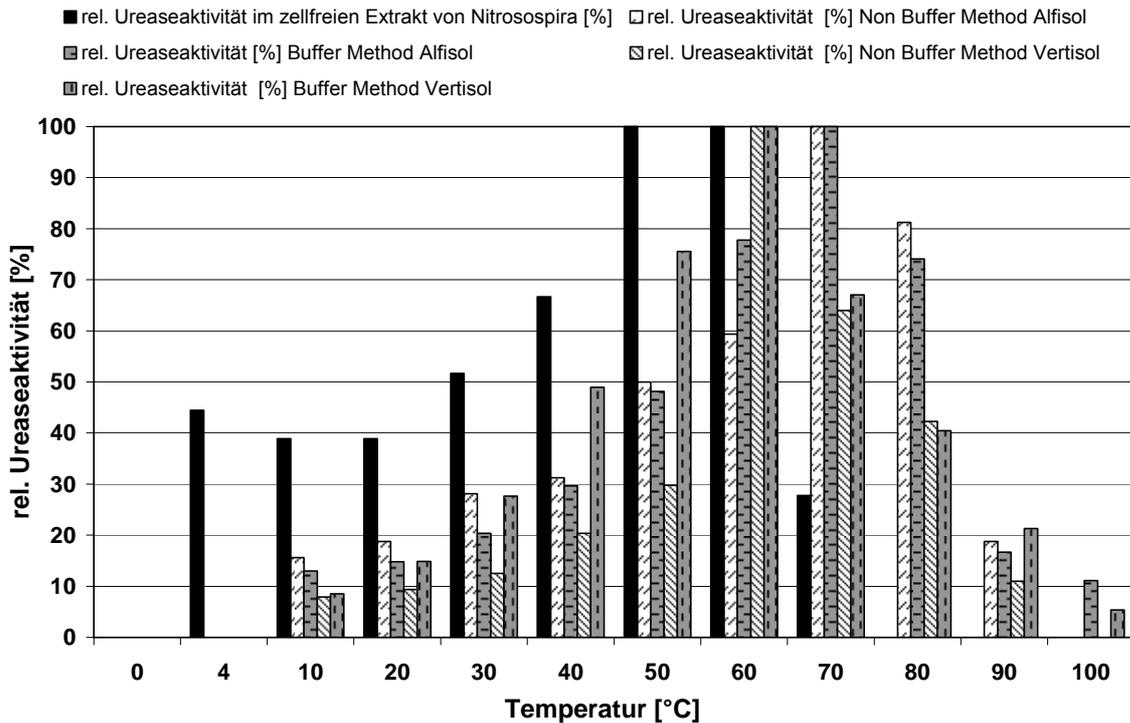


Abb. 3: Temperaturabhängige Ureaseaktivität in Bodensystemen (verändert nach SAHRAWAT 1984; DITTBERNER 1996)

BYRNES und FRENEY (1995) und PERTIT et al. (1976) berichten, dass die Ureaseaktivität in Böden hoch mit der biologischen Aktivität korreliert ist. Diese wiederum hängt von organischen Substraten, anderen Energieressourcen (zum Beispiel Sonnenlicht), Temperatur und Feuchtigkeit ab. Urease wird im Boden von Proteasen und organischen Mineralkomplexen gegen einen schnellen Abbau durch abiotische Bodenfraktionen geschützt. Somit war eine Vielzahl von Einflussfaktoren für die Aktivität der Urease verantwortlich (Tab. 8). Für den Bereich der Stallhaltung zeigt sich, dass die Urease sehr wärmestabil ist und die pH-Werte von Urin, Exkrementen und Bodenoberflächen dann optimal sind, wenn diese um pH 6 bis pH 8 liegen. Länger gelagerter Flüssigmist wirkt sich danach eher reduzierend auf die Ureaseaktivität in der Gülle aus. Je rauer und damit grobporiger und unebener eine Oberfläche ist, desto besser können sich ureasebildende Mikroorganismen an diesen Orten etablieren. Je schmutziger die Stallbodenoberfläche somit ist, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit auf eine hohe Ureaseaktivität und damit das Harnstoffspaltungspotential auf dem Stallboden.

Tab. 8: Einflussfaktoren auf die Ureaseaktivität

Einflussfaktoren	Ureaseaktivität	Quelle
Temperaturoptima	Bis 65 °C	MOYO et al. (1989) DITTBERNER (1996)
	70 °C bis 80 °C	ZANTUA und BREMNER (1977)
Feuchtigkeit (im Boden)	50 % bis 70 % WHC (water holding capacity)	SAHRAWAT (1984)
pH-Optimum	pH 6 bis pH 8	HASAN (2000) MOBLEY und HAUSINGER (1989)
Harnstoff-, NH ₃ -, NH ₄ ⁺ -Konzentration	Beeinflusst die Urease-synthese	MERRICK und EDWARDS (1995)
Alter der Gülle	Je frischer die Gülle desto höher die Ureaseaktivität	TODD und MING (2001)
Kationenaustausch Kapazität	Salzgehalte über 0,5 % NaCl reduzieren die Ureaseaktivität	SHI et al. (1994)
Organische Substanz	Je mehr organische Substanz, desto höher die Ureaseaktivität	PALMIERI (1970) PERTIT et al. (1976)
Oberflächenbeschaffenheit	Je rauer desto höher die Ureaseaktivität	BRAAM und SWIERSTRA (1999)

2.2.6 Ureaseaktivität auf Stallböden in der Praxis

Für die optimale Ausgestaltung von Stallbodenbelägen bei der landwirtschaftlichen Nutztierhaltung besteht eine zentrale Bedeutung zum einen darum (Kap. 2.1), dass ein hoher Anteil der umweltschädlichen NH₃-Emissionen der Tierhaltung insbesondere von Laufflächen ausgeht. Zum anderen wirkt sich ein optimal ausgestalteter Stallboden positiv auf das Wohlbefinden des Tieres und damit der Tiergerechtigkeit aus (EURICH-MENDEN et al. 2006).

Aus ethologischer Sicht werden von der Ausgestaltung der Bodenbeläge das Lauf-, Komfort-, Liege- und Stehverhalten, sowie des Brunstverhaltens und Ausscheidungsverhalten beeinflusst (BENZ 2002; WANDEL 2003). Nach PFADLER (1981) dienen Stallböden als Verbindungswege zwischen den einzelnen Funktionsbereichen und müssen den größten Anteil der tierischen Exkremente aufnehmen. Sie können planbefestigt oder perforiert zum Durchlassen von Kot und Harn ausgestaltet sein. Sie sollten eine hohe Selbstreinigung aufweisen. Klauentritt beziehungsweise mechanische Entmistungsgeräte führen zu einer möglichst schnellen Abführung der Verschmutzung von der Oberfläche. Unterstützend wirken sich Kotabrisskanten aus und Exposition (BENZ 2002). Sauberkeit auf den Oberflächen sorgt insgesamt für eine schnelle Abtrocknung und damit einer Abnahme der NH₃-Emissionen (AID 2003).

Als Bodenmaterialien kommen vornehmlich Betonböden, Gummiböden und Böden aus Gussasphalt zur Anwendung (WANDEL 2003). Perforierte Betonböden müssen den Anforderungen der DIN 18908 (1992) entsprechen beziehungsweise es dürfen nur solche Böden eingesetzt werden, die keine gesundheitlichen negativen Auswir-

kungen (zum Beispiel Rutschgefahr) auf das Tier haben. Für Laufböden aus Gummi gäbe es derzeit noch keine entsprechend verbindliche Norm (WANDEL 2007).

BRAAM und SWIERSTRA (1999) haben bei ihren Untersuchungen den Einfluss von unterschiedlichen Oberflächenbeschichtungen auf neuen Stallböden hinsichtlich der Entwicklung der Ureaseaktivität nach vorangegangener definierter Verschmutzung untersucht (Tab. 9). Dabei haben sie in ihrem Versuch die Materialdichte des Betons, die Oberflächenstruktur des Betons, Oberflächenbeschichtungen aus Epoxydharz und die Dauer der Aushärtung der neuen Bodenmaterialien variiert. Nach einer definierten Vorgehensweise sind diese Oberflächen dann mit Rinderexkrementen und synthetischer Harnstofflösung verschmutzt (vorkonditioniert) worden.

Tab. 9: Ureaseaktivitäten auf neuen Stallböden mit unterschiedlichen Oberflächenmaterialien nach vorhergegangener definierter Verschmutzung (verändert nach BRAAM und SWIERSTRA 1999)

Bodenmaterial	Ureaseaktivität [mg NH ₄ ⁺ -N l ⁻¹] \bar{x} (Min – Max)	Ureaseaktivität [mg NH ₄ ⁺ -N m ⁻² h ⁻¹] \bar{x} (Min – Max)
Betonboden mit 1 – 2 mm Überzug	2 (1 – 3)	40 (20 – 60)
Betonboden mit 1 – 2 mm Überzug und verschleißfestem Material	9 (1 – 27)	180 (20 – 540)
Beton mit 6 mm Epoxydbeschichtung	18 (1 – 27)	360 (20 – 540)
Betonboden ohne Überzug, glatte Formenseite	11 (6 – 17)	220 (120 – 340)
Betonboden ohne Überzug	76 (25 – 162)	1520 (500 – 3240)

Umrechnung von mg NH₄⁺-N l⁻¹ auf NH₄⁺-N m⁻²h⁻¹ durch Multiplikation mit dem Faktor 20, nach BRAAM und SWIERSTRA (1999) (vgl. angepasste Gleichung 3.1)

Die Hauptergebnisse werden im Folgenden nach BRAAM und SWIERSTRA (1999) aufgeführt:

- Bis zu Ureaseaktivitäten von 250 mg NH₄⁺-N m⁻² h⁻¹ besteht ein nahezu linearer Anstieg zwischen der Ureaseaktivität und der Ammoniakemission. Über 250 mg NH₄⁺-N m⁻² h⁻¹ geht die Ammoniakemissionskurve nach und nach in eine horizontale Kurve über, so dass ab Ureaseaktivitäten über 1000 mg NH₄⁺-N m⁻² h⁻¹ kein weiterer Anstieg der Ammoniakemission stattfindet;
- Vergleiche mit Modellkalkulationen zeigten, dass die Ureaseaktivität niedriger als etwa 1230 mg NH₄⁺-N m⁻² h⁻¹ sein müsste, um die Ammoniakfreisetzung zu reduzieren;
- Die Entwicklung der Ureaseaktivität ließ sich mit einem Modell als Funktion aus Oberflächenrauheit und Wassereindringtiefe an der Oberfläche nachweisen;
- Die Ureaseaktivität wies insgesamt eine sehr starke Variationsbreite auf;
- Es konnte kein signifikanter Unterschied zwischen der Ureaseaktivität von nicht beschichteten Oberflächen und beschichteten Oberflächen festgestellt werden;
- Erst auf sehr glatten nicht mehr praxistauglichen Oberflächen wurde eine Minderung der Ammoniakemissionen durch unterschiedliche Oberflächenbeschichtungen gemessen;

- Nur Reinigungsstrategien wie Abschieben und Inaktivierung der Ureaseaktivität würden zu einer Minderung der Ammoniakemission führen.

SWIERSTRA et al. (2001) entwickelten einen Stallboden aus Beton, bei dem über Urinabfuhrinnen und einem Schiebersystem die emissionsaktive Oberfläche kontinuierlich in definierten Abständen sauber geschoben wird. Über ein optimales Verhältnis von Oberflächenverkleinerung und tiergerechter Trittsicherheit werden bei diesem Stallboden Ammoniakemissionen minimiert (vgl. Tab. 4).

MONTENY (1997) untersuchte die Ureaseaktivität auf Betonboden in einem Liegeboxenlauf in den Niederlanden (Abb. 4). Die Ureaseaktivität wurde dabei an sechzehn Messstellen auf dem Laufboden vor den jeweiligen Liegeboxen mit der Standardmessmethode nach BRAAM und SWIERSTRA (1999) (Kap. 3.2) durchgeführt. Im Februar lag die Ureaseaktivität im Durchschnitt bei rund $1790 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, im Mai bei $2720 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ und im Oktober bei $2760 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Der Anstieg der Ureaseaktivität zwischen Februar und Mai könnte auf die Temperaturabhängigkeit der Enzymaktivität zurückzuführen sein. Im Vergleich zu den Untersuchungen von BRAAM und SWIERSTRA (1999) (Tab. 9) auf neuen Betonböden waren die Ureaseaktivitäten auf dem alten Betonboden im Liegeboxenlaufstall ungefähr 1,2 Mal bis 1,8 Mal höher.

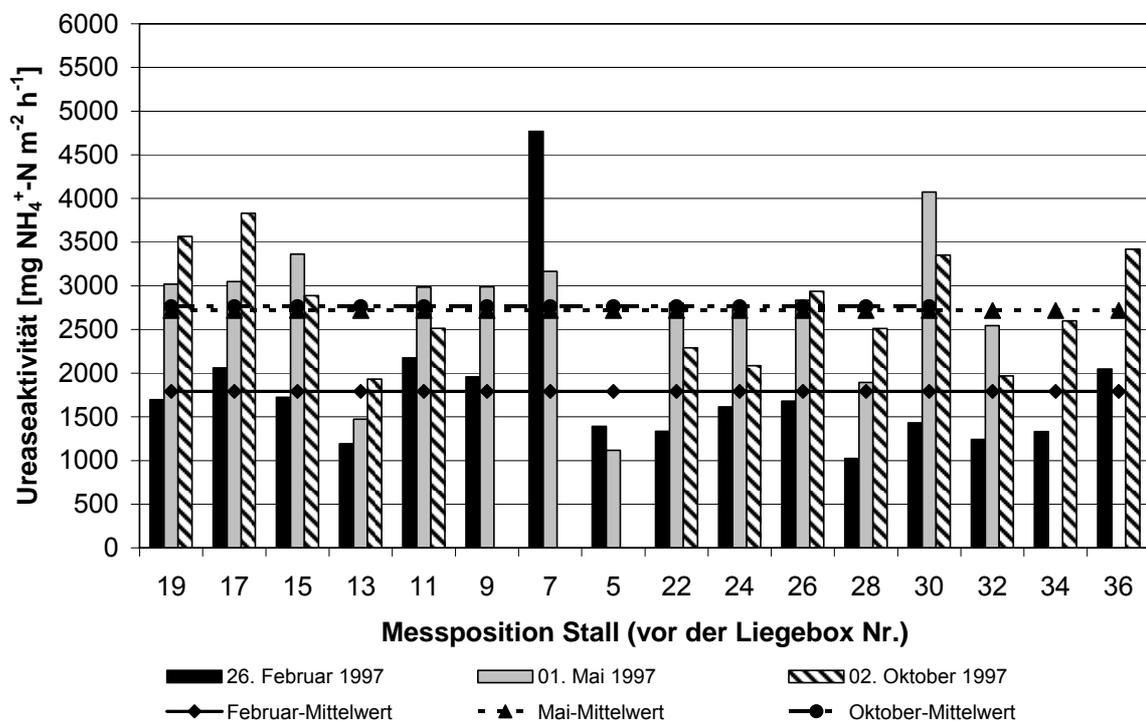


Abb. 4: Ureaseaktivitäten im Liegeboxenlaufstall mit Betonboden in den Niederlanden (Februar, Mai und Oktober 1997) (verändert nach MONTENY 1997)

2.2.7 Ausscheidungsverhalten von Rindern

Der Darm landwirtschaftlicher Nutztiere stellt den natürlichen Lebensraum einer vielfältigen Mikroflora dar. Über das Futter werden die Zusammensetzung und die Enzymaktivität der Darmmikroflora beeinflusst. Gasbildung und Säureproduktion dieser Bakterien fördern die Darmaktivität (KÖHLER et al. 2001).

ALAND et al. (2002) untersuchten das Ausscheidungsverhalten von Milchkühen in der Anbindehaltung. Sie verglichen ihre Ergebnisse mit der Studie von FULLER (1928) und fanden heraus, dass die produzierte Kotmenge nicht von der Milchmenge, dem Laktationsstadium, oder dem Fütterungsniveau der Kuh abhängig ist. In beiden Beobachtungen koteten die Tiere zwischen fünfzehnmal und sechzehnmal in 24 Stunden. Auch zeigte sich, dass in Ruhezeiten am wenigsten abgekotet wurde aber auch tierindividuelle Unterschiede in Kotmenge und Häufigkeit des Kotens bestehen.

Der Kotanfall steht nach BOGNER und GRAUVOGL (1984) in enger Beziehung zu den Parametern aufgenommene Futter- und Wassermenge, Gehalt an Zellulose im Futter, Lufttemperatur und Luftfeuchtigkeit und Individualität. Die Häufigkeit des Kotens liegt bei reichlichem Futterangebot bei etwa zehn bis fünfzehn Defäkationen pro Tag, die Kotmenge beträgt zwischen 30 kg pro Tag und 40 kg pro Tag (SAMBRAUS 1978). Der durchschnittliche Wasserbedarf pro Kuh je Kilogramm aufgenommener Trockenmasse Futter liegt bei vier Litern bis fünf Litern (JEROCH et al. 1999). Bei einer Trockenmassenaufnahme einer Hochleistungskuh von etwa 20 kg nach Kirchgeßner (1997) und JEROCH et al. (1999) würden damit zwischen 80 Liter und 100 Liter Wasser je Tag aufgenommen. Davon scheidet die Kuh 10 Liter bis 40 Liter Urin pro Tag wieder aus. In einem Liter Harn schwankt die Harnstoff-Stickstoff-Konzentration sehr stark und bewegt sich zwischen 2 g und 20 g (etwa 4 g bis 40 g Harnstoff). Eine Hochleistungskuh würde somit zwischen 40 g und 160 g Harnstoff in die Umwelt mit dem Urin je Tag ausscheiden. Kühe urinieren achtmal bis zwölfmal pro Tag mit bis zu jeweils vier Litern. Dabei wird jedes Mal eine Spaltenbodenfläche von etwa 0,8 m² mit Urin bedeckt, das dabei eine Schichtdicke von circa 0,6 mm einnimmt (MONTENY 2000).

VON SCHMETTOW und Funk (2006) beobachteten im Praxisbetrieb der Versuchsstation Hohenheim, dass die Kühe vor und nach dem Melken höher frequentiert urinieren und koten. Des Weiteren setzen die Tiere vermehrt dann Stoffwechselendprodukte ab, wenn sie nach einer Ruhephase in der Liegebox aufstehen oder sich daran anschließend zum Fressen, zur Wasseraufnahme oder zum Melken bewegen.

MONTENY (2005b) beobachtete beim Urinierverhalten von Kühen ebenfalls zyklische Ruhe- und Aktivitätsphasen von Milchkühen (Abb. 5). Damit einher ging auch die Anzahl der urinierenden Tiere im Stall im Rhythmus von zwei bis drei Stunden.

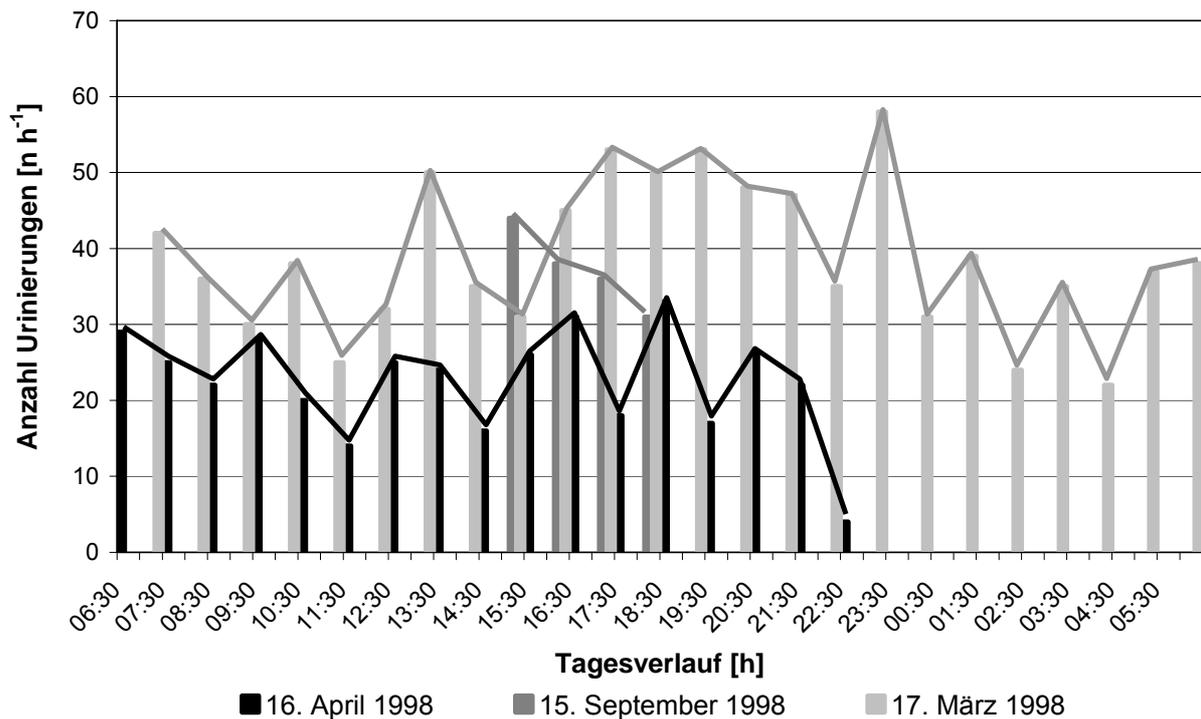


Abb. 5: Urinierverhalten von Milchkühen [$n \text{ h}^{-1}$] (März, April und September 1998) (verändert nach MONTENY 1998)

Die Aktivitätsperiodik von Kühen, einschließlich des Ausruhens im Liegen, wird unter Stallhaltungsbedingungen nicht durch den Hell-Dunkel-Rhythmus, sondern durch die Tagesrhythmik des Tierbetreuers gesteuert. Intensive Fress- und Wasseraufnahmephasen finden im Anschluss an die Melkzeiten statt. Insgesamt ruhen Kühe ungefähr zwölf Stunden am Tag in mehreren Perioden von 90 bis 100 Minuten Länge. Die Periodik ist abhängig von der Art beziehungsweise Aufbereitung des Futters, der Rangposition und der Liegequalität (vgl. BENZ 2002).

2.2.8 Harnstoffhydrolyseraten in tierischen Exkrementen

In der Arbeit von GLUNK (2004) wurde anhand von abgeleiteten Parametern zur Zusammensetzung der Mikroflora aus der Literatur, ein theoretisches Modell zur Berechnung der maximalen Spaltungsmenge von Harnstoff (Berechnung der Harnstoffhydrolyserate) in Exkrementen entwickelt. Ziel war es herauszufinden, ob mit einer definierten Menge Kot und der damit vorhandenen Ureasemenge, die Höhe der maximal spaltbaren Harnstoffmenge berechnet und das Niveau abgeschätzt werden kann. Tabelle A 1 zeigt die dem Modell zugrunde liegenden Annahmen. Die Angaben zur quantitativen Beurteilung der Mikroflora von tierischen Exkrementen sind aus der Literatur fast nicht möglich. Es ließen sich dazu nur vereinzelt Angaben finden.

Bei exemplarischer Berechnung der maximalen Spaltungsraten von Rinderexkrementen (Tab. 10) wird deutlich, dass die Anzahl ureolytischer Bakterien je nach Annahme um den Faktor 100 und die Ureasemenge je ureolytischer Bakterie um den Faktor 10 schwanken können.

Tab. 10: Berechnete maximale Spaltungsrate von Rinderexkrementen

Maximale Spaltungsrate von 4000 g TS Kot je Tag			
Ureasemenge in g pro 4000 g TS Kot			
Anzahl ureolytischer Bakterien in 1g TS Kot	Ureasemenge [g] pro ureolytischer Bakterie*		
	1 % [0,001ng]	5 % [0,005ng]	10 % [0,01ng]
	4,00E-09	2,00E-08	4,00E-08
1.000.000	0,004	0,020	0,040
10.000.000	0,040	0,200	0,400
25.000.000	0,100	0,500	1,000
50.000.000	0,200	1,000	2,000
100.000.000	0,400	2,000	4,000
max. spaltbare Menge an Harnstoff in g pro h			
Anzahl ureolytischer Bakterien in 1g TS Kot	Ureasemenge [g] pro ureolytischer Bakterie		
	1 % [0,001ng]	5 % [0,005ng]	10 % [0,01ng]
	1,00E-12	5,00E-12	1,00E-11
1.000.000	14,4	72,0	144,0
10.000.000	144,0	720,0	1440,0
25.000.000	360,0	1800,0	3600,0
50.000.000	720,0	3600,0	7200,0
100.000.000	1440,0	7200,0	14400,0
max. spaltbare Menge an NH₃ in g pro h			
Anzahl ureolytischer Bakterien in 1g TS Kot	Ureasemenge [g] pro ureolytischer Bakterie		
	1 % [0,001ng]	5 % [0,005ng]	10 % [0,01ng]
	1,00E-12	5,00E-12	1,00E-11
1.000.000	8,1	40,6	81,3
10.000.000	81,3	406,3	812,7
25.000.000	203,2	1015,8	2031,6
50.000.000	406,3	2031,6	4063,3
100.000.000	812,7	4063,3	8126,6

* jede ureolytische Bakterienzelle enthält ca. 0,1 ng Proteinanteil; davon sind ca. 5 % Urease = 0,005 ng

Bei der Kotmenge einer Kuh von etwa vier kg TS je Tag (Kap. 2.2.7) wird deutlich, dass bei nur mittleren Annahmen im Modell (Anzahl und Ureasemenge ureolytischer Bakterien), 3.600 g Harnstoff je Stunde theoretisch gespaltet werden könnten. Das bedeutet, dass die ausgeschiedene Menge Harnstoff einer Kuh je Tag (40 g bis 160 g Harnstoff je Tag) innerhalb von 40 Sekunden beziehungsweise 2,6 Minuten vollständig katalysiert werden kann. Dies korrespondiert mit MONTENY (2000) und HARTUNG (2001b), dass die Harnstoffkonzentration als der eigentliche limitierende Faktor angesehen wird.

2.3 Einsatz von Ureaseinhibitoren

Es gibt unterschiedliche Ansatzpunkte in den Prozess der Ammonifizierung einzugreifen, um den Harnstoffabbau zu verzögern beziehungsweise zu unterbinden. Neben technischen und fütterungstechnischen Maßnahmen, gibt es die Möglichkeit die Emissionsquelle (Flüssigmist, Festmist, Mineraldünger) mit verschiedenen chemischen Substanzen zu versetzen, um den Mechanismus der Ammonifizierung zu unterbrechen. Durch Zugabe von synthetischen Komponenten kann verhindert werden, dass sich Harnstoff in Wasser löst. Dies reduziert den Abbau durch Urease. Ein weiterer Ansatzpunkt ist der Einsatz von antibakteriell wirkenden Substanzen wie zum Beispiel Formaldehyd, das die gesamte Mikroflora und damit auch ureasebildende Mikroorganismen abtötet (vgl. Tab. 6). Formaldehyd ist aber aufgrund seiner kanzerogenen Wirkung für die praktische Anwendung untauglich. Als eine weitere Eingriffsmöglichkeit in den Prozess des Harnstoffabbaus eignet sich die Verwendung von Substanzen, die das Enzym Urease spezifisch hemmen. Seit den sechziger Jahren werden labor- und praxisbezogene Untersuchungen zur Bodenureaseaktivität durchgeführt. Das Ziel dieser Untersuchungen ist bis heute die Identifizierung und Verifizierung von anorganischen und organischen Substanzen, die Urease hemmen und in der landwirtschaftlichen Praxis anwendbar sind (KISS und SIMIHAIAN 2002).

Um den Anforderungen von Anwendern und Herstellern gerecht zu werden, müssen Ureaseinhibitoren nach KISS und SIMIHAIAN (2002), HUCKE (2007) und SCHUSTER (2007) bestimmte Anforderungen erfüllen:

- Der Inhibitor muss die Urease spezifisch hemmen;
- Der Enzym-Inhibitor-Komplex sollte in Abhängigkeit vom Anwendungsgebiet (Pflanzenbau oder Tierhaltung) seine Hemmwirkung über einen gewissen Zeitraum stabil halten;
- Ob die Inhibition dabei reversibel oder irreversibel ist, konnte noch nicht eindeutig geklärt werden;
- Der Inhibitor soll eine ausreichende Stabilität im Flüssigmistlager aufweisen;
- Wasserlöslichkeit und Öllöslichkeit sind wichtig für den Transport des Inhibitors zum Enzym. Für eine Lösung in wässrigem Medium sollte er hydrophil (wasserlöslich) sein. Um die Zellwand eines Bakteriums passieren zu können, um die Urease zu erreichen, sollte der Inhibitor einen hydrophoben (wasserunlöslich) Teil besitzen;
- Toxikologische, ökotoxikologische Unbedenklichkeit und biologische Abbaubarkeit;
- Die Möglichkeit der kostengünstigen Herstellung um den Inhibitor in der Praxisanwendung etablieren zu können.

2.3.1 Harnstoffhydrolyse und Inhibition

Die Harnstoffhydrolyse vollzieht sich am aktiven Zentrum der Urease (Abb. 6). KARPLUS et al. (1997), BENINI et al. (1999), MOBLEY (2001), PEARSON et al. (2000) und MUSIANI et al. (2001) vertreten verschiedene Arbeitshypothesen für den Harnstoff Hydrolysemechanismus. Die Modelle beruhen mit einer Ausnahme, auf Ergebnissen der Röntgenkristallstrukturanalyse. MUSIANI et al. (2001) haben mit Hilfe eines Computerprogramms ein neues Modell für das Andocken von Substraten entwickelt. Damit haben sie mögliche Hemmungsmechanismen verschiedener Inhibitoren errechnet. Das Computerprogramm wurde entwickelt, um neue Inhibitoren zu testen, die später als Medikamente zum Einsatz kommen.

Obwohl sich die chemischen Erklärungsansätze der einzelnen Modelle oft wesentlich unterscheiden, bleibt doch der vereinfachte Ablauf der Reaktion stets derselbe.

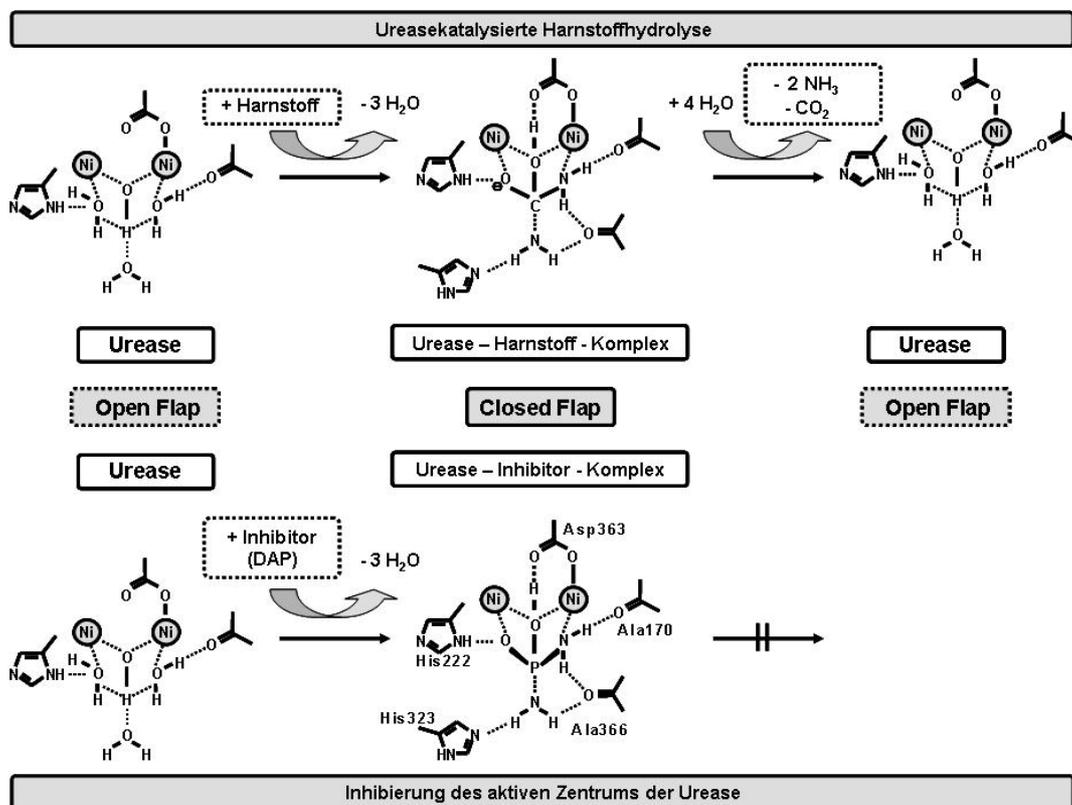


Abb. 6: Schematischer Ablauf der Harnstoffhydrolyse und Hemmung durch Ureaseinhibitor DAP (Diaminophosphorsäure) (BENINI et al. 1999 verändert durch HUCKE 2005 und REINHARDT-HANISCH 2007)

Das doppelgebundene Sauerstoffatom des Harnstoffmoleküls bindet an eines der Nickel-Ionen des aktiven Zentrums und ersetzt dort ein Wassermolekül. Daraufhin bindet ein weiteres Atom des Harnstoffmoleküls an das zweite Nickel-Ion und die flexible Proteinschleife des aktiven Zentrums schließt sich über das Harnstoffmolekül. Die Aminosäure His 320, die auf dieser sitzt, aktiviert ein reaktives Hydroxid, das den Harnstoff angreift und zu einem Zwischenprodukt umwandelt. Das Zwischenprodukt

wird protoniert und zerfällt in die Produkte Carbamat und Ammonium. Nachdem Carbamat abdissoziiert, wird es wieder durch Wasser ersetzt. Die flexible Proteinschleife öffnet sich wieder, um eine optimale räumliche Anordnung für eine erneute Substratbindung zu schaffen (BENINI et al. 1999).

Neben dem Substrat Harnstoff gibt es für die Urease noch andere Substrate (so genannte Harnstoffanaloga), die in gleicher Weise wie der Harnstoff an das aktive Zentrum der Urease binden und dadurch die Bindungsstellen anstelle des Harnstoffs besetzen. Dazu zählen zum Beispiel Harnstoffderivate wie N-methyl-Harnstoff, N-Hydroxyharnstoff und N, N'-Dihydroxyharnstoff, Formamid, Acetoamid und verschiedene Phosphorsäureamide. Auch sie benötigen die typischen Amidstrukturen um an den Rezeptor des aktiven Zentrums andocken zu können. Die meisten dieser Verbindungen haben Katalysegeschwindigkeiten, die lediglich 1 % des Wertes für Harnstoff betragen, einige von ihnen wiederum hemmen die Ureaseaktivität vollständig (HAUSINGER und KARPLUS 2001).

Die Bildung von Enzym-Inhibitor-Komplexen ist zeitabhängig und folgt nicht der Michaelis-Menten-Kinetik (MC CARTY et al. 1990). KISS und SIMIHAIAN (2002) führen aus, dass die Affinität der Urease zu den Inhibitoren der Substanzklasse Phosphorsäureamide höher sei als zu Harnstoff. So finde die Inhibition selbst dann statt, wenn ein Überschuss an Harnstoff vorhanden sei.

Es gibt eine große Anzahl von Inhibitorsubstanzen. Bis heute wurden über 14.000 Verbindungen auf ihr Ureasehemmpotential getestet (KISS und SIMIHAIAN 2002). In diesem Kapitel wird eine Auswahl der Inhibitorclassen getroffen, die in den gängigen Studien und in der Praxis am häufigsten verwendet oder getestet werden.

Dies sind:

- Phosphorsäureamide
- Hydroxamsäurederivate
- Harnstoffderivate
- Phosphazene
- Thiole
- Hydrochinon

Die Substanzklasse mit der höchsten Praxisbedeutung ist die der Phosphorsäureamide. Als eines der ersten Phosphorsäureamide mit ureasehemmender Wirkung wurde vor etwa 30 Jahren das Phenylphosphorsäurediamid (PPDA) gefunden. Aufgrund der leichten Hydrolysierbarkeit besitzt PPDA praktisch keine Bedeutung. Für das Screening neuer Substanzen wird PPDA als Referenzsubstanz verwendet. Die Hemmwirkung von PPDA bei einer bestimmten Konzentration wird dabei auf 1 normiert (K-Wert). Neuere Ureaseinhibitoren auf Phosphorsäureamidbasis weisen bei gleicher Anwendungskonzentration deutlich höhere K-Werte von 1,5 bis 2 auf (MICHEL 2004; HUCKE 2005). Als bislang einziger Ureaseinhibitor wurde das N-(n-butyl)-thiophosphorsäuretriamid (NBTP) im Jahre 1996 auf dem amerikanischen

Markt unter dem Handelsnamen „Agrotain“ eingeführt und zur Stabilisierung harnstoffbasierter Düngemittel in der Praxis eingesetzt. In über 50 Ländern ist Agrotain lizenziert beziehungsweise werden Agrotain-haltige Produkte verkauft. In Europa ist NBTPT nur in Irland im Rahmen der Düngemittelgesetzgebung als Ureaseinhibitor zugelassen (NICLAS et al. 2007; SCHUSTER 2007).

Hydroxamsäurederivate wurden vorwiegend in der Medizin eingesetzt. Die meist verwendete Verbindung dieser Klasse ist die Acetohydroxamsäure. Seit einigen Jahren ist jedoch bekannt, dass diese Substanzen gesundheitsgefährdende Nebeneffekte auslösen. Im Boden bilden sie Komplexe mit Metallionen, wodurch das Hemmpotential des Inhibitors reduziert wird. Aus diesem Grund werden Hydroxamsäurederivate nicht in Mineraldünger eingesetzt. Die Substanzgruppe besteht aus langsam bindenden, kompetitiven Ureaseinhibitoren mit langsamer Dissoziationsrate, das heißt, dass der Enzym-Inhibitor-Komplex nur langsam wieder dissoziiert. Die Hemmung der Urease wird durch Bildung von Chelatkomplexen mit den Nickel-Ionen im aktiven Zentrum des Enzyms ausgelöst. Dabei entsteht ein stabiler Enzym-Inhibitor-Komplex (MOBLEY et al. 1995; MUSIANI et al. 2001; AMTUL et al. 2002).

Die beiden Substanzklassen der Harnstoffderivate (Beispiel Thioharnstoff) und der Phosphazene (Beispiel Monophenoxyphosphazen) wurden in verschiedenen Studien in Mineraldünger getestet. Sie haben beide einen ähnlichen Hemmmechanismus. Durch Überbrückung der beiden Nickel-Ionen im aktiven Zentrum der Urease nehmen sie die gleiche räumliche Anordnung ein, wie bei einer Harnstoffbindung. Starke Wechselwirkungen zwischen Inhibitor und aktivem Zentrum führen zu einem stabilen Enzym-Inhibitor-Komplex (HASAN 2000; AMTUL et al. 2002; KISS und SIMIHAIAN 2002).

Thiole (Beispiel β -Mercaptoethanol) werden oft zur Aufklärung des Enzymmechanismus, sowie zur Strukturanalyse eingesetzt. Sie sind kompetitive Inhibitoren. β -Mercaptoethanol hemmt das Enzym, indem es einen Chelatkomplex mit einem der Nickel-Ionen des aktiven Zentrums bildet, was zu einer Konformationsänderung der beiden Nickel-Ionen führt. Ein zweites Molekül β -Mercaptoethanol formt zusammen mit einem Cysteinrest des aktiven Zentrums ein Disulfid. Außerdem wird die flexible Protein-Schleife in offener Konformation fixiert, was eine Versiegelung des Eingangs zum aktiven Zentrum zur Folge hat (MOBLEY und HAUSINGER 1989; MUSIANI et al. 2001).

Eine Übersicht über Stoffgruppen unterschiedlicher Ureaseinhibitoren ist dazu in Tabelle 11 aufgeführt.

Tab. 11: Stoffgruppen unterschiedlicher Ureaseinhibitoren

Stoffgruppe	Wirkungsweise	Anwendungsgebiet	Literatur
Phosphorsäureamide Phenylphosphorsäurediamid (PPDA) N-(n-butyl) Thio-phosphorsäuretriamid (NBTPPT / « Agrotain »)	Bildung eines stabilen Enzym-Inhibitor-Komplexes, Besetzungseffekt	Mineraldünger Festmist Schweinegülle (Lagerung) Medizin	AMTUL et al. (2002) MOBLEY et al. (1995) MUSIANI et al. (2001) BYRNES und FRENEY (1995) MOBLEY und HAUSINGER (1989)
Hydroxamsäurederivate (HXA) Beispiel: Acetohydroxamsäure (AHA)	Bildung von Chelatkomplexen mit den Ni-Ionen im aktiven Zentrum	Strukturanalyse und Enzymmechanismus verschiedener Ureasen, Medizin	AMTUL et al. (2002) MOBLEY et al. (1995) MUSIANI et al. (2001)
Harnstoffderivate Beispiel: Thioharnstoff, Hydroxyharnstoff	Bildung eines stabilen Enzym-Inhibitor-Komplexes, Besetzungseffekt	Mineraldünger	AMTUL et al. (2002) HASAN (2000)
Phosphazene Beispiel: Monophosphazene	Bildung eines stabilen Enzym-Inhibitor-Komplexes, Besetzungseffekt	k. A.	AMTUL et al. (2002)
Thiole Beispiel: β -Mercaptoethanol	Bildung von Chelatkomplexen mit den Ni-Ionen im aktiven Zentrum	Strukturanalyse und Enzymmechanismus verschiedener Ureasen	MUSIANI et al. (2001) MOBLEY und HAUSINGER (1989)

Bezüglich des Aufbaus und der Struktur von Phosphorsäureamiden stellen diese Vorstufen des eigentlichen Inhibitors dar und sind damit so genannte Proinhibitoren (Abb. 7). Sie werden hydrolytisch zur Diaminophosphorsäure (DAP, $\text{HOPO}(\text{NH}_2)_2$) als den eigentlichen Inhibitor abgebaut, die dann das Enzym hemmt. DAP geht eine starke und enge Bindung mit dem Enzym ein und führt zu einer Hemmung der Enzymaktivität. Ob diese Hemmung entweder reversibel oder irreversibel ist, konnte bislang nicht eindeutig geklärt werden. Die Diaminophosphorsäure bindet in ähnlicher Weise wie Harnstoff und Hydroxamsäuren an das Enzym (BYRNES und FRENEY 1995; MOBLEY et al. 1995; MUSIANI et al. 2001; AMTUL et al. 2002).

Die Bindungswinkel und Bindungslängen der Amidgruppen von Phosphorsäureamiden gleichen denen des Harnstoffes. Diese harnstoffgleichen Amidstrukturen (Abb. 7), auch Wirkteil des Inhibitors genannt, ermöglichen es den Ureaseinhibitoren an das aktive Zentrum der Urease anzudocken. Die hydrophile Gruppe $\text{O} = \text{P}(\text{NH}_2)_2$ (Wirkteil) wird dabei in Form der Diaminophosphorsäure (DAP) von der Rezeptorstruktur des aktiven Zentrums erkannt und führt zu einer spezifischen Inhibition von

Urease, indem das aktive Zentrum über einen langen Zeitraum hinweg von der Inhibitorsubstanz besetzt wird. Der Rest RY im Phosphorsäureamid (Abb. 7), auch Transportteil genannt (PPDA: R = Phenyl, Y = O; NBTPT: R = n-Butyl, Y = NH), ist für die Stärke der Inhibition verantwortlich. Der Transportteil beeinflusst die Löslichkeit und Mobilität des Inhibitors (KISS und SIMIHAIAN 2002). Das am häufigsten getestete Phosphorsäureamid NBTPT ist, wie auch andere Phosphorsäureamide, kein kompletter Ureaseinhibitor im eigentlichen Sinne. Diese Substanzen sind wie bereits oben erwähnt Proinhibitoren, die in Analogie zum PPDA, die Diaminophosphorsäure als eigentlichen Ureaseinhibitor bilden (MOBLEY und HAUSINGER 1989; MOBLEY et al. 1995; MUSIANI et al. 2001; KISS und SIMIHAIAN 2002; AMTUL et al. 2002). Für die Effektivität von NBTPT ist zusätzlich noch die Umwandlung zum entsprechenden Sauerstoffanalogon (P = S zu P = O) notwendig, die unter Lufteinfluss erfolgt (BYRNES und FREENY 1995).

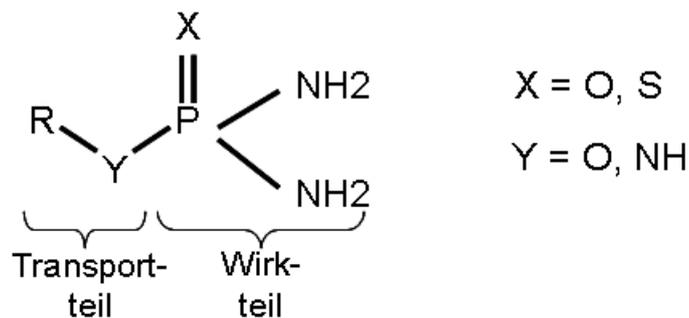


Abb. 7: Schematischer Aufbau eines Proinhibitors der Substanzklasse Phosphorsäureamide (verändert nach HUCKE 2005; NICLAS et al. 2007)

Die Bildung von Diaminophosphorsäure wurde allerdings nur beim PPDA nachgewiesen (BENINI et al. 1999). Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass die ureasehemmende Wirkung anderer Phosphorsäureamidderivate ebenfalls auf der Bildung von Diaminophosphorsäure beruht.

MUSIANI et al. (2001) simulierten mit Hilfe des oben erwähnten Computerprogramms ein Modell für den Hemmmechanismus von PPDA. Das PPDA am aktiven Zentrum der Urease zum eigentlichen Inhibitor Diaminophosphorsäure (DAP) abgebaut wird, stimmt danach weitestgehend mit den Untersuchungen von BENINI et al. (1999) überein. Bindet der Inhibitor Phenylphosphorsäurediamid (PPDA) an das aktive Zentrum, so wird er von Urease zu DAP hydrolysiert. DAP bindet wie Harnstoff an das aktive Zentrum. Ein Sauerstoffatom von DAP ersetzt dabei ein Hydroxid-Ion, das die beiden Nickel-Ionen im nativen (unbeeinflussten) Zustand überbrückt. Ein weiteres Sauerstoffatom und ein Stickstoffatom des DAP binden jeweils an die beiden Nickel-Ionen, während das zweite Stickstoffatom von DAP vom aktiven Zentrum weg zeigt. Wird *Bacillus pasteurii* Urease von DAP gehemmt befindet sich die flexible Proteinschleife

in geschlossener Konformation. Dadurch können sich die reaktiven Aminosäurereste, die sich auf der Proteinschleife befinden, an der Bildung eines stabilen Enzym-Inhibitor-Komplexes beteiligen. Durch sehr starke Wechselwirkungen zwischen Urease und Inhibitor wird dieser nicht, wie im Falle der Harnstoffbindung, abgebaut und abdissoziiert, sondern es tritt ein dauerhafter Besetzungseffekt des aktiven Zentrums ein (BENINI et al. 1999, MUSIANI et al. 2001).

2.3.2 Anwendung von Ureaseinhibitoren in der Nutztierhaltung

Hauptanwendungsbereich des Ureaseinhibitoreinsatzes in der Landwirtschaft ist bislang vorwiegend die Kombination von Mineraldünger und Ureaseinhibitor im Pflanzenbau gewesen. Es wird aber ebenfalls, wie auch in der vorliegenden Arbeit, in einer Reihe von Studien (Tab. 12) der Einsatz von Ureaseinhibitoren im Bereich der Nutztierhaltung als zusätzliches Instrument zur Minderung von Ammoniakemissionen untersucht. Dabei wird die Wirkung des Inhibitors auf die Ammoniakfreisetzung erfasst sowie nach Möglichkeiten der praxistauglichen Implementierung gesucht (MUKHTAR 2006; WHEELER 2006; CASEY 2007; GATES 2007).

VAREL et al. (1999) evaluierten die Ureaseinhibitoren NBTPT, CHPT in einem Freilandversuch in Texas. Dazu wurden diese in sechs Rinderkorralen, mit jeweils 70 Rindern, auf die mit einer circa zehn Zentimeter hohen Kotschicht beschmutzte Lauffläche gesprüht. Die Ureaseinhibitoren wurden in einer ersten Studie einmalig in einer durchschnittlichen Konzentration von 20 mg kg^{-1} Tretmist aufgegeben. Im Vergleich zu der Kontrollvariante, in der kein Inhibitor appliziert wurde und nach der Versuchsdauer kein Harnstoff mehr nachgewiesen werden konnte, wurde bei der CHPT-Behandlung nach vier Tagen noch $2 \text{ g Harnstoff kg}^{-1}$ Trockenmasse Tretmist nachgewiesen. Nach elf Tagen war kein Harnstoff mehr vorhanden. Bei der Behandlung mit NBTPT verblieb nach jeweils vier und neun Tagen $3 \text{ g Harnstoff kg}^{-1}$ Trockenmasse und $3,5 \text{ g Harnstoff kg}^{-1}$ Trockenmasse Tretmist und erst nach vierzehn Tagen war der Harnstoff vollständig hydrolysiert. Die durchschnittlichen Temperaturen im ersten Versuch lagen zwischen $27 \text{ }^\circ\text{C}$ und $33 \text{ }^\circ\text{C}$. Im zweiten Versuch wurde NBTPT einmal wöchentlich über eine Zeitdauer von sechs Wochen aufgegeben ($20 \text{ g Ureaseinhibitor kg}^{-1}$ Tretmist). Dies führte nach 30 Tagen zu einer Harnstoffkonzentration von 17 g kg^{-1} Trockenmasse Kot. Als die Inhibitorapplikationen unterbrochen wurden, verringerte sich die Harnstoffkonzentration. Bei einer wöchentlichen Aufgabe des Inhibitors verringerte sich der Ammoniakgehalt des Tretmistes, der Gesamtstickstoffgehalt nahm zu und der pH-Wert tendierte zu einem niedrigeren Wert als bei unbehandelten Korralen. Die durchschnittliche Temperatur während des zweiten Versuchszeitraums lag zwischen $-4 \text{ }^\circ\text{C}$ und $18 \text{ }^\circ\text{C}$. Aus den Ergebnissen der Studie schlossen die Autoren, dass der Einsatz der Ureaseinhibitoren NBTPT, CHPT sowie des Inhibitors (PPDA) dazu geeignet ist, Ammoniakemissionen aus tierischen Exkrementen zu verringern.

Tab. 12: Anwendung von Ureaseinhibitoren in der Tierhaltung

Inhibitor	Einsatzgebiet	Dosierung	Hemhleistung	Quelle	Land
NBTPT, neuartige Inhibitoren Typ D, E, F, G	Labor Rinderflüssigmist Schweineflüssigmist	0,0001 % - 0,1 % von TKN	in Rinderflüs- sigmist bis 88 % in Schweine- flüssigmist bis 99 %	REINHARDT- HANISCH und HARTUNG (2006); REINHARDT- HANISCH (2007)	Deutschland
NBTPT	Labor Rinderfestmist	1 kg ha ⁻¹ (0,1 g m ⁻²) 2 kg ha ⁻¹ (0,2 g m ⁻²)	49 % – 69 %, ohne Regen	PARKER et al. (2005)	USA
CHPT NBTPT	Feldversuch Rindermist	20 mg kg ⁻¹ Mist	28 mal langsa- mere Harn- stoffspaltung	VAREL et al. (1999)	USA
NBTPT	Labor Rinderflüssigmist	10 mg l ⁻¹	30 % - 74 %	VAREL et al. (1997)	USA
NBTPT	Feldversuch Rinder- und Schaf- laufhöfe Schieber und Urea- seinhibitor	100 g m ⁻²	Winter 74 % Sommer 46 % (unklares Wirk- verhalten, keine Signifikanz)	GILSHESPY et al. (2004) MISSELBROOK et al. (2004)	Vereinigtes Königreich
AHA NBTPT CHPT	Labor Schweinegülle	0,0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0 g kg ⁻¹ TM Mist	Keine signifi- kante Hem- mung	TODD und MING (2001)	Kanada
NBTPT	Feldversuch Geflügelkot von Le- gehennen	0,079 ml kg ⁻¹ Kot	Eindeutig	SINGH et al. (2006)	USA
NBTPT AHA PPDA	Fütterung In vivo Schafe/Rind	0 – 4 g d ⁻¹	Kurzfristig bis 77 %	LUDDEN et al. (2000a, b) (STREETER et al. (1969); BRENT et al. (1971) ; JONES und MILLIGAN (1975) ; VOIGT et al. (1980a, b); WHITELAW et al. (1991) in LUDDEN et al. (2000b))	USA

N-(n-butyl) Thiophosphorsäuretriamid (NBTPT / « Agrotain »)

Acetohydroxamsäure (AHA)

Phenylphosphorsäurediamid (PPDA)

Cyclohexylphosphorsäuretriamid (CHPT)

REINHARDT-HANISCH und HARTUNG (2006) und REINHARDT-HANISCH et al. (2005) haben in einem Behälter-Wasserbad-Messsystem mit 28 Messbehältern, die jeweils mit zwei Litern Rinder- oder Schweineflüssigmist gefüllt waren, bei unterschiedlichen Temperaturen (5 °C, 15 °C und 25 °C), die Wirkung eines herkömmlichen Ureaseinhibitors und neuartiger Ureaseinhibitoren über die verringerte Harnstoffhydrolyse und damit auch die verringerte Ammoniakfreisetzung nach dem Prinzip der dynamischen Kammer gemessen. Dabei wurden temperaturabhängige Dosis-Wirkungszusammenhänge deutlich. Der neuartige Ureaseinhibitor Typ D zeigte mit zunehmender Temperatur eine abnehmende Wirkung, die aber insgesamt im Vergleich zu den parallel getesteten Inhibitoren mit 82 % bis 88 % in Rinderflüssigmist und in Schweineflüssigmist mit 60 % bis 99 % am höchsten ausfiel (LEINKER et al. 2007). Der herkömmliche auf dem Markt erhältliche Referenzinhibitor NBTPT zeigte geringere Ammoniakminderungsraten bis 63 %. Der Einfluss von Substraten (Rinderflüssigmist) unterschiedlicher Herkünfte auf die Inhibitorwirkung wurde von REINHARDT-HANISCH und HARTUNG (2006) untersucht. Dabei zeigten die Inhibitoren unabhängig von den Substratherkünften und den damit einhergehenden unterschiedlichen Zusammensetzungen ein hohes Ammoniakminderungspotential.

PARKER et al. (2005) haben in einer Laborstudie in Texas untersucht, wie sich die Ureaseinhibitorkonzentration und Applikationsfrequenz auf die Ammoniakemissionen von simulierten Rinderlaufstalloberflächen mit Exkrementen von Fleischrindern auswirken. Dazu wurde der Ureaseinhibitor NBTPT in Konzentration zu 0 kg ha⁻¹, 1 kg ha⁻¹ und 2 kg ha⁻¹, im Abstand von 8, 16 und 32 Tagen in Wasser gelöst aufgegeben. Die Versuche fanden jeweils mit und ohne simulierten Regen statt. Bei allen Durchgängen wurde in zweitägigem Rhythmus synthetischer Urin (bestehend aus Harnstoff, KHCO₃, KCl, K₂SO₄) aufgesprüht und die Umgebungstemperatur wurde konstant auf 21 °C gehalten. In den Durchgängen, in denen Regen simuliert wurde, wurden künstlicher Harn und Regen gleichzeitig appliziert. Die Ergebnisse der Studie zeigten, dass eine Aufgabe von 1 kg NBTPT ha⁻¹ oder 2 kg NBTPT ha⁻¹ im achttägigen Turnus, die besten Effekte erzielte. Die Behandlung mit 1 kg NBTPT ha⁻¹ reduzierte die Ammoniakemissionen, verglichen mit der Kontrollvariante, um 49 %. Die Behandlung mit 2 kg NBTPT ha⁻¹ ergab eine Emissionsminderung von 69 %, verglichen mit der Kontrollvariante. Der simulierte Regen verringerte die Ammoniakemissionen zusätzlich um 1 % bis 25 % verglichen mit den Durchgängen in denen kein Regen simuliert wurde.

MISSELBROOK et al. (2004) untersuchten Ammoniakemissionen bei Laufhöfen mit Betonboden in der Rinder- und Schafhaltung in England. Ziel der Arbeit war, über eine größere Anzahl von Untersuchungsbetrieben und Ammoniakmessungen, eine Verbesserung der NH₃-Emissionsabschätzungen für die Rinder- und Schafhaltung in England zu erreichen und unterschiedliche Minderungsstrategien dabei zu untersuchen. Als Minderungsmaßnahmen kamen die Reinigung mit einer Schieberentmischung, die Oberflächenreinigung mit dem Hochdruckreiniger und die Kombination aus Schieberentmischung und Einsatz des Ureaseinhibitors NBTPT zur Anwendung. Der

Ureaseinhibitor wurde mit einer Rückenspritze und Aufgabekonzentration von 100 g m^{-2} appliziert. Die wirkungsvollste Minderungsmaßnahme wurde durch das Hochdruckwaschen der Oberflächen erzielt, demgegenüber jedoch die hohen Wassermengen negativ beurteilt wurden. Das alleinige Abschieben der Oberflächen führte zu keiner nennenswerten Minderung. Der Einsatz des Ureaseinhibitors führte zu einer Minderung zwischen 46 % bis 74 %, die jedoch nicht signifikant war. Des Weiteren wurde ein nicht erklärbares Wirkverhalten des Ureaseinhibitors beobachtet.

TODD und MING (2001) untersuchten den Einsatz der Ureaseinhibitoren AHA, NBTPT und PPDA in bereits gelagerter Schweinegülle zur Emissionsminderung von Ammoniak und flüchtigen Sulfiden. Das Experiment fand in sechs Dosierungsstufen statt, bei denen die niedrigste Dosierung ohne Inhibitor, die Kontrollvariante war. Die Inhibitoren wurde in Konzentrationen von $0,4 \text{ g kg}^{-1}$, $0,8 \text{ g kg}^{-1}$, $1,2 \text{ g kg}^{-1}$, $1,6 \text{ g kg}^{-1}$ und $2,0 \text{ g kg}^{-1}$ Trockenmasse Gülle dosiert. Ammoniak, sowie flüchtige Sulfide wurden jeweils über sieben Tage in einem in-vitro Messsystem quantifiziert. Die Studie ergab keine signifikante Senkung der Ammoniakemissionen durch eine Anwendung von Ureaseinhibitoren. Jedoch gaben die Autoren an, dass der Zeitpunkt der Inhibitorapplikation ausschlaggebend für dessen Wirkpotential sei, da der in der Gülle vorhandene Harnstoff bereits beim Ausspülen und während der Lagerung in flüchtigen Ammoniak umgewandelt worden war.

SINGH et al. (2006) untersuchten die Wirkung von NBTPT bei Geflügelkot von Legehennen in Kentucky. Dabei wurden unterschiedlich lange Versuchszeiträume mit unterschiedlichen Applikationsfrequenzen kombiniert. Appliziert wurde NBTPT mit einer Konzentration von $0,079 \text{ ml kg}^{-1}$ Geflügelkot. Beobachtet wurden eine deutliche Ammoniakminderung und ein Ansteigen der NH_3 -Konzentration im beimpften Substrat.

LUDDEN et al. (2000), WHITELAW et al. (1991) und STREETER et al. (1969) untersuchten den Einsatz von Ureaseinhibitoren in der Fütterung von Schafen und Rindern. Die Autoren konstatierten nur eine kurzfristige Minderung der Ureaseaktivität im Pansen der Tiere und konnten negative Auswirkungen auf die Stoffwechselprozesse nicht ausschliessen.

3 Eigene Untersuchungen – Material und Methode

3.1 Einführung und Entwicklung Labormessmethode

Ziel der Arbeit war es zu untersuchen, ob durch den Einsatz von Ureaseinhibitoren im Bereich der Tierhaltung grundsätzlich die Harnstoffspaltung und damit auch die Ammoniakemission auf emittierenden Oberflächen beeinflusst werden kann. Dazu sollten Methoden entwickelt werden, mit denen die Einflüsse des Inhibitoreneinsatzes auf die Harnstoffspaltung gemessen werden konnten. Darüber hinaus wurden diese Untersuchungen mit dem Fokus durchgeführt, Erkenntnisse für eine prinzipielle Applikationsmethode zu entwickeln sowie Einflussfaktoren für den grundsätzlichen Inhibitoreneinsatz in der Praxis zu untersuchen. Die gewonnenen Erkenntnisse zum Dosis-Wirkungsverhalten von Ureaseinhibitoren sollten anschließend in einem Liegeboxenlaufstall (Praxiskaltstall) und Schweinemaststall auf ihre Übertragbarkeit überprüft werden.

Um zunächst Grundlagen zum Inhibitoreneinsatz untersuchen zu können, musste im ersten Schritt ein Windtunnel-Wasserbad-Messsystem (WiWaSys) entwickelt werden, in dem ähnliche Bedingungen wie auf einem Stallboden reproduzierbar eingestellt und simuliert werden konnten. Im zweiten Schritt sollte eine Messmethode Anwendung finden mit der es möglich war, außerdem die Wirkung der Ureaseinhibitoren auf den Laufflächen im Praxisstall messen zu können. Eine Projektübersicht zu den Labor- und Praxisuntersuchungen sind im Anhang zu finden (vgl. Abb. A 7 und Abb. A 16).

Zunächst wird der Aufbau der Messsysteme für die Labor- und Praxismessungen erläutert. Anschließend erfolgen die Beschreibung der Datenaufbereitung sowie die Wahl der statistischen Methoden.

3.1.1 Versuchsraum

Die Untersuchungen zur Freisetzung von Ammoniak von emittierenden Oberflächen und zur Dosis-Wirkungs-Beziehung von Ureaseinhibitoren wurden in einem separaten Versuchsraum (etwa 6,70 m • 4,00 m) (Abb. 8) am Institut für Agrartechnik der Universität Hohenheim durchgeführt. Das neu zu entwickelnde Windtunnel-Wasserbad-Messsystem (WiWaSys) sollte zusammen mit dem Behälter-Wasserbad-Messsystem (BeWaSys) von REINHARDT-HANISCH (2007) in diesem Versuchsraum untergebracht werden. Im BeWaSys können mit 28 Fünf-Liter-Glasflaschen (Funktionsprinzip dynamische Kammer), die mit Flüssigmist befüllt sind, reproduzierbare Grundlagenuntersuchungen zur Wirkung von Ureaseinhibitoren auf die Ammoniakfreisetzung in Folge der Harnstoffhydrolyse in Flüssigmist durchgeführt werden. Der Versuchsraum verfügte über eine Abluftabsaugung und war zur Ver- und Entsorgung des Flüssigmistes leicht zugänglich. Da der Raum wärmegeämmt war, konnte die Raumtemperatur konstant gehalten werden, so dass Kondensationsprobleme in den

Teflonschläuchen von der Emissionsquelle zu den Schadgasmessgeräten vermieden wurden.

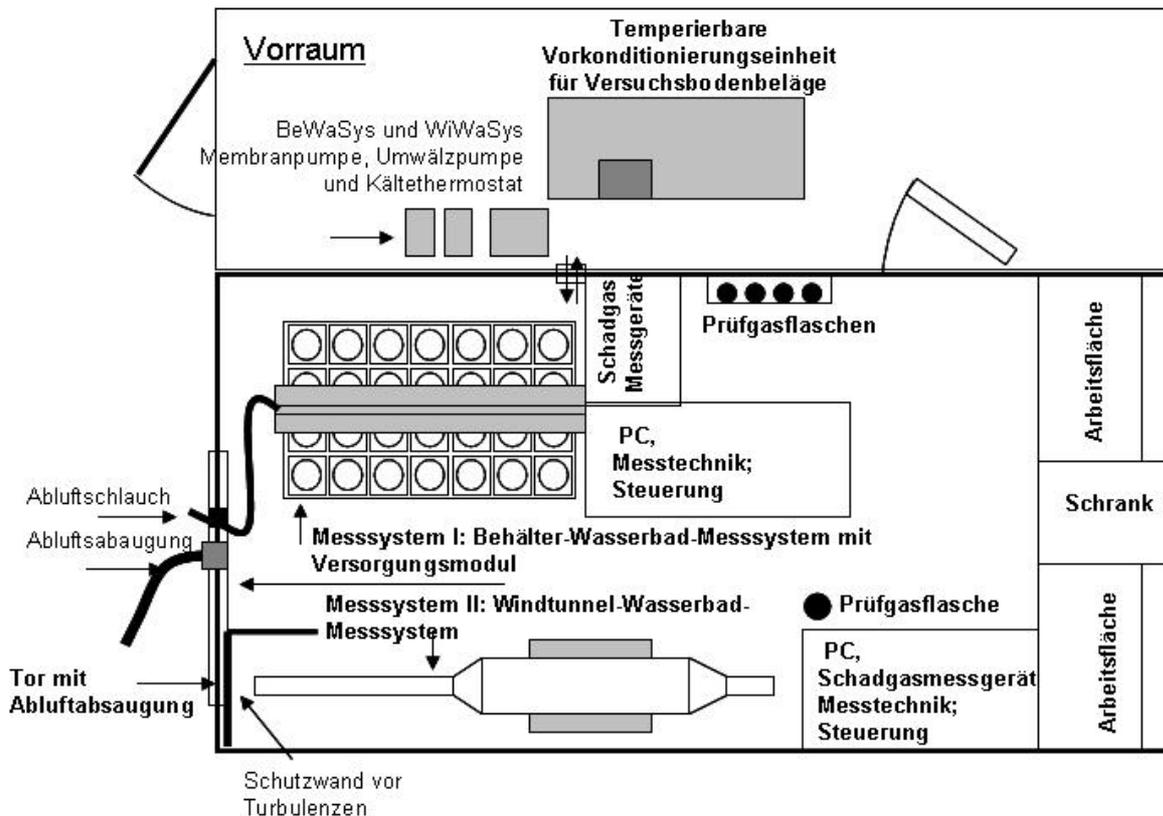


Abb. 8: Schematische Ansicht des Versuchsraumes für die Labormessungen im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem

3.1.2 Aufbau und Funktion

Das neuartige Windtunnel-Wasserbad-Messsystem (WiWaSys) wurde im Labormaßstab (Abb. 9) nach dem Prinzip einer dynamischen Kammer gestaltet, so dass dynamische Gaskonzentrationsverläufe über die Zeit gemessen werden können und Verhältnisse mit definierten Strömungs- und Temperaturbedingungen sowohl über eine Konditionierung der Zuluft (Temperatur im Versuchsraum) als auch der Temperierung von Flüssigmistkanal und Oberflächen reproduzierbar einstellbar sind. Der modulare Aufbau des Systems ermöglicht sowohl den Messaufbau A „Perforierte Böden mit und ohne Flüssigmistkanal“ als auch den Messaufbau B „Planbefestigte Böden“ einzustellen. Abnehmbare Aufsatzsegmente ermöglichen unterschiedliche Füllstände des Flüssigmistkanals zu simulieren. Mit den vielfältigen Kombinationsmöglichkeiten können somit unterschiedliche Stallsituationen realitätsnah unter reproduzierbaren und kontrollierbaren Bedingungen eingestellt werden.

Die Temperierung des Substrats und der Bodenbeläge erfolgt indirekt über ein Wasserbad oder einen Kühl-Wärme-Körper durch Umlaufkühlung auf den der Versuchsbodenbelag gelegt wird. Um den Versuchsbodenbelag im Windkanal konstant tem-

perieren zu können, wird ein regelbarer Kältethermostat (Fa. Haake®) verwendet. Alle fünfzehn Minuten wird für eine Dauer von fünfzehn Minuten die Wasserzirkulation über eine handelsübliche Zeitschaltuhr aktiviert. Eine Pumpe (Pumpenleistung circa 240 l h^{-1}) wälzt das Wasser zusätzlich um. Zur Vermeidung von Wärmeverlusten ist der Kühlkörper mit einer fünfzehn Millimeter dicken Styroporschicht ummantelt. Das Wasserbad ist ebenfalls umseitig mit einer etwa fünf Zentimeter starken Wärmedämmung verkleidet. Die einzelnen Bauteile des WiWaSys sind aus rostfreiem V2A-Material gefertigt und der Windkanal mit Plexiglas ausgekleidet. Alle Bauteile sind über lösbare Verbindungen verschraubt und mit Dichtungsgummi und Silikon abgedichtet. Damit wird ein Ansaugen und Entweichen von Fremdluft verhindert. Für beide Szenarien sind planbefestigte Versuchsbodenelemente ($0,4 \text{ m} \cdot 0,65 \text{ m} = 0,26 \text{ m}^2$) und Spaltenbeläge aus Beton und Gummi speziell angefertigt worden. Diese Beläge werden zur Versuchsdurchführung einzeln in den Windkanal eingebaut und dienen dort zur Simulation eines Stallbodens (Kap. 3.1.4) und damit der Harnstoffhydrolyse, NH_3 -Freisetzung und Testung der Wirkung der Ureaseinhibitoren.

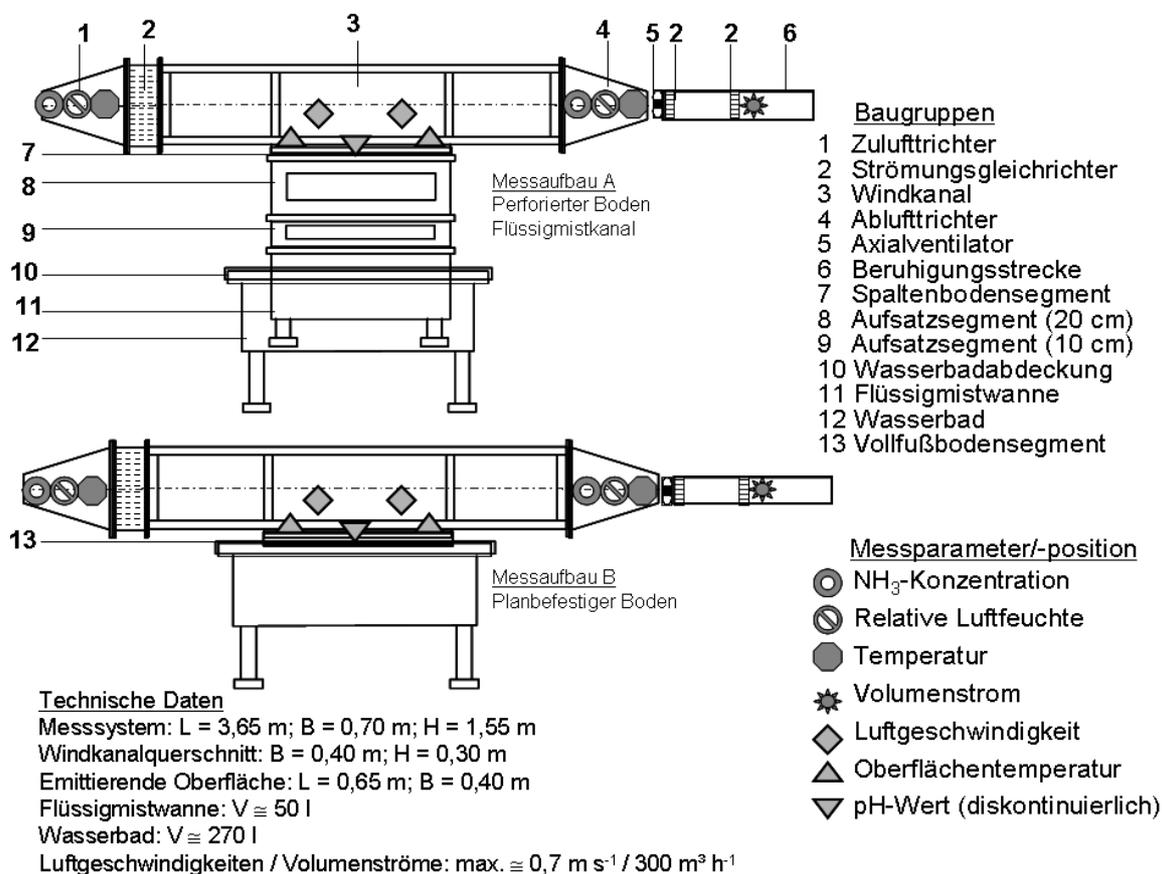


Abb. 9: Aufbau des Windtunnel-Wasserbad-Messsystems (WiWaSys); (vgl. Abb. A 5 oben)

Der Mittelteil des Windkanals hat in Strömungsrichtung einen Querschnitt von $0,3 \text{ m} \cdot 0,4 \text{ m} = 0,12 \text{ m}^2$ mit einer Länge von 1,4 Metern. Den definierten Luftstrom bewirkt ein saugend eingebauter und stufenlos steuerbarer Axialventilator der Firma

Telemeter[®] Electronics mit einem Durchmesser von 120 Millimetern und einer Breite von 25 Millimetern (bis $0,2 \text{ m s}^{-1}$). Ein zweiter Ventilator bietet die Möglichkeit höhere Luftgeschwindigkeiten bis $0,7 \text{ m s}^{-1}$ im Windkanal einzustellen. Um die angesaugte Luft möglichst turbulenzarm in den Kanal einzusaugen, ist eine Einlassdüse mit einem Durchmesser von 120 Millimetern dem Zulufrichter vorgeschaltet. Ein nachfolgender Strömungsgleichrichter aus Kunststoff, mit einer Materialstärke von 30 Millimetern und einem Röhrendurchmesser von drei Millimetern, dient zur Vergleichmäßigung der Luftströmung im Mittelteil des Windkanals über der emittierenden Oberfläche (Versuchsbodenbelag).

Dem Windkanal nachgeschaltet ist ein Plexiglasrohr ($D = 102$ Millimeter, $L = 1500$ Millimeter) als Beruhigungsstrecke für den Abluftvolumenstrom (Abb. 9). Es sind zwei Strömungsgleichrichter aus Kunststoff mit einer Stärke von zehn Millimetern und einem Röhrendurchmesser von drei Millimetern im Plexiglasrohr so angeordnet (Nummer eins direkt hinter dem Axialventilator, Nummer zwei im Abstand von 100 Millimetern vor dem Flügelradanemometer), dass eine gleichmäßige Durchströmung des Rohres der mit NH_3 angereicherten Abluft gewährleistet ist. Das Plexiglasrohr dient damit als Beruhigungsstrecke der turbulenten Abluft nach dem Axialventilator. In der Beruhigungsstrecke ist ein 100 Millimeter Flügelradanemometer der Firma Airflow[®], mit einem Abstand von $10 \cdot D$ vor dem Anemometer und $5 \cdot D$ nach dem Anemometer, zur Erfassung des Abluftvolumenstromes installiert. Damit sind die Bauteile DIN-gerecht eingebaut (DIN EN ISO 5167-1 2003) (Kap. 2.1.4).

3.1.3 Messgrößen, Messtechnik und Datenerfassung

Um das Wirkungsverhalten der Ureaseinhibitoren auf die Harnstoffspaltung und damit die NH_3 -Emissionen beschreiben und bilanzieren zu können, ist eine umfangreiche Erfassung von Haupt- und Randparametern (Messgrößen) notwendig (Abb. 9 und Tab. 13).

Tab. 13: Hauptmessgrößen im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem zur Messung von Emissionen mit Gerätetyp, Messbereich und Genauigkeit

Messgröße	Messgerät und Gerätetyp	Messbereich	Genauigkeit
Kontinuierliche Erfassung			
Abluftvolumenstrom (Auslaufstrecke)	Flügelradanemometer Airflow VMD 20, Fa. Airflow	$29,4 - 588,3 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$	$\pm 2 \%$ der Messung $\pm 0,1 \text{ m s}^{-1}$
Luftgeschwindigkeit (Windkanal)	Thermische Strömungssensoren Schmidt [®] -Technology SS 20.502 Fa. Schmidt	$0 - 2,5 \text{ m s}^{-1}$	$\pm 0,15 \text{ m s}^{-1}$ oder $\pm 6 \%$ vom Messwert
Ammoniak (NH_3) Zu-, und Abluft	NDIR-Spektroskopie BINOS 4b [®] Fa. Rosemount	$0 - 100 \text{ ppm}$	$\pm 1 \%$ der Mess- spanne $\pm 1 \text{ ppm}$

Die kontinuierlich erfassten Hauptmessgrößen und die zu deren Ermittlung benötigten Messgeräte mit ihren Messbereichen in Kombination mit deren entsprechenden Messgenauigkeiten sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Das Flügelradanemometer (Fa. Airflow[®]) dient der Messung des Volumenstromes und damit zur genauen Berechnung der NH₃-Emission (Kap. 2.1.2) beziehungsweise darüber die Möglichkeit, die Wirkung der Ureaseinhibitoren zu berechnen (vgl. Kap. 4.1.6). Mit den beiden Luftgeschwindigkeitssensoren (Fa. Schmidt[®]) werden die Strömungsbedingungen (Luftgeschwindigkeiten etwa fünf Millimeter bis zehn Millimeter oberhalb der emittierenden Oberfläche) kontrolliert. Diese werden aber nicht zur Berechnung der NH₃-Emission herangezogen. Die NH₃-Konzentration wird mit einem Binos 4b[®] NDIR Gasmessgerät (Fa. Rosemount[®]) in der Zu- und Abluft abwechseln kontinuierlich gemessen um über die Differenzmethode die Hintergrundkonzentration bei der Berechnung der Gaskonzentration berücksichtigen zu können.

Tabelle 14 führt kontinuierlich- und diskontinuierlich erfasste Randparameter und die zur deren Ermittlung benötigten Messgeräte mit ihren Messbereichen und der entsprechenden Messgenauigkeit auf. Die Nutzung des Hitzdrahtanemometers erstreckte sich auf die Arbeiten in den Vorversuchen zur Validierung des Messsystems (vgl. Kap. 4.1.1).

Tab. 14: Randparameter im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem zur Messung von Emissionen mit Gerätetyp, Messbereich und Genauigkeit

Messgröße	Messgerät / Gerätetyp / Verfahren	Messbereich	Genauigkeit
Kontinuierliche Erfassung			
Temperatur Zu- und Abluft	Standardklimafühler; PT100, Widerstand; Fa. Rotronic [®] Hygroclip-S	-40 °C – + 85 °C	± 0,3 K
Temperatur über emittierender Fläche	Thermische Strömungssensoren; Fa. Schmidt [®] -Technology SS 20.502	-20 °C - + 85 °C	± 6 % vom Messwert
Oberflächentemperatur	Rotronic [®] AC 1905; Pt 100 Klasse A, Widerstand; Fa. Rotronic [®]	-70 °C – 300 °C	± 0,15 K (bei 0 °C)
rel. Luftfeuchte Zu- und Abluft	Standardklimafühler; Kapazitiv; Fa. Rotronic [®] Hygroclip-S	0 % – 100 %	± 1,5 % rF
Diskontinuierliche Erfassung			
pH-Wert emittierende Oberfläche	Spezialmesskette SenTix [®] Sur, Fa. Wtw	2 – 13 pH	0,01 pH
Luftgeschwindigkeit (Windkanal- Vorversuche)	Hitzdrahtanemometer Velocicalc [®] Plus 8386A, Fa. TSI	0 m s ⁻¹ – 50 m s ⁻¹	± 3 % der Anzeige oder ±0,015 m/s
Temperatur (Windkanal- Vorversuche)	Hitzdrahtanemometer Velocicalc [®] Plus 8386A, Fa. TSI	-10 °C – 60 °C	± 0,3 °C Auflösung 0,1°C

Die Aufzeichnung und Verarbeitung der Messdaten (Tab. 13 und Tab. 14) erfolgt mit einem computergesteuerten Messwerterfassungssystem (Fa. Spectra[®]). Alle Hardwarekomponenten werden dabei von der Messwerterfassungssoftware DASyLab[®] Pro 7.00.05 unterstützt und können mit dieser gesteuert werden. Die Software ermöglicht online eine Berechnung, graphische Darstellung und Abspeicherung aller Messsignale. Die Software übernimmt ebenfalls die Ansteuerung der elektropneumatischen 2/2-Wege-Ventile (Messstellenumschalter zwischen Zu- und Abluft im Windkanal), die dem Gasanalysegerät vorgeschaltet sind. So werden, in jedem Messzeitintervall (90 Sekunden) (Abb. 10) nach einer Einpegelzeit (75 Sekunden), aus den fünfzehn Daten der Erfassungszeit (15 Sekunden), der arithmetische Mittelwert gebildet und als Messwert zusammen mit dem arithmetischen Mittelwert der dazugehörigen Randparametermesswerten abgespeichert. So werden die Luftproben von Zu- und Abluft in kurzer Zeit nacheinander angesaugt und damit nahezu kontinuierlich die Gaskonzentrationen und Randparameter ermittelt.

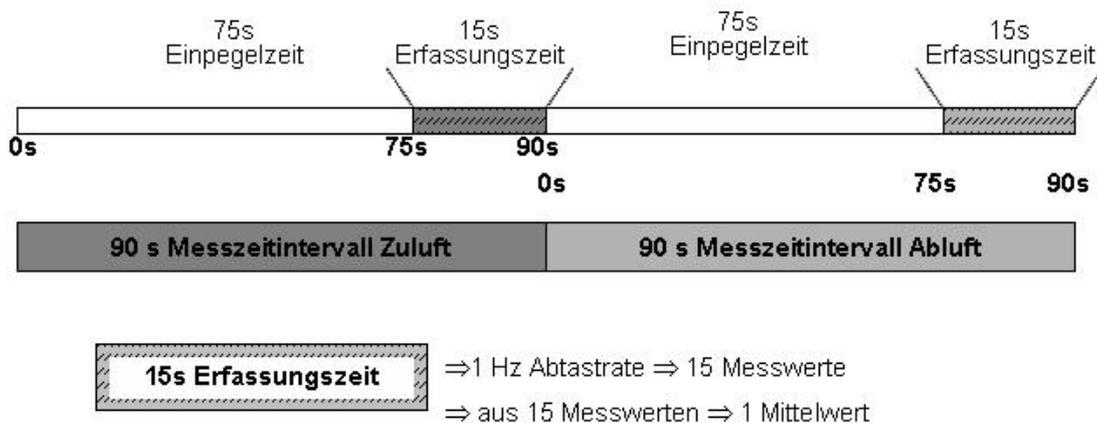


Abb. 10: Zusammensetzung des Messzyklus im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem

Die Charakteristik des Ansprech- und Abklingverhaltens des NH₃-Messgerätes sowie die Wasserdampfquerempfindlichkeit (Kap. 2.1.3) wurden in Anlehnung an HARTUNG (1995), BROSE (2000) und GALLMANN (2003) bei den vorliegenden Untersuchungen berücksichtigt. Die Nullpunktdrift des Binos 4b[®] wurde vor jedem neuen Versuchsansatz mit einem Nullgas (99 % N₂) überprüft und falls notwendig korrigiert. Des Weiteren diente vor jedem neuen Versuchsansatz ein definiert vorgemischtes Prüfgas (78,1 ppm Ammoniak der Fa. SIAD[®]) zur Kontrolle und Kalibrierung der Empfindlichkeit des Binos 4b[®] auf die Indikatorsubstanz Ammoniak. Auch die Sensoren und Messgeräte zur Erfassung der Randparameter (Tab. 13 und Tab. 14) wurden kontinuierlich kontrolliert, gewartet und kalibriert.

Um nur exakte Daten in die weiterführenden Berechnungen einzuschließen, wurden die Messdaten hinsichtlich der Drift- und Wasserdampfkorrekturen der Gaskonzentrationen, der Plausibilität und Vollständigkeit der Datensätze und der Berücksichti-

gung technischer und besonderer Ereignisse geprüft. Die Datensätze für die weitere Ergebnisauswertung wurden aus den Gesamtdatensätzen des Versuchsplanes (Kap. 4.1.5) erfasst und zusammengestellt (vgl. Tab. A 3).

3.1.4 Simulation von Stallböden als emittierende Oberfläche

Zur Simulation der Harnstoffspaltung und damit der NH_3 -Freisetzung auf Stallböden sowie die Untersuchung der Dosis- Wirkungsbeziehungen der Ureaseinhibitoren sollten Versuchsbodenbeläge möglichst praxisnah als emittierende Oberfläche im Wi-WaSys (Abb. 9) fungieren. Auf diesen wurde in den Untersuchungen die Harnstoffhydrolyse (Kap. 2.1) künstlich induziert, um darüber eine reproduzierbare NH_3 -Freisetzung auszulösen.

Aufbau und Vorbehandlung der neuen Versuchsbodenbeläge unter laborähnlichen Bedingungen

Hierzu sind Versuchsbodenbeläge aus Beton und Gummi von Stallbodenherstellern speziell angefertigt worden (Abb.11).

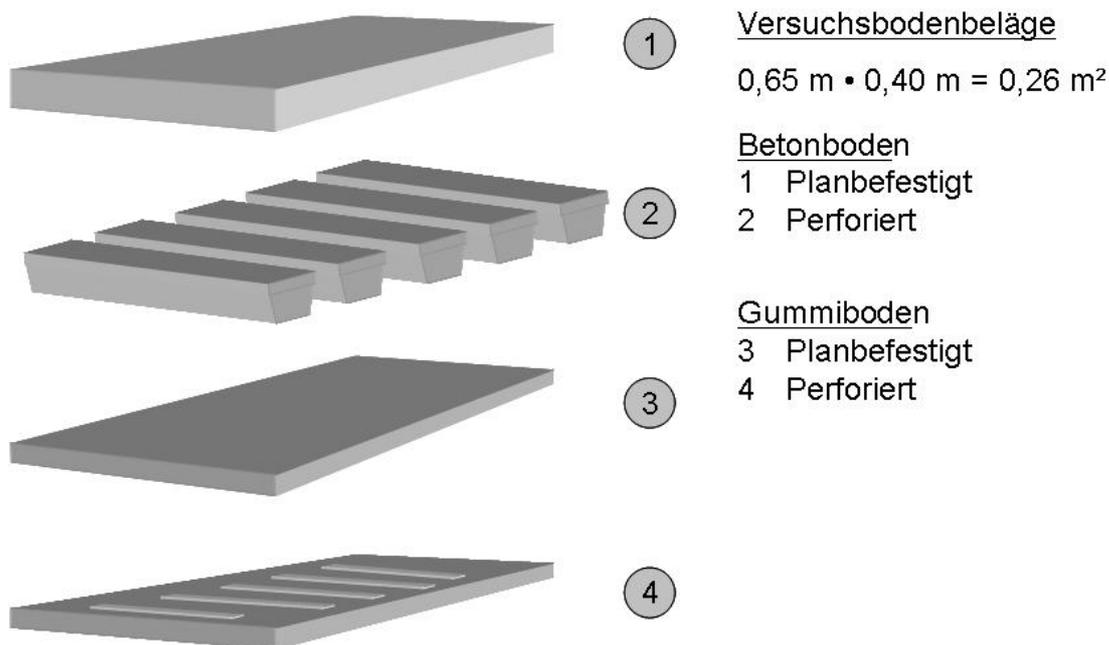


Abb. 11: Schematische Darstellung der Versuchsbodenbeläge zum Einbau in das Windtunnel-Wasserbad-Messsystem

Um alters- und nutzungsbedingte Materialunterschiede zwischen neuen Bodenmaterialien und langjährig unter Nutzung befindlichen Stallböden (zum Beispiel hohe pH-Werte) zu minimieren, sind die Versuchsbodenbeläge im Sommer 2004 (parallel zur

Bauphase des WiWaSys im Jahr 2004) räumlich getrennt vom Praxisstallbetrieb unter weitgehend laborähnlichen Bedingungen nebeneinander ausgelegt worden (Abb. A 17). Diese wurden mit regulären Exkrementen von Milchkühen aus dem Praxisbetrieb und synthetischer Harnstofflösung über einen Zeitraum von sechs Wochen (August 2004 bis September 2004) einer kontrollierten und definierten Vorbehandlung zur Einstellung der Ureaseaktivität (künstlich provozierte Alterung) unterzogen. In dieser Zeit wurde die Ureaseaktivität mit der Standardmessmethode auf den Böden gemessen (Kap. 3.2) und dabei unterschiedliche Behandlungsvarianten der Vorkonditionierung getestet. Die Vorgehensweise ist aus Abb. A 17 ersichtlich sowie der zu Grunde liegende Zeit- und Behandlungsplan in Tab. A 27 aufgeführt. Nach dem Messzeitraum verblieben die somit vorkonditionierten Versuchsbodenbeläge solange verschmutzt und abgetrocknet im Anbindestall, bis sie für die weiteren Versuche nach Bedarf ins Labor geholt wurden.

Parallel zu den Messungen auf den neuen Versuchsbodenbelägen wurden auch Proben auf dem Praxisboden im Liegeboxenstall direkt während des laufenden Betriebs entnommen, um erste Ureaseaktivitätswerte auch von langjährig genutzten Stallböden, das heißt unter typischen Praxisbedingungen, zu erhalten. Hierdurch sollten Informationen über Aktivitätsunterschiede zwischen den neuen Versuchsbodenbelägen und alten, unter Nutzung stehenden, Belägen generiert werden.

Randparameter

Während des Ureaseaktivitätsversuchs (2004) wurden Randparameter aufgezeichnet, um spätere Ergebnisinterpretationen vornehmen zu können (Tab. 15).

Tab. 15: Erfasste Randparameter bei den Ureaseaktivitätsversuchen im Stall

Parameter	Position	Fabrikat	Genauigkeit	Messort
Kontinuierliche Erfassung				
Temperatur + Luftfeuchte	2 Sensoren in Oberflächenhöhe mit Datenloggeraufgestellt	Fa. Rotronic® Hygroclip-S	±0,3 K (PT100, Widerstand) ± 1,5 % rF (kapazitiv)	Anbindestall (401)
Diskontinuierliche Erfassung				
Oberflächentemperatur Versuchsplatten und Bodenbelag	an den Mess-tagen	- Kane-May Ltd. Digitalthermometer	± 0,1 K ± 0,4 % vom Messwert	Anbindestall (401) Liegeboxenlaufstall (401)
		Fa. Greisinger® Mantelthermoelement GTF 101-5/10500 (Typ K)		Unterer Lindenhof (402)
Oberflächen pH-Wert	an den Mess-tagen	- Fa. WtW® Multi 340i	± 0,01 pH	Anbindestall (401) Liegeboxenlaufstall (401)
		- SenTix®Sur Oberflächenmesskette	- Flachmembran Ringspalt-dia-phragma	Unterer Lindenhof (402)

Dazu sind zwei Klimadatenlogger in Oberflächenhöhe vor und hinter dem Versuchsaufbau positioniert worden. Diese speicherten in 20-Minuten-Intervallen automatisch Temperatur und relative Luftfeuchtedaten und wurden in regelmäßigen Abständen ausgelesen.

An jedem Versuchstag erfolgte im Vorfeld der Ureaseaktivitätsmessungen eine diskontinuierliche Erfassung der pH-Werte auf den unterschiedlichen Versuchsbodenbelägen mit einer Oberflächen-pH-Messkette. Dabei wurde aus drei Einzelmessungen pro Versuchsplatte der Mittelwert gebildet. Parallel dazu wurde mit einem Digitalthermometer mit Thermoelementfühler die Oberflächentemperatur erfasst. Mit drei Einzelmessungen pro Versuchsplatte wurde der Mittelwert gebildet und die Temperaturkompensation des pH-Wertes durchgeführt. Die pH-Wert- und Temperaturdaten wurden handschriftlich auf einem Protokollbogen notiert und später am Computer eingegeben. Unmittelbar vor jeder Messung wurde der Bereich der pH- und Temperaturmessung mit einem Handschieber partiell abgezogen um auch tatsächlich den pH-Wert an der Oberfläche zu messen und nicht den pH-Wert des Exkrementes.

Verwendete Substrate im Labor im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem

Substratspezifika hinsichtlich der Inhaltsstoffe und Konsistenz wurden über den Versuchszeitraum diskontinuierlich begleitend erfasst. Aufgrund der sehr flach verschmutzten Oberfläche und des damit nur wenigen Substrates, konnten keine Input/Output-Kalkulationen und damit gegebenenfalls durch den Inhibitor bedingte Veränderungen in der Substratschicht gemessen werden.

Bezüglich möglicher Veränderungen des Substrates durch den Inhibitoreinsatz wird auf die Arbeit von REINHARDT-HANISCH (2007) verwiesen, bei dem in einem Behälter-Wasserbad-Messsystem mit 28 Messbehältern (jeweils mit zwei Litern Flüssigmist befüllt), Grundlagenuntersuchungen zur Wirkung von Ureaseinhibitoren im Flüssigmist durchgeführt wurden (Kap. 2.3.2).

Nachdem ein Vorkonditionierungsverfahren der Versuchsbodenbeläge beschrieben werden konnte (vgl. Kap. 4.1.4), wurde Flüssigmist im Vergleich zu frischem Exkrement vom Stallboden als Substrat verwendet.

3.2 Messung von Ureaseaktivität auf emittierenden Oberflächen

Die Messung der Ureaseaktivität erfolgte in Anlehnung an die von BRAAM et al. (1997a), BRAAM et al. (1997b), BRAAM und SWIERSTRA (1999) und MONTENY (2000), angewendete Standardmessmethode (Kap. 2.1.5). Die Standardmessmethode ist sowohl parallel zur kontinuierlichen NH_3 -Messung im Windkanal eingesetzt worden, als auch ausschließlich im Praxisstall auf dem Stallbodenbelag. Diese Konstellation ergab damit eine Schnittstelle zwischen Labor- und Praxisstalluntersuchungen um die Wirkung der Ureaseinhibitoren auch hinsichtlich der NH_3 -Minderung im Stall beschreiben und abschätzen zu können.

Die unten aufgeführte Abbildung 12 zeigt die schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur diskontinuierlichen Messung der Ureaseaktivität im Windkanal auf dem emittierenden Versuchsbodenbelag (links) und in der Praxis (rechts).

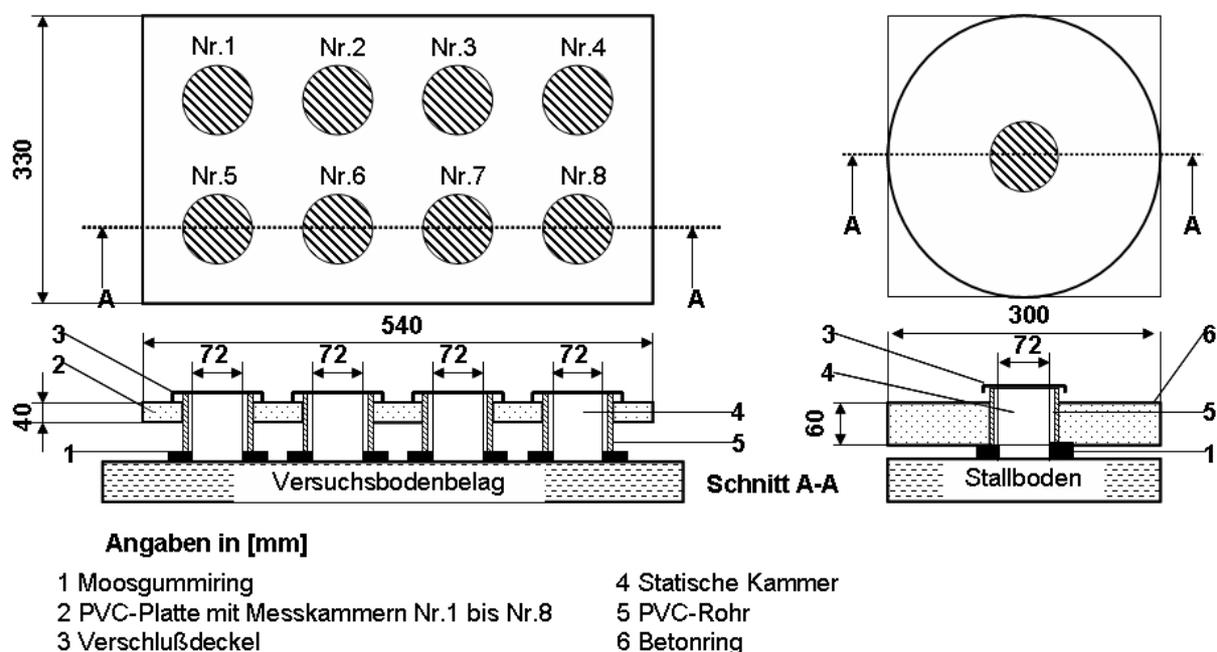


Abb. 12: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Messung der Ureaseaktivität (Messprinzip Statische Kammer; links Anwendung im WiWaSys; rechts Anwendung auf dem Stallboden; vgl. Abb. A 5 Mitte) (verändert nach BRAAM und SWIERSTRA 1999)

Ein PVC-Rohr, das zur Beschwerung und Abdichtung gegenüber der Messoberfläche von einem Betonring umgeben ist, wird senkrecht auf die zu messende Messposition gestellt (Messprinzip statische Kammer). Das PVC-Rohr hat einen Durchmesser von 80 Millimetern und eine Höhe von 60 Millimetern. Da zur Aktivitätsmessung Harnstoff-Lösung (HSL) in das Rohr eingegeben wird, muss das Rohr zwischen Rohrstirnseite und Messfläche abgedichtet werden. Dies erfolgt mit Hilfe eines weichen Moosgummiringes ($D = 72$ Millimeter). Nach jeder Messung wird der Ring durch einen unbenutzten Moosgummiring ausgetauscht, so dass keine eventuell anheften-

den Verschmutzungen in die nachfolgenden Messungen verschleppt werden. Auf der Oberseite fungiert eine Petrischale aus Plastik als Verschlussdeckel der statischen Kammer. Die benutzten Dichtungsringe (Moosgummiringe) und Petrischalen eines Versuchstages werden mit heißem Wasser und Spülmittel gewaschen und im Anschluss mit Spiritusalkohol desinfiziert.

Der Ablauf der Probennahme verläuft dabei nach folgendem Schema: Es werden 55 Milliliter einer synthetischen Harnstofflösung (Konzentration 10 g l^{-1}) mit einer Dispensette (die Temperatur der Harnstofflösung wurde mittels Mantelthermoelement der Fa. Greisinger[®] gemessen) in das PVC-Rohr eingegeben. Nach sofortigem Umrühren wird mit einer Pipette fünf Milliliter Probenflüssigkeit (Zeitpunkt t_0) aus dem Zylinder entnommen, die Probe direkt in eine vorbereitete Probenflasche gefüllt und der Zylinder mit der Petrischale abgedeckt. Um den Vorgang der Harnstoffhydrolyse (Gleichung 2.1) sofort nach Probenentnahme in der Probenflasche zu stoppen, sind in die Probenflasche bei der Versuchsvorbereitung ein Milliliter einmolarer Salzsäure (HCL) pipettiert worden (Prinzip Säurefalle, Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichtes von Ammoniak zu Ammonium). Nach 30 Minuten (Zeitpunkt t_{30}) wird eine zweite Probe wie bei t_0 entnommen und in ein weiteres vorbereitetes Probenfläschchen gegeben. Für einen Versuchsdurchlauf im WiWaSys werden aus vier der acht zur Verfügung stehenden Messkammern (Abb. 12, links) randomisiert Proben entnommen. Für die Praxisuntersuchungen stehen sieben mobile Kammern (Abb. 12, rechts) zur Verfügung die parallel zeitversetzt in einem siebenener Durchgang beprobt werden. Die Proben werden anschließend bis zu deren Analyse im Labor des Instituts eingefroren und vor der Laboranalyse aufgetaut.

Die Analysen sind mit Hilfe von Ammoniumküvetten tests nach Fa. Hach-Lange[®] mit einem Photometer LASA[®] 10 auf die Ammoniumstickstoffkonzentration pro Liter ($\text{mg NH}_4^+ \text{-N l}^{-1}$) der Absorptionslösung bestimmt worden (vgl. WÖRNER et al. 1997). Dabei wurden in der Regel Küvetten tests LCK Nr. 303 (Messbereich 2,0 bis 47 $\text{mg NH}_4^+ \text{-N l}^{-1}$) und bei erwartbaren geringen Konzentrationen LCK Nr. 304 (Messbereich 0,015 bis 2,0 $\text{mg NH}_4^+ \text{-N l}^{-1}$) verwandt (Tab. 16). Die Gleichwertigkeit der Küvetten tests mit anderen Analyseverfahren durch Vergleichsuntersuchungen auf Grundlage der DIN 38402 (1987) war vom Hersteller gesichert, wurde aber außerdem durch eigene Laborproben mit Kontroll- und Standardlösungen gegengeprüft.

Tab. 16: Kenndaten des Photometers und der Küvettentests zur analytischen NH_4 -Konzentrationsbestimmung (verändert nach HANDBUCH ZUR PHOTOMETRISCHEN BETRIEBSANALYTIK 1996)

Messgerät	Messbereich	Genauigkeit
Photometer LASA® 10 Fa. Dr. Lange	Wellenlänge 340 – 600 nm	<ul style="list-style-type: none"> • Automatischer Nullabgleich • Nullpunktstabilität: $\pm 0,0001 \text{ E/h}$ • Reproduzierbarkeit: $\pm 0,001 \text{ E}$ bei $E = 1,0$
Küvettentest LCK 304 Küvettentest LCK 303 Fa. Dr. Lange	$0,015 - 2,0 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N l}^{-1}$ $2,0 - 47 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N l}^{-1}$	<ul style="list-style-type: none"> • Sensitivität: $0,01 \text{ mg l}^{-1}$ • Sensitivität: $0,1 \text{ mg l}^{-1}$ • Wiederfindungsrate: 97 – 101 % • Störionen: primäre Amine werden mit erfasst, $\text{SO}_4^{2-} \leq 1000 \text{ mg/l}$, $\text{Na}^+ \leq 500 \text{ mg/l}$ • Temperatur: 20 °C • Extinktionsmaximum nach 15 min
Dispensette zum Abfüllen der Harnstofflösung	10 – 100 ml	<ul style="list-style-type: none"> • $\pm 0,5 \%$ oder 0,5 ml
Pipette zur Probenentnahme (t_0 und t_{30})	0,5 – 5 ml	<ul style="list-style-type: none"> • $\pm 0,5 \%$ oder $\pm 0,025 \text{ ml}$

In den Laboranalysen lag die Ammoniumstickstoffkonzentration für die Zeitpunkte t_0 und t_{30} in der Einheit $\text{mg NH}_4^+ \text{-N l}^{-1}$ vor. Durch Differenzbildung ($t_{30} - t_0$) wurde das in 30 Minuten gebildete Ammonium ermittelt und stellte darüber indirekt den Maßstab für die Aktivität der Ureasebakterien in der Lösung beziehungsweise auf der Messfläche (Stallboden) dar. Um die Ergebniswerte von der Oberfläche pro Flächeneinheit (m^2) und Zeiteinheit (h) darzustellen, wurden die Analyseergebnisse mit folgender Gleichung (3.1) in Anlehnung an BRAAM und SWIERSTRA (1999) umgerechnet.

$$\frac{1 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N} \cdot V \cdot l \cdot 2 \cdot 10000 \text{ cm}^2}{l \cdot 1000 \text{ ml} \cdot h \cdot \text{m}^2 \cdot A} = 24,57 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1} \quad (3.1)$$

V = über 30 Minuten einwirkende Menge (Volumen) an Harnstofflösung (50 ml)

A = Fläche des Moosgummidichtringes gegenüber dem Boden ($40,7 \text{ cm}^2$)

Die Entwicklungs- und Aufbauarbeiten für die Labormessungen bestehend aus,

- Aufbau des Windtunnel-Wasserbad-Messsystems,
- Aufbau von Stallböden als emittierende Oberfläche (Versuchsbodenbeläge),

- Vorbehandlung der Versuchsbodenbeläge (Künstlich induzierte Alterung in laborähnlicher Umgebung),
- und erste Praxismessungen mit der Standardmessmethode waren damit abgeschlossen.

Für das weitere Projekt wurde festgelegt, die Untersuchungen nur auf zwei Bodenmaterialien der Praxis weiterzuführen. Somit sind jeweils drei planbefestigte Beton- und Gummiböden (Rautenmuster) für die weiteren Versuche ausgewählt und mit dem Messaufbau B „planbefestigte Böden“ (Abb. 9) durchgeführt worden.

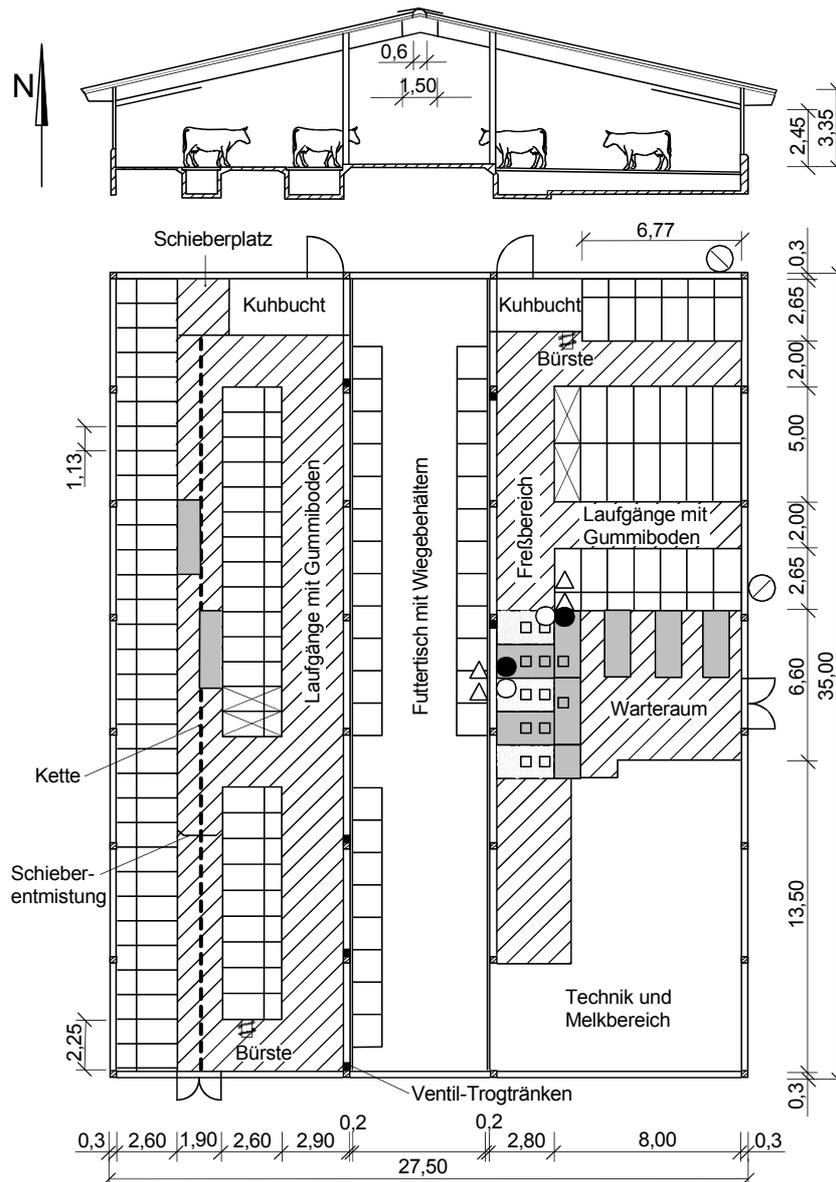
3.3 Versuchsdurchführung in der Praxis

Die Praxisuntersuchungen (Juni 2005 bis November 2005; Mai 2006 bis Juni 2006, Oktober 2006) wurden im Liegeboxenlaufstall für 65 Milchkühe der Universität Hohenheim angelegt und mit der Standardmessmethode von BRAAM und SWIERSTRA (1999) durchgeführt. Im weiteren Verlauf (Juli 2006 bis Januar 2007) sind zusätzliche Untersuchungen im Versuchsstall des Instituts für Agrartechnik für Mastschweine (Versuchsstation Unterer Lindenhof der Universität Hohenheim) auf dem Stallboden ausgeführt worden um die Wirkung der Ureaseinhibitoren grundsätzlich auch im Bereich der Schweinehaltung zu untersuchen.

Versuchsumgebung und Aufbau der Versuche im Liegeboxenlaufstall und Schweinemaststall werden nachfolgend dargestellt und beschrieben. Eine Gesamtübersicht über die Praxisversuche gibt Abbildung A 16.

3.3.1 Liegeboxenlaufstall - Versuchsstation (401) Meiereihof

Das Stallgebäude des Meiereihofes ist ein Liegeboxenlaufstall mit Trauf-First-Belüftung für 65 Milchkühe (Abb. 13). Es besteht die Möglichkeit die Stallseiten mit Windschutznetzjalousien zu verschließen die aber während der Messungen geöffnet waren. Um für eine ausreichende Luftbewegung im Liege- und Fressbereich zu sorgen, sind an beiden Futtertischseiten jeweils drei Ventilatoren hintereinander in einer Höhe von vier Metern so angebracht, dass die Funktionsbereiche angeströmt werden können. Der Tierbereich des Stallgebäudes ist voll unterkellert. Der Spaltenboden ist komplett mit perforierten Gummibodenelementen Typ-Kura-S® der Firma Kraiburg ausgelegt. Im Fressbereich wurden drei Gummielemente vom Stallboden entfernt um den darunter befindlichen Betonboden wieder freizulegen. Dies ist mit der Absicht vorgenommen worden, den Einsatz von Inhibitoren nicht nur auf Gummiböden, sondern auch auf Betonböden zu untersuchen. Im Bereich des Liegeboxenganges (Linke Stallseite) reinigt zusätzlich ein zeitgesteuertes Schieberentmistungssystem achtmal je Tag den Stallboden.



Zielflächen Ureaseinhibitorapplikation

- Warterraum $3 \cdot 1 \text{ m}^2$ (Gummiboden) Schieber $2 \cdot 1,5 \text{ m}^2$ (Gummiboden)
- ▨ Freßbereich $6 \cdot 0,08 \text{ m}^2$ (Gummiboden)
- Freßbereich $6 \cdot 0,08 \text{ m}^2$ (Betonboden)

Randparameter

- ⊙ Außentemperatur und relative Luftfeuchte (Nordseite)
- ⊙ Außentemperatur und relative Luftfeuchte (Ostseite, Traufhöhe)
- △ Stalltemperatur und relative Luftfeuchte (in 1,5 m Höhe)
- Betonbodentemperatur
- Gummibodentemperatur

Abb. 13: Grundriss des Liegeboxenlaufstalles (Versuchsstation 401) mit Anordnung der Zielflächen zur Inhibitorapplikation und Beprobungspunkten für Randparameter

Die Versuche wurden an drei unterschiedlichen Messorten im Stall (Warteraum, Fressbereich, Laufgang mit Schieberentmistung), abwechselnd und jeweils für eine Woche in einem der drei Bereiche, durchgeführt (Abb. 14).

Diese Versuchsanordnung resultierte aus einer Vielzahl von Voruntersuchungen und erfüllte folgende Gesichtspunkte für die angestrebten Versuchsreihen hinsichtlich der Messung der grundsätzlichen Wirkung von Ureaseinhibitoren im Praxisstall und der Entwicklung einer Prinziplösung zu deren Applikation:

- Die Versuche waren so integriert, dass der Praxisbetrieb weitgehend unbeeinflusst weitergeführt werden konnte (Praxisbezug);
- Durch die lange Versuchsphase (Juni 2005 bis November 2005; Mai, Juni 2006 und Oktober 2006) wurden jahreszeitliche Effekte mit abgegriffen (Abb. A 16);
- Es wurden unterschiedlich durch Kuhverkehr beanspruchte Bodenbereiche des Stalles beprobt;
- Unterschiedliche Oberflächenzustände lagen vor (trocken/nass/mit starker Exkrementbeschmutzung/geringerer Exkrementbeschmutzung);
- Es wurde auf zwei Bodenmaterialien gemessen (Beton- und Gummiboden; durch Herausnahme von drei Gummibodenelementen wurde Betonboden im Fressbereich freigelegt);
- Durch kleine Zielflächen (von 0,08 m² bis 1 m² Größe je Zielfläche) wurde zunächst nur wenig Ureaseinhibitor benötigt;
- Unterschiedliche Konzentrationen und Aufgabefrequenzen konnten flexibler variiert werden;
- Unabhängigkeit der Standardmessmethode vom Lüftungsverfahren;
- Messung der Ureaseaktivität und Inhibitorwirkung direkt am Boden;
- Zur Messung der Ureaseaktivität standen je Messdurchlauf sieben statische Messkammern zur Verfügung, jeder Messdurchlauf dauerte mit Vor- und Nachbereitung etwa eine Stunde bis eineinhalb Stunden;
- Damit ließen sich je Tag und unter optimalen Bedingungen maximal vier Messdurchläufe mit jeweils sieben statischen Messkammern realisieren;
- Bevorzugte Aufgabe des Ureaseinhibitors Typ D (zur Sondierung Typ C);
- Aufgabefrequenz einmalig (Inhibitor einmal am ersten Versuchstag appliziert, Aufgabefrequenz dreimalig (Inhibitor jeweils einmal am ersten, zweiten und dritten Versuchstag appliziert);
- Aufgabekonzentrationen (1 • 3 mg m⁻², 1 • 30 mg m⁻², 1 • 300 mg m⁻², 3 • 2,5 mg m⁻², 3 • 5 mg m⁻², 3 • 10 mg m⁻²);
- Der Inhibitor wurde mit einer Wassermenge von 200 ml m⁻² appliziert.

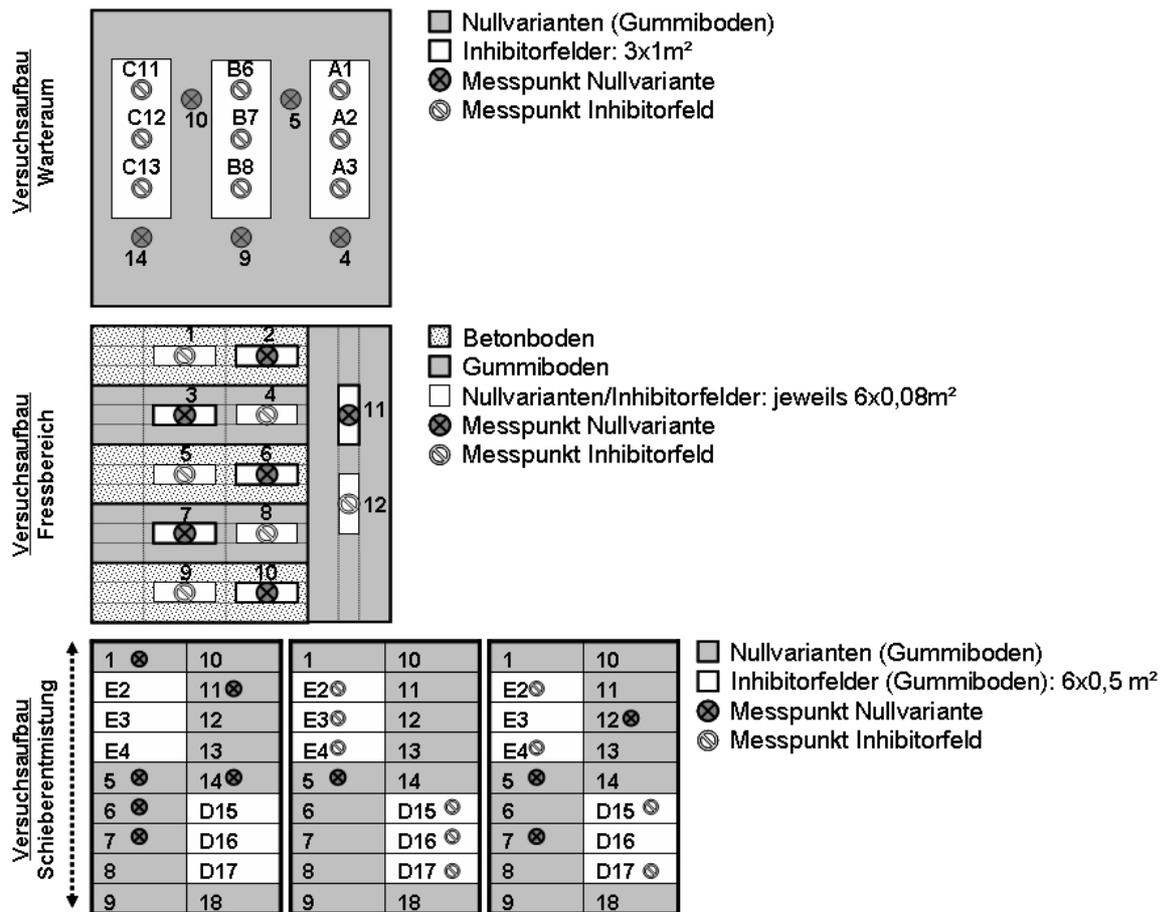


Abb. 14: Schematischer Aufbau der Versuche im Liegeboxenlaufstall im Fressbereich (F), Schieberbereich (S) und Warteraum (W)

Ureaseinhibitor wurde im Warteraum immer mittags und im Fressbereich zu Messbeginn mittags und an den darauf folgenden Tagen vormittags in den randomisiert ausgewählten Zielflächen appliziert und etwa für eine Stunde einwirken gelassen, bis nachfolgende Ureaseaktivitätsmessungen durchgeführt wurden. So konnte über einen in der Regel viertägigen Versuchszeitraum nach einem Zeitplan (Tab. A 28) vor und nach Inhibitoraufgabe (vormittags und nachmittags) die Ureaseaktivität gemessen werden. Daraus ergaben sich unterschiedliche zeitliche Abstufungen zum Inhibitoraufgabezeitpunkt. Im Bereich der Schieberentmischung war zwischen den Reinigungsdurchläufen des Schiebers gemessen worden, so dass Effekte des Schiebers auf die Ureaseaktivität und damit auf die Wirkung des Ureaseinhibitors abgegriffen wurden. Für die Dauer der Versuche waren die Messbereiche vom Kuhverkehr abgetrennt, im Anschluss der Messungen konnten sich die Tiere wieder bis zum nächsten Tag im gesamten Stall frei bewegen. Der Schieber durchlief im Anschluss der Messungen wie gewohnt seine acht Reinigungszyklen bis zum nächsten Morgen. Damit beinhalteten die Ergebnisse auch gewollte Verschleppungseffekte wie unter praxistypischen Bedingungen.

3.3.2 Schweinemaststall - Versuchsstation (402) Unterer Lindenhof

Es sollten grundsätzliche Aspekte zum Ureaseaktivitätsniveau in der Schweinehaltung und der Wirkung von Ureaseinhibitoren ergänzend zu den Untersuchungen in der Rinderhaltung untersucht werden. Dazu wurden Sondierungsmessungen im Versuchsstall für 220 Mastschweine durchgeführt. Detailbeschreibungen zum Versuchsstall finden sich bei HARTUNG (2001a), GALLMANN (2003) und HÄUSSERMANN (2006). Drei bis sechs Wochen vor den Sondierungsmessungen wurden zehn Zuchtläufer in die beiden Buchten des sauberen Abteiles eingestallt (Abb. 15), damit sich eine ureasebildende Mikroflora auf dem Stallboden aus Beton ausbilden konnte. Während sich in der Bucht (Nord) nach Messbeginn keine Schweine mehr zwischen den Ureaseaktivitätsmessungen aufhielten (ohne Schweineverkehr), wurden in der Bucht (Süd) zwischen den Ureaseaktivitätsmessungen Tiere eingestallt (mit Schweineverkehr).

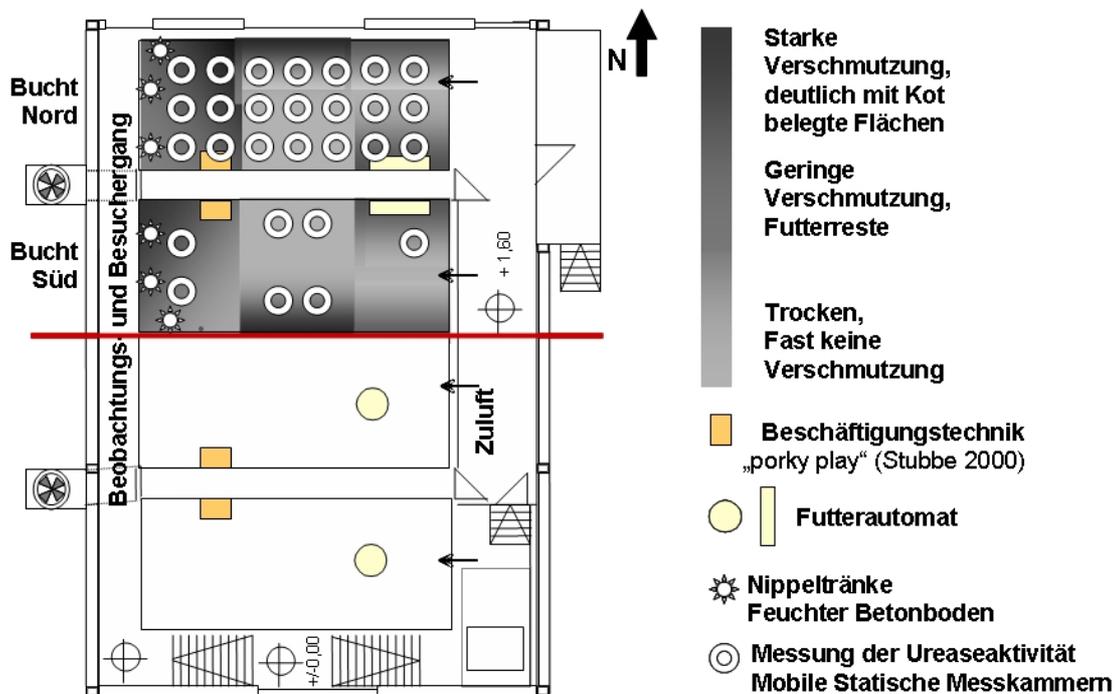


Abb. 15: Grundriss des Hohenheimer Versuchsstalles für Mastschweine (verändert nach HÄUSSERMANN 2006)

Die Ureaseaktivität wurde zum einen über einen zeitlichen Verlauf ohne Tierbeeinflussung aufgenommen und zum anderen bei ständiger Neuerkotung. Die Versuchsübersichten und Zeitpläne der Ureaseaktivitätsmessungen sind in Abb. A 18, Abb. A 19 und Abb. A 20 und Tab. A 29, Tab. A 30 und Tab. A 31 dargestellt.

Das Ziel der Messungen im Schweinemaststall war:

- Messen der unbeeinflussten Ureaseaktivität und Erfassung der Variabilität im Schweinemaststall auf Betonboden;
- Applikation des Ureaseinhibitors und Messung der Inhibitorwirkung auf die Ureaseaktivität (Ist die Anwendung vergleichbar der Anwendung im Rinderstall, reduziert der Ureaseinhibitor die Ureaseaktivität auch im Schweinestall, welche Inhibitorkonzentration ist notwendig);
- Formulierung einer ersten Applikationsroutine.

Die Untersuchungen gliederten sich dabei in zwei Versuchsphasen:

Versuchsphase 1 (VP 1)		
Abb. A 18	16.06. bis 22.06.2006	Bucht Nord
Tab. A 29	(ohne Inhibitor)	Messung quer durch die Bucht
	23.06.2006	Bucht Süd
	(ohne Inhibitor)	Messung in Funktionsbereichen
Abb. A 19	26.06. bis 04.07.2006	Bucht Nord
Tab. A 30	(mit Inhibitor)	dreimalig 2,5 mg m ⁻²
		Bucht Süd
		einmalig 2,5 mg m ⁻² in Funktionsbereichen
Versuchsphase 2 (VP 2)		
Abb. A 20	04.12. bis 12.12.2006	Bucht Nord
Tab. A 31	(mit Inhibitor)	Nullvarianten (Trocken, 200 ml, 400 ml)
		Inhibitorvarianten (dreimalig 4 mg m ⁻² und dreimalig 8 mg m ⁻²)
		Wassermenge (200 ml und 400 ml)

Die Anzahl der je Versuchstag durchgeführten Messdurchläufe im Schweinemaststall konnte aufgrund der kürzeren Laufwege und der insgesamt kleineren Messanordnung in der Bucht unter optimalen Bedingungen, bis maximal sechs Messdurchläufe mit je sieben mobilen statischen Messkammern beinhalten.

3.3.3 Berechnung der Inhibitorwirkung im Praxisstall

Die Ureaseaktivität wurde in kleinen abgegrenzten Teilflächen auf dem Stallboden (vgl. Abb. 14, Abb. 15, Abb. A 18, Abb. A 19, Abb. A 20) mit Hilfe der sieben mobilen statischen Kammern gemessen. Damit eine Zuordnung der Messflächen vorgenommen werden konnte, wurden diese in vier Kategorien wie folgt eingeteilt:

Bei Versuchsbeginn und vor Inhibitorapplikation:

- Feld 0 = Nullvariante Referenzfeld
- Feld 1 = Nullvariante Inhibitorfeld

Nach Inhibitorapplikation

- Feld 2 = Referenzfeld (in den Referenzfeldern könnte durch Verschleppung die Ureaseaktivität geringer als in den Nullvarianten sein)
- Feld 3 = Inhibitorfeld (Felder in denen Inhibitor appliziert wurde, hier wird eine geringe Ureaseaktivität im Vergleich zu den Nullvarianten erwartet)

Zur Berechnung der Inhibitorwirkung (Gleichung 3.2) wurde die gemessene Ureaseaktivität in den Inhibitorfeldern ins Verhältnis zum Mittelwert aus Ureaseaktivität der Nullvarianten Referenzfeld und Nullvariante Inhibitorfeld zu Versuchsbeginn gesetzt. Die Ureaseaktivität im Referenzfeld ist dabei, wegen der möglichen Verschleppung des Inhibitors nach dessen Applikation, nicht zur Berechnung der Inhibitorwirkung herangezogen worden. Die Ureaseaktivitäten der Referenzfelder gaben aber wichtige Rückschlüsse über mögliche Verschleppungseffekte des Inhibitors wider.

$$100 - \frac{\text{Ureaseaktivität Inhibitorfeld} \cdot 100}{\text{Mittelwert aus Ureaseaktivität Nullvariante Referenzfeld und Nullvariante Inhibitorfeld (Tag 0)}} = \frac{\text{Minderung Ureaseaktivität}}{[\%]} \quad (3.2)$$

Einheit: Ureaseaktivität in $[\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}]$

3.3.4 Stallklimaerfassung im Rinder- und Schweinemaststall

Damit Zusammenhänge zwischen Ureaseaktivität und der Wirkung der Ureaseinhibitoren zu ammoniumbildenden Randparametern dargestellt werden konnten, wurden Temperatur- und Luftfeuchtedatenlogger und Bodentemperatursensoren (Fa. Testo[®]) außerhalb des Stalles (Abb. 14), im Stall und auf dem Beton- beziehungsweise Gummiboden, installiert (Tab. A 2). Dabei waren die kontinuierlich erfassenden Datenlogger auf ein Messzeitintervall von 20 Minuten eingestellt. Die Datenlogger wurden in systematischen Abständen mit einem Datensammler (Fa. Testo[®]) ausgelesen, dabei hinsichtlich der Funktion geprüft und die Plausibilität der Temperatur- und Luftfeuchtemessung mit einem Referenzmessgerät (Fa. Testo[®]) geprüft und kalibriert.

Im Schweinemaststall wurden während der Ureaseaktivitätsmessungen Datenlogger der (Fa. Rotronic[®]) auf dem Stallboden platziert und die Temperatur- und Luftfeuchtedaten im 20 Minuten Intervall aufgezeichnet.

Des Weiteren wurden kontinuierlich die Schichtdicke der Verschmutzung auf der Messfläche (visuell nach vorherigem Abgleich mit Stahlblechen unterschiedlicher Stärke) und die Bodenfeuchte (visuell) erfasst. Diskontinuierlich wurden zusätzlich

mit einem Infrarotthermometer die Bodentemperatur und dazu der Oberflächen-pH-Wert aufgenommen (Tab. A 2).

3.4 Datenaufbereitung und statistische Methoden

Die Aufbereitung, statistische Auswertung und Darstellung der erfassten Daten erfolgte unter Anwendung der Software Microsoft Excel[®] Version 2003, dem Statistikprogramm SPSS[®] Version 12.0.1 und der Datenanalysesoftware Origin[®] Version 7G SR1.

Die Zusammensetzung und Auswahl der Datensätze sowohl für die im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem als auch für die in der Praxis erfassten Daten sind in Tab. A 3 und Tab. A 4 dargestellt. Die Grundlagen basieren im Wesentlichen auf den Ausführungen von MUNZERT (1992), SACHS (1996), BÜHL und ZÖFEL (2006).

Für die Daten der Labor- und Praxisuntersuchungen wurden im Rahmen der explorativen Datenanalyse die Kenngrößen der deskriptiven Statistik mit Anzahl der Messwerte (n), arithmetischem Mittelwert (\bar{x}), Median (\tilde{x}), Perzentile (25 % und 75 %) und Standardabweichung (s) berechnet. Die grafische Darstellung und der Vergleich der Kenngrößen unterschiedlicher Datensätze erfolgten als Box-Plot.

Mit Hilfe von statistischen Mittelwertsvergleichen ist geprüft worden, ob sich die gemessene Ammoniakfreisetzung beziehungsweise Ureaseaktivität ohne Einfluss vom Ureaseinhibitor signifikant von der Ammoniakfreisetzung beziehungsweise Ureaseaktivität mit Inhibitoreinfluss bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von fünf Prozent ($p < 0,05$) unterschied. Es wurden geprüft:

- Die im Windkanal auf dem Versuchsbodenbelag freigesetzte Menge Ammoniak über ein Freisetzungsintervall von vier Stunden;
- Die im Windkanal auf dem Versuchsbodenbelag parallel diskontinuierlich gemessene Ureaseaktivität;
- Die auf dem Stallboden diskontinuierlich gemessene Ureaseaktivität im Praxisversuch.

Im Labor wurden mit dem Windtunnel-Wasserbad-Messsystem unterschiedliche Versuchseinstellungen hintereinander und zeitversetzt durchgeführt, so dass sich daraus geringe Stichprobenumfänge von $n =$ zwei und $n =$ vier ergaben. Dabei dauerte eine Versuchseinstellung mit einer Wiederholung eine Woche. Ein Mittelwertsvergleich wurde nur bei einer Anzahl von mehr als zwei Wiederholungen durchgeführt.

Die erfassten und hintereinander laufenden Ammoniakemissionsmessungen (Freisetzung ohne und mit Inhibitoreinfluss) wurden nach Prüfung der Normalverteilung

der aggregierten Emissionssummen (vgl. Tab. A 3) (Kolmogorov-Smirnov-Test) mit dem T-Test für zwei abhängige gepaarte Stichproben auf einem Signifikanzniveau von fünf Prozent Irrtumswahrscheinlichkeit ($p < 0,05$) über einen Mittelwertsvergleich geprüft. Basis für die Ermittlung signifikanter Unterschiede waren die Mittelwerte der freigesetzten Ammoniakemissionsmengen der jeweiligen Versuchseinstellung über die Intervalldauer von vier Stunden ohne und mit Ureaseinhibitoreinfluss.

Die diskontinuierlich gemessenen Ureaseaktivitäten wurden als abhängige gepaarte Stichproben eingestuft und nach Prüfung der Normalverteilung der Daten (Kolmogorov-Smirnov-Test) mit dem T-Test für abhängig gepaarte Stichproben und bei nicht normalverteilten Daten mit dem Test nach Wilcoxon auf einem Signifikanzniveau von fünf Prozent Irrtumswahrscheinlichkeit ($p < 0,05$) geprüft. Basis für die Ermittlung signifikanter Unterschiede waren die Mittelwerte der Ureaseaktivitäten der jeweiligen Versuchseinstellung, die aus jeweils bis zu vier Messungen je Messzeitpunkt berechnet worden sind. Die Ureaseaktivitätsproben, die während der Messungen ausgelaufen waren, wurden grundsätzlich eliminiert.

Die erfassten Ureaseaktivitäten im Praxisstall (vgl. Tab. A 4) wurden auf Normalverteilung mit dem Kolmogorov-Smirnov-Test überprüft. Da aber die überwiegenden Datensätze nicht normalverteilt waren, wurden die Praxisdaten generell als nicht normalverteilt eingestuft. Die Messdaten auf dem Stallboden wurden als unabhängige Stichproben eingestuft und mit nichtparametrischen Testverfahren ausgewertet. Dazu wurde der U-Test nach Mann und Whitney für zwei unabhängige Stichproben angewandt. Überprüft wurde mit fünf Prozent Irrtumswahrscheinlichkeit ($p < 0,05$), ob sich die Ureaseaktivitäten mit Inhibitoreinfluss signifikant von den Ureaseaktivitäten ohne Inhibitoreinfluss bei den jeweiligen Versuchseinstellungen unterschieden. Die Ureaseaktivitätsproben, die während der Messungen ausgelaufen waren, wurden grundsätzlich eliminiert. Ungerade Anzahlen der Messungen sind zum einen darauf zurückzuführen. Zum anderen konnten nicht immer die in den Zeitplänen (Tab. A 28, Tab. A 29, Tab. A 30, Tab. A 31) aufgeführten Messdurchläufe mit jeweils sieben statischen Messkammern eingehalten werden.

4 Eigene Untersuchungen – Ergebnisse

Der Ergebnisteil ist in vier Unterkapitel gegliedert. Dabei beschreibt das Kapitel 4.1 die durchgeführten Voruntersuchungen als Ergebnis der Validierung (Konstanz und Reproduzierbarkeit der Versuchseinstellungen) sowohl des Windtunnel-Wasserbad-Messsystems (Labormessmethode) als auch der angewandten Standardmessmethode zur Bestimmung der Ureaseaktivität auf emittierenden Oberflächen (im WiWaSys und in der Praxis). Des Weiteren wird die Vorbehandlung der Versuchsbodenbeläge beschrieben, da sich die Entwicklung eines standardisierten Vorkonditionierungsverfahrens zur Simulation einer reproduzierbaren Harnstoffhydrolyse und damit NH_3 -Freisetzung im Windkanal, im Gegensatz zu allgemeinen Angaben der Literatur, als schwierig erwies. Darauf aufbauend konnte als Ergebnis umfangreicher Voruntersuchungen der Versuchsplan für die Labormessungen aufgestellt werden.

Die weiteren Kapitel 4.2 und 4.3 führen die Ergebnisse der Hauptuntersuchungen mit unterschiedlichen Versuchseinstellungen zur Anwendung und Wirkung der Ureaseinhibitoren aus. Im Kapitel 4.4 wird auf Basis der Ergebnisse eine Prinziplösung zur Applikation vorgestellt, die durch eine beispielhafte betriebswirtschaftliche Betrachtung des Einsatzes von Ureaseinhibitoren in der Praxis ergänzt wird.

4.1 Voruntersuchungen zur Validierung der Messmethoden

4.1.1 Konstanz und Reproduzierbarkeit der Randparameter

Um festzustellen, ob sich genau einstellbare, konstante und reproduzierbare Versuchsbedingungen im WiWaSys ergeben, wurden folgende Vorversuche durchgeführt:

Nebelproben mit Rauchgerät	<ul style="list-style-type: none">• Sicherstellung der Dichtheit• Visualisierung der Strömungsprofile• Ermittlung der Umwälzung und des Turbulenzgrades
Luftgeschwindigkeitsmessung mit Hitzdrahtanemometer und Flügelradanemometer	<ul style="list-style-type: none">• Erfassung der Luftgeschwindigkeiten in Windkanal und in der Abluftstrecke (Abluftvolumenstrom)• Erstellung von Strömungsprofilen bei unterschiedlichen Materialien und Einstellungen im Windkanal
Bilanzierung des Volumenstroms im Kanal und des Volumenstroms in der Abluftstrecke	<ul style="list-style-type: none">• Vergleich des Volumenstroms in Kanal und Abluftstrecke• Ermittlung der optimalen Position der thermischen Strömungssensoren im Windkanal zur kontinuierlichen Datenerfassung
Kalibrierung von Strömungssensoren in Kalibrierprüftunnel	<ul style="list-style-type: none">• Ermittlung der tatsächlichen Sensorkennlinien

Natürliche Schwankungen des Messsystems (Rauschen)

Luftgeschwindigkeit und Volumenstrom
Temperatur und relative Luftfeuchte
Ammoniakkonzentration

- Ermittlung der Standardabweichung der Messparameter des Messsystems

Dichtheit des Messsystems

Bevor in Vorversuchen mit unterschiedlichen Versuchseinstellungen Luftströmungen und Luftgeschwindigkeiten quantitativ ermittelt werden konnten, musste zunächst über Nebelproben und Abdichtung der Leckagen die Dichtheit des Systems hergestellt werden. Des Weiteren wurde mit der qualitativen Beschreibung (Nebelprobe) die Luftströmung im Kanal visualisiert. Dabei konnten die Bewegungsrichtung und Eindringtiefe sowie die Wirbelstrukturen der Raumluft und deren Eindringung in den Flüssigmistbehälter durch den Spaltenboden optisch erkannt werden. Zur Erzeugung des Nebels diente eine handelsübliche Nebelmaschine der Firma Nisel[®], in der eine gesundheitsunschädliche Nebelflüssigkeit verdampft wird.

Nach Abschluss der Nebelproben war das Messsystem für die weiteren Versuchsreihen eingerichtet und einsatzbereit.

Volumenstromabgleich

Um eine quantitative Erfassung der Luftvolumenströme im Kanal und in der nachgeschalteten Beruhigungsstrecke zur Messung des Volumenstromes durchzuführen (Flaschenhalsprinzip der Dynamischen Kammer), sind Rastermessungen für die Versuchsbodenbeläge bei beiden Messaufbauten A und B (Spaltenboden mit Flüssigmistkanal und planbefestigter Boden) (Abb. 9) nach DIN EN 12599 (2000) für rechteckige Kanalquerschnitte bei unterschiedlichen Luftgeschwindigkeiten ($0,04 \text{ m s}^{-1}$ bis $0,20 \text{ m s}^{-1}$) angelegt worden. Zur Messung der einzelnen Punkte wurde ein Hitzdrahtanemometer Velocicalc[®] 8386A (vgl. Tab. 14) zur Messung der Luftgeschwindigkeit eingesetzt. Der rechteckige Messquerschnitt des Windkanals ist dabei in 25 gleich große Flächen geteilt worden. Es wurden jeweils 25 Rastermessungen im vorderen Bereich, im mittleren Bereich über der emittierenden Oberfläche und im hinteren Bereich des Windkanals pro Messeinstellung durchgeführt. Durch Mittelwertbildung wurde die mittlere Luftgeschwindigkeit im Windkanal abgeleitet beziehungsweise ließen sich mit den erfassten Daten sowohl quantitative als auch visuelle Strömungsprofile bei unterschiedlichen Einstellungen erstellen. Es sind 4500 Rastermessungen für alle Messaufbauten im Windkanal bei abgestuften Luftgeschwindigkeiten ($0,04 \text{ m s}^{-1}$ bis $0,20 \text{ m s}^{-1}$) durchgeführt und mit den parallel erfassten Strömungsgeschwindigkeiten durch das Flügelradanemometer in der Auslaufstrecke abgeglichen worden. Für planbefestigten Beton sind die Messergebnisse exemplarisch in Abb. A 8 aufgeführt worden.

Die erfassten Kurvenverläufe und Bilanzierungen (Abb. A 8 und Tab. A 9), zeigten sich wiederholt und reproduzierbar in weitgehend ähnlicher Ausprägung bei den gesamten Versuchseinstellungen. Damit war der Volumenstromabgleich abgeschlossen.

Kalibrierung der Luftgeschwindigkeitssensoren

In das Windtunnel-Wasserbad-Messsystem wurden zwei Luftgeschwindigkeitssensoren der Firma Schmidt[®]-Feintechnik installiert (vgl. Tab. 16). Diese waren für einen Messbereich bis $2,5 \text{ m s}^{-1}$ ausgelegt und zeichneten sich durch ihre weitgehende Unabhängigkeit von der Anströmrichtung, eine hohe Messgenauigkeit und das schnelle Ansprechverhalten aus. Um die exakte gerätespezifische Kalibrierung der Luftgeschwindigkeitssensoren zu überprüfen, wurden die Sensoren im fachgebietseigenen Prüfkanal TSI[®]-Model 8390-Bench-top-Wind-Tunnel für Luftgeschwindigkeitssensoren nachkalibriert. Abb. A 9 und Abb. A 10 zeigen die Kalibrierkurven der beiden Sensoren Nr. I und Nr. II. Es wurde eine lineare Kalibrierkurve erreicht mit einem Bestimmtheitsmaß von:

- Luftgeschwindigkeitssensor Nr. I: $r^2 = 0,99$
- Luftgeschwindigkeitssensor Nr. II: $r^2 = 0,99$

Aus Konsequenz daraus wurden die gemessenen Signalspannungen der Messsignale der Geschwindigkeitssensoren Nr. I und Nr. II im Messprogramm des Windtunnel-Wasserbad-Messsystems mit folgenden Gleichungen 4.1 und 4.2 abgeglichen und die Messwertausgabe als Luftgeschwindigkeit [m s^{-1}] umgestellt:

Strömungssensor Nr. I:

$$y = 0,1869x + 0,0372 \quad (4.1)$$

Strömungssensor Nr. II:

$$y = 0,1835x + 0,0411 \quad (4.2)$$

Die Bestimmung der Luftgeschwindigkeit mit einer hohen Genauigkeit war damit ab $0,1 \text{ m s}^{-1}$ möglich.

Natürliche Schwankungsbreite des Messsystems (Rauschen)

Um die Genauigkeit des Messsystems zu erfassen, wurde ein neuer, sauberer planbefestigter Versuchsbodenbelag aus Beton in den Windkanal eingebaut, und bei abgestuften Luftgeschwindigkeiten ($0,1 \text{ m s}^{-1}$ bis $0,7 \text{ m s}^{-1}$) die natürliche Schwankung der Messgrößen (Rauschen) (Tab. A 7) aufgezeichnet.

Danach konnten Messunterschiede mit einer Genauigkeit bis $\pm 0,5$ ppm NH_3 , $\pm 0,3$ K und $\pm 1,5$ % relativer Luftfeuchte erfasst werden (Tab. A 9).

Die etwa ein Zentimeter über der emittierenden Oberfläche platzierten Luftgeschwindigkeitssensoren dienten der Beschreibung der Luftgeschwindigkeiten dicht über dem emittierenden Bodenbelag (Tab. A 7). Danach schwankten die erfassten Luftgeschwindigkeiten an den Strömungssensoren bei Einstellungen von $0,1 \text{ m s}^{-1}$, $0,2 \text{ m s}^{-1}$, $0,4 \text{ m s}^{-1}$ und $0,7 \text{ m s}^{-1}$ mit einem Variationskoeffizienten unter 10 %. Der Variationskoeffizient der Oberflächentempersensoren betrug dabei 0,3 %.

Zur Berechnung der Ammoniakemission und damit auch der Ureaseinhibitorwirkung, hatte die genaue Erfassung des Volumenstromes eine zentrale Bedeutung (Kap. 2.1.4). Durch das installierte, den gesamten Querschnitt der Abluftberuhigungsstrecke abdeckende, Flügelradanemometer (vom Hersteller nach QCS 23 kalibriert), lagen die Volumenströme bei den eingestellten Luftgeschwindigkeiten im Bereich von $0,77 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$, $1,56 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$, $3,38 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ und $4,78 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ im Abluftstrom vor (Tab. A 7). Bei Variationskoeffizienten zwischen 0,5 % bis 1,2 % konnten die Volumenströme als sehr genau eingestuft werden.

Die natürliche Schwankung der Gaskonzentration und des Volumenstromes wirkten sich damit auch auf die Emissionsberechnung aus. Danach ergab sich bei den abgestuften Volumenströmen und einer vorhandenen Hintergrundkonzentration von etwa ein bis zwei ppm Ammoniak ein Maximalrauschen der Emission von $55,3 \text{ mg h}^{-1}$, $92,8 \text{ mg h}^{-1}$, $258,6 \text{ mg h}^{-1}$ und 447 mg h^{-1} mit entsprechenden Variationskoeffizienten im Mittel von 26,2 % (21,6 % bis 28,8 %) (vgl. Tab. A 7).

Alle Sensoren schwankten somit während des Leerlaufs des Windtunnel-Wasserbad-Messsystems im Bereich ihrer zu erwartenden Messgenauigkeit (Tab. 13 und Tab. 14). Es war damit insgesamt eine hinreichende Gesamtgenauigkeit des Messsystems zur Simulation von stallähnlichen Bedingungen gegeben um die Wirkung von Ureaseinhibitoren auf die Ammoniakfreisetzung zu erfassen. Ein exemplarischer Verlauf der Randparameter ist in Abbildung A 11 dargestellt. Hohe Bestimmtheitsmaße und damit eine hohe Genauigkeit zwischen 0,98, 0,87 und 0,99 wiesen dabei die Zusammenhänge von Zuluft- und Ablufttemperatur, Oberflächen- und Zulufttemperatur sowie die relative Luftfeuchte von Zu- und Abluft auf (vgl. Abb. A 6 und Tab. A 8).

4.1.2 Konstanz und Reproduzierbarkeit der Ammoniakfreisetzung

Nach dem die Genauigkeit des Messsystems erfasst war, musste untersucht werden, ob sich eine künstlich induzierte Harnstoffhydrolyse und damit Ammoniakfreisetzung reproduzierbar simulieren beziehungsweise wiederholen lässt. Dabei musste eine bestimmte Kombination aus Aufwandmenge Wasser und Konzentration an Harnstoff gefunden werden, dass auf der einen Seite die absolute Freisetzungshöhe an Ammoniak so hoch war, um Ammoniak überhaupt messen zu können (Verdünnungsef-

fekt). Auf der anderen Seite aber sollte die Oberfläche nicht zu stark befeuchtet werden, so dass sich daraus möglichst kurze Versuchszyklen ergaben. Diese Kombination musste sich dann letztendlich in einen Versuchsplan zeitlich sinnvoll integrieren lassen. Die Applikation der Harnstofflösung und der Inhibitorlösung erfolgte mit einer 100 ml Einwegspritze mit aufgesteckter herkömmlicher Düse aus der Pflanzenschutzmittelapplikation (Abb. A 5 unten).

Reproduzierbarkeit bei zunehmender Harnstoffaufgabe

Um den Harnstoff immer in konstanter Lösung auf den verschmutzten Versuchsbodenbelag aufzugeben, wurde synthetische Harnstofflösung als Ersatz für Natururin gewählt. In Anlehnung an MONTENY (2000) erwiesen sich dafür 100 ml als optimale Flüssigkeitsmenge. Zur Anmischung der Harnstofflösung wurde generell demineralisiertes Wasser verwendet.

Bei abgestuften Harnstoffkonzentrationen von 20 g l⁻¹, 40 g l⁻¹ und 60 g l⁻¹ (als Mittelwert-, Maximal- und Extremvariante der Literaturangaben für Natururin) wurden dazu je Konzentrationsbereich dreimal im Abstand von vier Stunden hintereinander 100 ml Harnstofflösung bei konstanten Randbedingungen (Tab. 17) auf den vorkonditionierten Versuchsbodenbelag aufgegeben und damit den ureasebildenden Bakterien Harnstoff (Substrat) für die Harnstoffhydrolyse zugeführt.

Tab. 17: Randparameter zum Vorversuch reproduzierbare Ammoniak-Freisetzungsverläufe

	Anzahl [n]	Mittelwert [\bar{x}]	Standardabweichung [s]
Zulufttemperatur [°C]	1200	21,5	0,7
Ablufttemperatur [°C]	1200	21,8	0,7
Oberflächentemperatur [°C]	1200	20,1	0,5
Zuluftfeuchte [%]	1200	22,9	1,4
Abluftfeuchte [%]	1200	27,0	1,4
Luftgeschwindigkeit [m s ⁻¹]	1200	0,09	0,01
Volumenstrom [m ³ h ⁻¹]	1200	46,6	0,4

Die NH₃-Freisetzungskurven je applizierter Harnstoffkonzentration zeigt Abb. 16 (oben). Deutlich ersichtlich war die zunehmende Ammoniakfreisetzung bei Zunahme der Harnstoffkonzentration (20 g l⁻¹, 40 g l⁻¹ und 60 g l⁻¹) und der immer wieder identisch auftretende Kurvenverlauf und Variationsbereich (Mittelwert ± Standardabweichung) in dem die Ammoniakfreisetzung variierte. Bei den Freisetzungsverläufen je Harnstoffkonzentration variierte jeder Datenpunkt zum vergleichbaren Datenpunkt einer Wiederholung mit einem Variationskoeffizienten von 16 % (6 % bis 31 %), 8 % (1 % bis 39 %) und 11 % (4 % bis 62 %) (Tab. 18). Zu beobachten waren höhere Variationskoeffizienten zu Beginn und am Ende des Vier-Stunden-Versuchszeitraumes (im ansteigenden und abfallenden Ast der NH₃-Freisetzungskurve).

Der Kurvenverlauf (20 g l^{-1}) zeigte die typische Form der in der Literatur beschriebenen Ammoniakfreisetzung, wobei nach vier Stunden 83 % des zugeführten Harnstoff-N in Form von $\text{NH}_3\text{-N}$ abgeführt worden war (Abb. 16 unten). Bei Verdoppelung beziehungsweise Verdreifachung der Harnstoffaufgabe (40 g l^{-1} und 60 g l^{-1}) stellte sich ein Plateau in der Kurvenform der NH_3 -Freisetzung ein. Dies ließ auf eine Substratsättigung schließen, und bedeutete, hier schien der Bereich der maximalen Hydrolyserate der Urease erreicht worden zu sein. Nach vier Stunden war ebenfalls 84 % beziehungsweise 71 % des zugeführten Harnstoff-N in Form von $\text{NH}_3\text{-N}$ abgeführt worden (Tab. 18). Vom zugeführten Harnstoff-N (933 mg, 1866 mg und 2798 mg) waren in vier Stunden 776 mg, 1562 mg und 1986 mg in Form von Ammoniak-N abgeführt worden.

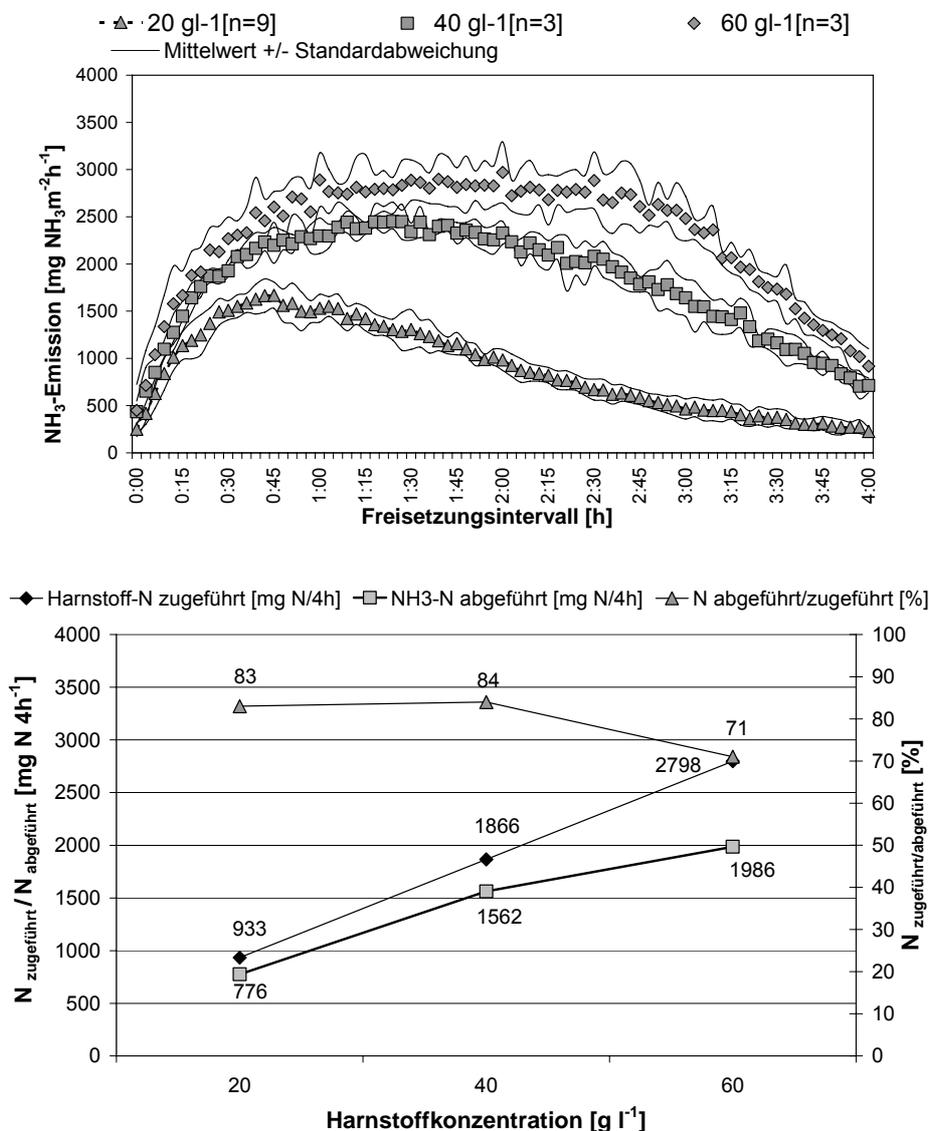


Abb. 16: Reproduzierbare Ammoniakfreisetzung bei zunehmenden Harnstoffaufgabekonzentrationen von 20 g l^{-1} , 40 g l^{-1} und 60 g l^{-1} über einen Zeitraum von vier Stunden (oben) und die dabei abgeführte Menge Ammoniak-Stickstoff (unten); (Vorversuch im WiWaSys)

Dabei führte eine Verdoppelung der Harnstoffaufgabekonzentration von 20 g l^{-1} auf 40 g l^{-1} auch zu einer Verdoppelung der Ammoniakfreisetzung (Tab. 18) von 903 auf $1824 \text{ mg NH}_3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, während sich durch die verdreifachte Aufgabekonzentration (60 g l^{-1}) eine geringere Zunahme auf $2317 \text{ mg NH}_3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ um das 2,6-fache einstellte.

Tab. 18: Ammoniakemission und Ammoniak-Stickstoff-Abführungsraten bei zunehmenden Harnstoffaufgabekonzentrationen von 20 g l^{-1} , 40 g l^{-1} und 60 g l^{-1}

Harnstoffkonzentration [g l^{-1}]	20	40	60
Anzahl [n]	9	3	3
NH_3 -Emission [$\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$]	903	1824	2317
Harnstoff-N _{zugeführt} [$\text{mg N } 4\text{h}^{-1}$]	933	1866	2798
Mittelwert NH_3 -N _{abgeführt} [$\text{mg N } 4\text{h}^{-1}$]	776	1562	1986
Min – Max N _{abgeführt} [$\text{mg N } 4\text{h}^{-1}$]	670 - 847	1457 - 1620	1822 - 2073
Standardabweichung [$\text{mg N } 4\text{h}^{-1}$]	57	92	142
N _{abgeführt/zugeführt} [%]	83	84	71
Mittelwert Variationskoeffizient je Datenpunkt und Wiederholung (Min – Max) [%]	16 (6 – 31)	8 (1 – 39)	11 (4 – 62)
Variationskoeffizient [%]	7	6	7

Als Resultat dieses Vorversuchs konnte festgestellt werden, dass sich mit 100 ml einer synthetischen Harnstofflösung (20 g l^{-1}) im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem hintereinander ablaufende reproduzierbare NH_3 -Freisetzungskurven, wie in der Literatur beschrieben (Abb. 1), simulieren lassen. Über einen Versuchszeitraum von vier Stunden je NH_3 -Freisetzungsintervall konnten des Weiteren die grundlegenden NH_3 -Freisetzungszusammenhänge im Windtunnel abgebildet werden und ließen sich unter Berücksichtigung des Zeitaufwandes in den Versuchsablauf integrieren. Diese Einstellung wurde für die nachfolgenden Hauptversuche definiert.

Temperaturabhängigkeit der Ammoniakfreisetzung

Die typische Temperaturabhängigkeit für enzymatische Reaktionen (Kap. 2.1.1) sollte sich auch bei der simulierten und künstlich induzierten Harnstoffspaltung und damit Ammoniakfreisetzung im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem einstellen. Dazu wurden je Versuchstag drei NH_3 -Freisetzungsintervalle (9 Uhr bis 13 Uhr, 13 Uhr bis 17 Uhr, 17 Uhr bis 21 Uhr) hintereinander im Abstand von vier Stunden durch Aufgabe von jeweils 100 ml (20 g l^{-1}) einer synthetischen Harnstofflösung auf den verschmutzten Versuchsbodenbelag induziert.

Begonnen wurde der Versuch bei einer Solllufttemperatur von $10 \text{ }^\circ\text{C}$, die nach der letzten Freisetzungskurven (21 Uhr) für den folgenden Tag auf die nächste Solllufttemperatur umgestellt wurde (Abb. 17, oben). Dabei wurde die Temperaturkurve einmal heraufgefahren (ansteigende Temperaturen) und wieder herabgefahren (abfal-

lende Temperaturen), um zu prüfen, ob die Ammoniakfreisetzung der Temperatur folgt. Es zeigte sich (Abb. 17, oben), dass die Oberflächentemperatur mit etwa fünf Kelvin Temperaturdifferenz direkt proportional zur Lufttemperatur verlief.

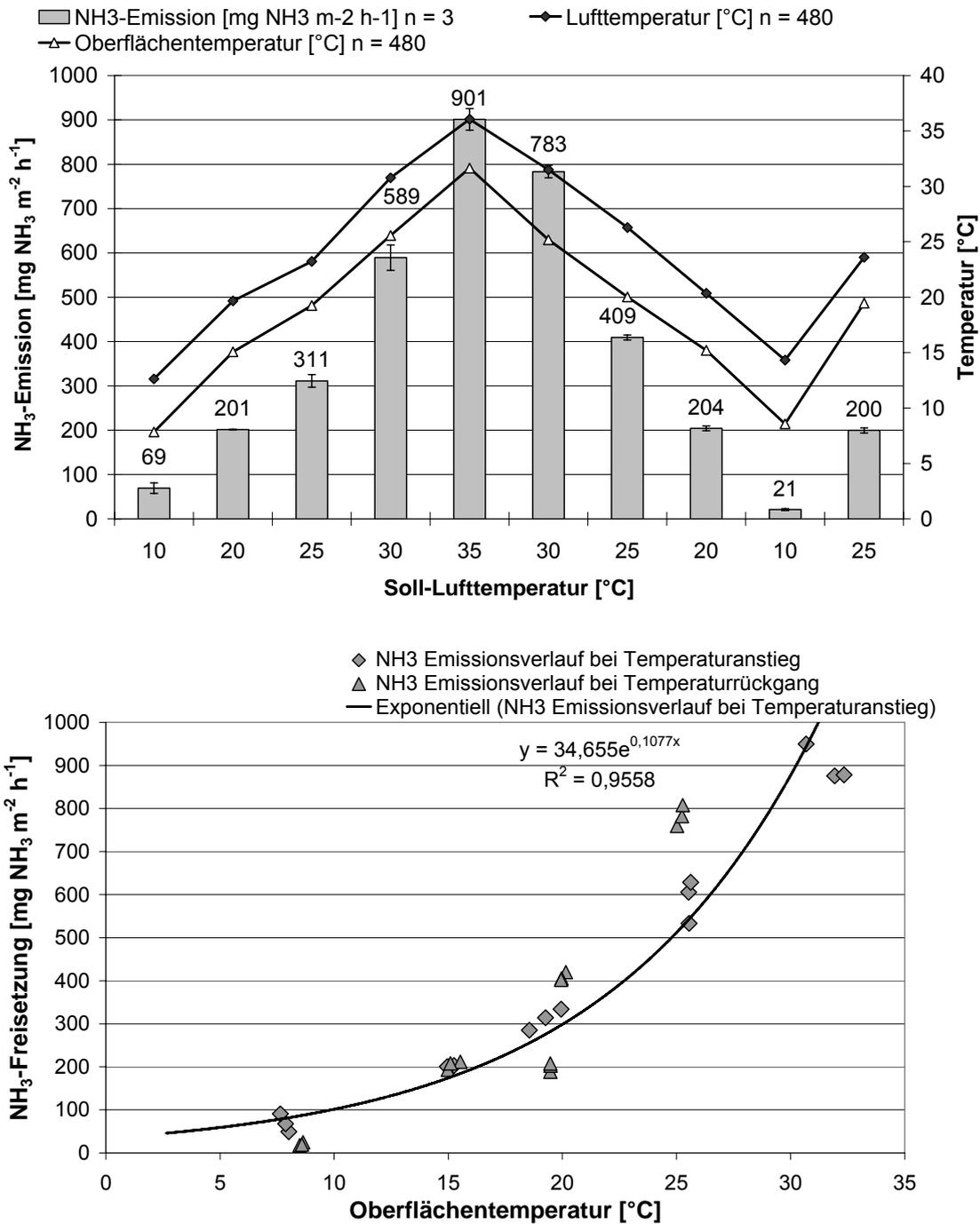


Abb. 17: Temperaturabhängigkeit der Ammoniakfreisetzung (oben) und deren Exponentialfunktion (unten); (Vorversuch im WiWaSys)

Ebenfalls entwickelte sich die freigesetzte Menge Ammoniak analog zur Temperatur. Beim Temperaturanstieg wurden Bestimmtheitsmaße (R^2) mit einer hohen Überein-

stimmung von 94 % und 95 % erreicht, bei abnehmender Temperatur R^2 von 90 % und 91 % (Abb. 17 unten).

Bei abnehmenden Temperaturen zeigte sich des Weiteren, dass bei 30 °C mehr Ammoniak freigesetzt wurde als beim Temperaturanstieg und 30 °C. Dies ließ darauf schließen, dass sich durch die hohen Temperaturen und der damit verbunden höheren Aktivität der ureasebildenden Mikroorganismen, die Ureasemenge vermehrt hatte. Die im Labor gemessene Ammoniakfreisetzung verhielt sich annähernd der RGT-Regel mit Faktoren (Tab. 19) im Mittel von 2,2 (0,1 bis 9,6) (Kap. 2.1.1).

Tab. 19: Messparameter zum Vorversuch Temperaturabhängigkeit der Ammoniakfreisetzung

	Temperaturanstieg					Temperaturabfall				
	10	20	25	30	35	30	25	20	10	25
Soll-Lufttemperatur [°C]	10	20	25	30	35	30	25	20	10	25
Anzahl [n]	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480
Lufttemperatur \bar{x} [°C]	12,6	19,7	23,2	30,8	36,1	31,5	26,3	20,4	14,3	23,6
Oberflächentemp. \bar{x} [°C]	7,8	15,1	19,3	25,6	31,6	25,2	20,1	15,2	8,6	19,5
Differenz ΔT [Luft - Ob]	4,8	4,6	3,9	5,2	4,5	6,3	6,2	5,2	5,7	4,1
Rel. Luftfeuchte \bar{x} [%]	68	44	33	26	25	31	40	40	60	44
Luftgeschw. \bar{x} [m s ⁻¹]	0,09	0,09	0,09	0,11	0,09	0,10	0,10	0,10	0,09	0,09
Volumenstrom \bar{x} [m ³ h ⁻¹]	46,2	45,6	45,6	45,4	45,1	45,6	45,5	45,8	46,0	45,9
NH ₃ -Emission \bar{x} [mg NH ₃ m ⁻² h ⁻¹]	69,3	201,4	311,1	589,3	901,4	783,2	409,2	204,3	20,7	199,7
RGT ¹ -Faktor		2,9	1,5	1,9	1,5	0,9	0,5	0,5	0,1	9,6

¹ Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur-Regel (vgl. Kap. 2.1.1)

Damit ließ sich im Windkanalmesssystem die in der Literatur beschriebene temperaturabhängige Ammoniakfreisetzung abbilden. Um den Ureaseinhibitoreinsatz im Labormesssystem bei extremen Temperaturbedingungen zu untersuchen (wie diese im Stall in Frühjahr-, Sommer- oder Spätsommersituationen vorherrschen können), wurden hohe Temperaturen von 25 °C bis 30 °C und damit optimale Ammoniakfreisetzungsbedingungen (ungünstige Bedingungen für den Ureaseinhibitor) als Versuchstemperaturen für die nachfolgenden Hauptversuche definiert.

Wasser als Applikationsmedium für den Ureaseinhibitor

Um den Ureaseinhibitor praxistauglich applizieren zu können, war dessen Löslichkeit in Wasser ein wichtiger Parameter für den Einsatz. Außerdem stellten weitere Gesichtspunkte für den zusätzlichen Wasseraufwand im Windkanal und im weiteren Verlauf im Praxisstall (Anreicherung des Flüssigmistes mit zusätzlichem Wasser) eine zentrale Rolle:

- Die Applikation des Ureaseinhibitors sollte möglichst mit minimiertem Wasseraufwand erfolgen;
- ein ausreichender Benetzungsgrad der Oberfläche mit Ureaseinhibitor war dabei für eine optimale Minderung zu gewährleisten.

Auf Basis dieser formulierten Anforderungen stellte sich im Windkanal eine zusätzliche Wassermenge von 50 ml auf den Versuchsbodenbelägen (0,26 m²) bei der Applikation des Ureaseinhibitors als sinnvoll heraus. Das entsprach einer Wassermenge von 200 ml je Quadratmeter emittierender Oberfläche und damit als Applikationsmenge im Praxisstall.

Um den Einfluss der für den Ureaseinhibitor zusätzlich notwendigen Wassermenge auf die hintereinander induzierten reproduzierten NH₃-Freisetzungskurven zu untersuchen, wurde nach dem ersten NH₃-Freisetzungsintervall (so genanntes Intervall Nr. 4) (Abb. 18), zusätzlich 50 ml demineralisiertes Wasser (ohne zugemischten Ureaseinhibitor) bei konstanten Randbedingungen (Tab. 20) auf die emittierende Oberfläche aufgegeben. Dies wurde jeweils bei einem etwa zwei Millimeter dünnen Belag (flache Quelle) von Rinderflüssigmist auf Gummiboden und Schweineflüssigmist auf Betonboden durchgeführt (Abb. 18).

Tab. 20: Randparameter zum Vorversuch Einfluss von Wasser als Applikationsmedium für den Ureaseinhibitor

	Anzahl [n]	Mittelwert [\bar{x}]	Standardabweichung [s]
Zulufttemperatur [°C]	840	30,4	0,3
Ablufttemperatur [°C]	840	29,6	0,2
Oberflächentemperatur [°C]	840	25,1	0,5
Zuluftfeuchte [%]	840	21,8	1,5
Abluftfeuchte [%]	840	23,6	1,4
Luftgeschwindigkeit [m s ⁻¹]	840	0,09	0,003
Volumenstrom [m ³ h ⁻¹]	840	40,9	0,5

Bei dem Belag aus Schweineflüssigmist zeigten sich steiler verlaufende NH₃-Freisetzungsverläufen im Vergleich zum Rinderflüssigmist. Die Maxima hingegen waren nahezu übereinstimmend. Die Maxima fielen im Intervall Nr. 5 und Nr. 6 leicht ab, die im Mittel freigesetzte Menge Ammoniak je Quadratmeter und Stunde stieg aber tendenziell an, bei Rinderflüssigmist von 1079 mg NH₃ m⁻² h⁻¹ auf 1260 mg NH₃ m⁻² h⁻¹ und bei Schweineflüssigmist von 804 mg NH₃ m⁻² h⁻¹ auf 928 mg NH₃ m⁻² h⁻¹ (Tab. 21). Die Erhöhung der Ammoniakfreisetzung während des Versuchsverlaufs könnte darauf zurückzuführen sein, dass der zugegebene Harnstoff innerhalb von vier Stunden noch nicht vollständig hydrolysiert worden ist. Dies könnte es zu einer Verschiebung von Harnstoff in das nächste NH₃-Freisetzungsintervall geführt haben.

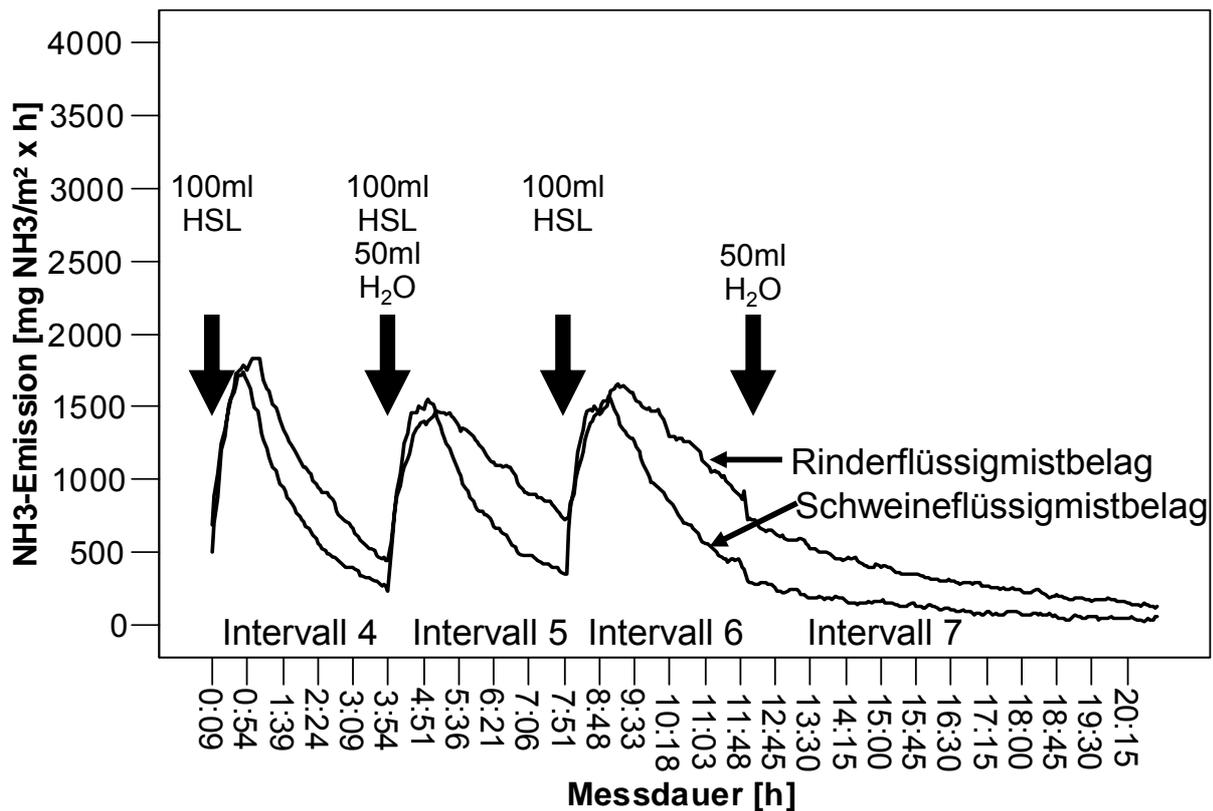


Abb. 18: Reproduzierbarkeit der Ammoniakfreisetzung bei Aufgabe von Harnstofflösung (HSL) und zusätzlicher Flüssigkeit als Transportmedium für den Ureaseinhibitor bei flachen Quellen von Rinder- und Schweineflüssigmist; (Verlauf der Mittelwerte; Vorversuch im WiWaSys)

Insgesamt wurde nach jeweils vier Stunden eines NH_3 -Freisetzungsintervalls beim Rinderflüssigmist im Mittel 105 % (99 % bis 116 %) und beim Schweineflüssigmist im Mittel 79 % (74 % bis 85 %) in Form von Ammoniak-N abgeführt. Damit konnten die in der Literatur angegebenen Hydrolysierungsraten von frisch deponiertem Urin auf einen Stallboden durchaus erreicht beziehungsweise nachvollzogen werden. Abführungsraten über 100 % könnten auf Verschleppungen des Harnstoffes in die nachfolgenden NH_3 -Freisetzungsintervalle zurückzuführen sein beziehungsweise auf zusätzlich gelöste Stickstoffverbindungen im Flüssigmistbelag.

Tab. 21: Einfluss von Flüssigkeit als Transportmedium für den Ureaseinhibitor bei flachen Quellen von Rinder- und Schweineflüssigmist auf die Ammoniakfreisetzung

Statistische Kenngröße	NH ₃ -Freisetzungsintervall (Messdauer)			
	Nr. 4 (4h)	Nr. 5 (4h)	Nr. 6 (4h)	Nr. 7 (9h)
Rinderflüssigmistbelag				
Anzahl [n]	2	2	2	2
Mittelwert Emission [mg NH ₃ m ⁻² h ⁻¹]	1079	1093	1260	340
Min – Max	1065 - 1092	1070 - 1115	1172 - 1348	336 - 345
Standardabweichung [mg NH ₃ m ⁻² h ⁻¹]	19	32	125	7
Variationskoeffizient [%]	2	3	10	2
N _{abgeführt/zugeführt} [%]	99	100	116	---
Schweineflüssigmistbelag				
Anzahl [n]	2	2	2	2
Mittelwert Emission [mg NH ₃ m ⁻² h ⁻¹]	804	834	928	126
Min – Max	795 - 812	834 - 835	879 - 976	118 - 134
Standardabweichung [mg NH ₃ m ⁻² h ⁻¹]	12	0	69	12
Variationskoeffizient [%]	2	0	7	10
N _{abgeführt/zugeführt} [%]	74	77	85	---

Die Aufgabe von zusätzlicher Flüssigkeit als Transportmedium für den Ureaseinhibitor zeigte anhand des Variationskoeffizienten keine wesentlichen Unterschiede und damit keinen wesentlichen verdünnenden Einfluss auf die Reproduzierbarkeit der Ammoniakfreisetzung und Ammoniakfreisetzungskurven. Insgesamt lagen die Abweichungen innerhalb der natürlichen Nachweisgrenze (rauschen der Emission) des Messsystems (vgl. Tab. A 7).

Freisetzungsdynamik von trockenen beschmutzten Versuchsböden

Nach dem die Versuchsbodenbeläge nach einem Rotationsverfahren vorkonditioniert wurden (Kap. 4.1.4), waren diese anschließend zum Zeitpunkt des Einbaus in den Windkanal bereits wieder abgetrocknet. Es musste deshalb untersucht werden, wie schnell sich die Ammoniakfreisetzung bei mit Exkrement, Natururin und Harnstofflösung verschmutzten und wieder abgetrockneten Versuchsbodenbelägen grundsätzlich wieder einstellt beziehungsweise einleiten ließ um darüber auch die Wahl des optimalen Aufgabezeitpunktes für den Ureaseinhibitor und dessen Einbindung in den Gesamtversuchsablauf zu ermitteln.

Abbildung 19 zeigt das Einsetzen der Ammoniakfreisetzung nach dem Einbau der vorkonditionierten und abgetrockneten Versuchsbodenbeläge in das Labormesssystem nach Aufgabe von synthetischer Harnstofflösung (20 g l⁻¹) zu den Intervallen Nr. 1, Nr. 2, Nr. 4, Nr. 5 und Nr. 6 am ersten Versuchstag und zweiten Versuchstag.

Um den Prozess des Wiedereinsetzens der Ammoniakfreisetzung zu erfassen, wurde dazu die freigesetzte Menge Ammoniak je induziertes NH_3 -Freisetzungsintervall (Intervalle Nr. 1, Nr. 2, Nr. 4, Nr. 5 und Nr. 6) in Subintervalle von Nr. 1 bis Nr. 4 (0 h bis 0,5 h, 0,5 h bis 1 h, 1 h bis 2,5 h und 3,5 h bis 4 h) unterteilt und die dabei freigesetzte Menge Ammoniak je Quadratmeter und Stunde auf die Basis von einer Stunde berechnet.

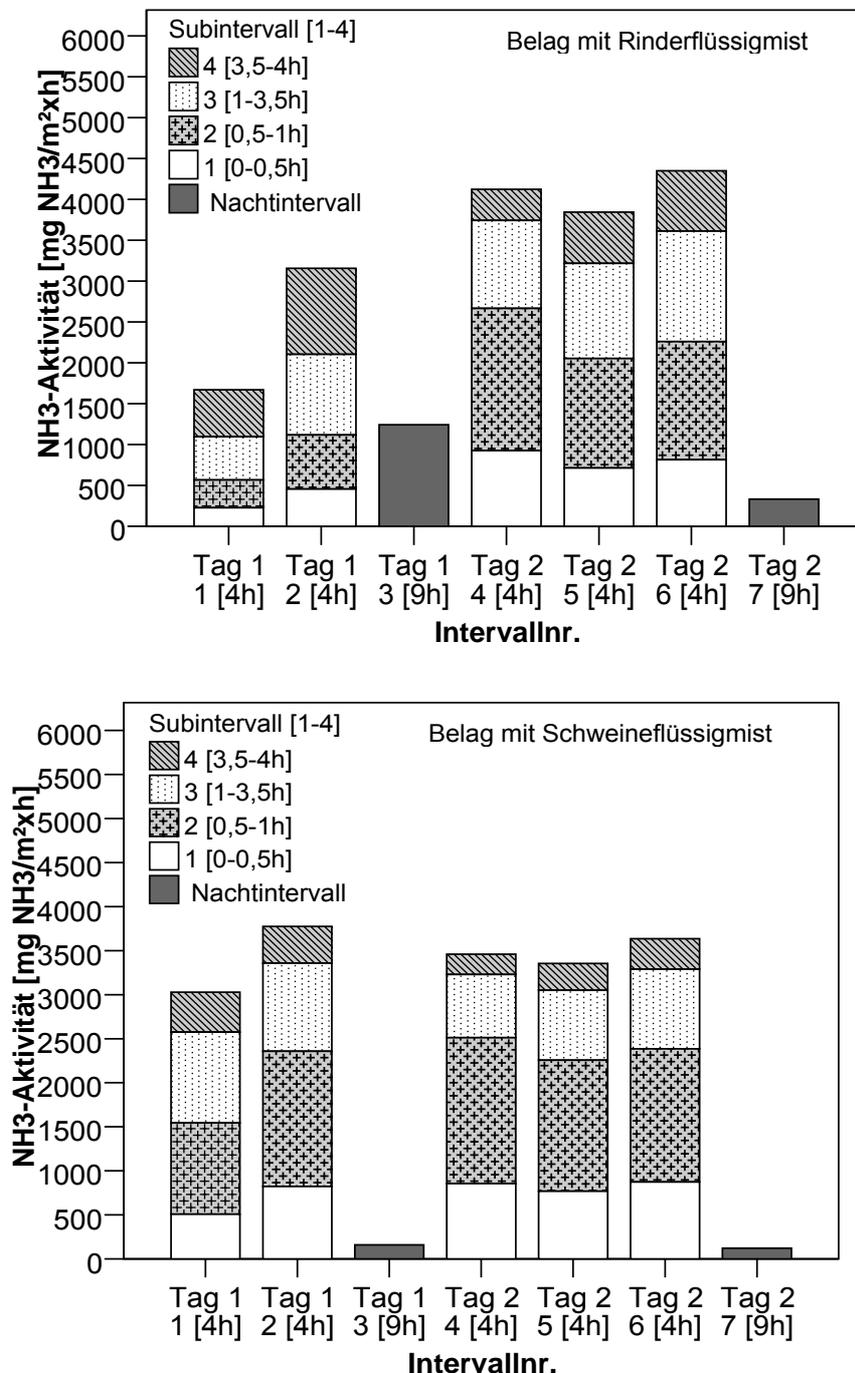


Abb. 19: Einsetzen und Dynamik (beispielhaft) der Ammoniakfreisetzung auf Versuchsbodenbelägen bei flachen abgetrockneten Quellen von Rinder- und Schweineflüssigmist (30 °C Lufttemperatur, 0,09 m s⁻¹ Luftgeschwindigkeit, n = 2)

Die Intervalle Nr. 3 und Nr. 7 waren Nachtintervalle, vor denen keine Harnstofflösung mehr aufgegeben wurde und die Ammoniakfreisetzung über Nacht somit auslief. Ziel war einerseits festzustellen, wann und wie schnell die NH_3 -Freisetzung einsetzt nachdem synthetische Harnstofflösung auf abgetrocknete Oberflächen aufgegeben wurde, und andererseits ob innerhalb eines Freisetzungintervalls von vier Stunden in den Subintervallen Nr. 1 bis Nr. 4 unterschiedlich hohe NH_3 -Aktivitäten zu verzeichnen waren.

Bei konstanten und optimalen Randbedingungen stellten sich die NH_3 -Aktivitäten beim Rinderflüssigmistbelag langsamer im Vergleich zum Schweineflüssigmistbelag ein. Beim Rinderbelag zeigte sich unter den vorliegenden Bedingungen die höchste NH_3 -Aktivität nach 18 Stunden am zweiten Versuchstag, während der Belag mit Schweineflüssigmist bereits nach acht Stunden maximale NH_3 -Aktivitäten erreichte. In der Summe wurde aber vom Rinderflüssigmistbelag nach Erreichen der Maximalfreisetzung mehr Ammoniak freigesetzt. Des Weiteren zeigte sich, dass beim Rinderbelag die Subintervalle Nr. 2 und Nr. 3 (0,5 h bis 1 h und 1 h bis 3,5 h) nach Harnstoffaufgabe die höchsten NH_3 -Aktivitäten aufwiesen, hingegen beim Schwein im zweiten Subintervall (0,5 h bis 1h) nach Harnstoffaufgabe die höchste NH_3 -Aktivität vorlag. Das bedeutete, dass sich bei den beiden Schweineflüssigmistbelägen nach Deposition des Harnstoffes auf die emittieren Oberfläche, eine schnellere Harnstoffhydrolyse vollzog, während sich bei den beiden Rinderflüssigmistbelägen eine im Vergleich zum Schweinebelag zunächst etwas langsamere aber dafür länger andauernde Harnstoffhydrolyse durchlaufen wurde. Es wird deutlich (Tab. A 5), dass weitgehend die höchste NH_3 -Aktivität am zweiten Versuchstag in den Intervallen Nr. 4, Nr. 5 und Nr. 6 im zweiten Subintervall (0,5 h bis 1 h nach Harnstoffapplikation) sowohl beim Flüssigmistbelag vom Rind als auch vom Schwein vorlag.

Am zweiten Versuchstag (18 h nach der ersten Harnstoffaufgabe) befand sich die NH_3 -Aktivität weitgehend auf dem höchsten Niveau. Auf verschmutzten abgetrockneten Bodenbelägen und optimalen Randbedingungen setzte die Freisetzung von Ammoniak direkt nach Deposition von Harnstoff, wie in der Literatur beschrieben, ein und benötigte vier bis 18 Stunden um sich auf ein hohes NH_3 -Aktivitätsniveau einzustellen. Die höchste NH_3 -Aktivität wurde dabei bereits 0,5 h bis 3,5 h (Subintervalle Nr. 2 und Nr. 3) nach Harnstoffaufgabe verzeichnet.

Für die Hauptversuche bedeutete dieser Versuchsansatz, dass die Reaktivierung der eingetrockneten Versuchsbodenbeläge am zweiten Versuchstag in Form einer hohen Ammoniakfreisetzung vorlag. Damit waren diese für die Inhibitorenapplikation optimal vorbereitet.

Applikation des Ureaseinhibitors

Bei den Laborversuchen im Windkanal waren bezüglich der Applikationsmenge von Ureaseinhibitor auf die verschmutzten Versuchsbodenbeläge (flache Quelle) folgen-

de Gesichtspunkte zu berücksichtigen: Die applizierte Menge durfte einerseits nicht zu niedrig sein, um eine eindeutige Wirkung zu erzielen, durfte aber andererseits auch nicht so hoch sein, um die gesamte Urease auf einmal zu blockieren. Deswegen musste sich die Aufwandmenge an Ureaseinhibitor im Grenzbereich bewegen, um Grenzwirkungseffekte im Windkanal identifizieren zu können.

Der Zeitpunkt der Inhibitoraufgabe musste dabei so gewählt werden, dass sich die Ammoniakfreisetzung auf dem annähernd höchsten Punkt bewegte, die Effekte der einsetzenden Ammoniakfreisetzung auf einem abgetrockneten Bodenbelag weitgehend abgeschlossen waren und die Applikation in den zeitlichen Versuchsablauf passte (Referenzfreisetzung). Abbildung 19 hatte gezeigt, dass die Ammoniakfreisetzung am zweiten Versuchstag bereits nach vier Stunden, nach Freisetzungsintervall Nr. 4, auf dem annähernd höchsten Niveau lag. Deshalb bot sich die Inhibitoraufgabe nach dem Intervall Nr. 4 an (nach vier Stunden und vor dem Intervall Nr. 5. Damit fungierte das Intervall Nr. 4 als Referenzintervall (Summe des freigesetzten Ammoniaks über vier Stunden ohne Inhibitor) und wurde zur Berechnung der Inhibitorwirkung auf die Ammoniakfreisetzung ins Verhältnis zu den Intervallen Nr. 5 und Nr. 6 (Summe des freigesetzten Ammoniaks über vier Stunden mit Inhibitor) gesetzt (Kap. 4.1.5 und Kap. 4.1.6).

Im Hinblick auf das Projektziel einer Inhibitorapplikation in der Praxis wurde im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem (flache Quelle) der Maßstab Milligramm pro Quadratmeter (mg m^{-2}) unabhängig vom TKN Gehalt der Exkremente auf der emittierenden Oberfläche gewählt. In Vorversuchen stellte sich eine Aufwandmenge von $2,5 \text{ mg m}^{-2}$ als optimal heraus, bei der auch die oben beschriebenen Grenzwirkungseffekte erfasst werden konnten.

Die vorgetesteten Inhibitoraufgabemengen auf den vorkonditionierten Versuchsbodenbelägen (flache Quellen) im Windkanalmesssystem entsprachen im Behältermesssystem von REINHARDT-HANISCH (2005) folgenden Äquivalenten: Im WiWaSys $1,5 \text{ mg m}^{-2}$ (BeWaSys 0,01 % von TKN), $2,5 \text{ mg m}^{-2}$ (0,016 % von TKN), 3 mg m^{-2} (0,02 % von TKN.)

Angaben zu stoffspezifischen Aspekten der neuartigen Ureaseinhibitoren dürfen nicht ausgeführt werden.

Rahmenbedingungen zur Versuchsdurchführung im Labor

Durch die vorgestellten unterschiedlichen Vorversuche waren damit die Randbedingungen für einen Versuchsplan zur Simulation der Harnstoffhydrolyse und somit auch der Ammoniakfreisetzung und Messung der Wirkung von Ureaseinhibitoren unter stallähnlichen Bedingungen im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem (Labor-messmethode) erfasst und konnten wie folgt definiert werden:

- Einstellung optimierter NH_3 - Freisetzungsbedingungen (Temperaturen von $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $27 \text{ }^\circ\text{C}$ und $30 \text{ }^\circ\text{C}$);
- Der erste Versuchstag diente zur Einstellung der NH_3 -Freisetzung;

- Der zweite Versuchstag diene als Referenz, zwischen Intervall Nr. 4 und Intervall Nr. 5 wurde Ureaseinhibitor aufgegeben;
- Intervalle Nr. 5 (vier Stunden), Nr. 6 (vier Stunden) und Nr. 7 (neun Stunden Nachtintervall) waren somit mit Inhibitor beeinflusst;
- Es wurde demineralisiertes Wasser zur Anmischung der synthetischen Harnstofflösung und Ureaseinhibitorlösung verwendet;
- Applikation von 100 ml einer synthetischen Harnstofflösung (20 g l^{-1}) je vier Stunden NH_3 -Freisetzungsintervall;
- Verwendung von 50 ml demineralisiertem Wasser ($0,26 \text{ m}^2$) zur Inhibitorenapplikation;
- Eine Inhibitoraufgabemenge von $2,5 \text{ mg m}^{-2}$ hatte sich als geeignet herausgestellt um Grenzwirkungseffekte abzugreifen.

4.1.3 Validierung der Standardmethode zur Messung der Ureaseaktivität

Wie in Kapitel 3.2 ausgeführt, wurde die Wirkung des Ureaseinhibitors zusätzlich zur kontinuierlichen Ammoniakmessung auch mit der Standardmessmethode nach BRAAM und SWIERSTRA (1999) gemessen. Diese diskontinuierliche Messmethode ist dabei im Labor parallel zur kontinuierlichen Ammoniakmessung und im Stall ausschließlich zur Messung der Inhibitorwirkung eingesetzt worden.

Laboranalyse der Küvettentests zur Ammoniumbestimmung

Zur Sicherung von Analyseergebnissen hoher Qualität wurden regelmäßige Genauigkeitsuntersuchungen über den Zeitraum der Versuche durchgeführt. Damit konnten sowohl systematische Fehler als auch probenspezifische Fehler durch Kontrollmessungen mit einer definierten Standardlösung und bekannter Konzentration ($\text{mg NH}_4^+\text{-N l}^{-1}$) erkannt werden. Systematische Fehler hätten durch Arbeitsmittel, Handhabung, Probenentnahme und Probenaufbereitung entstehen können (Kap. 3.2).

Die vom Hersteller angegebene Fehlergrenze für die Standardlösung lag im Bereich von $23,5 \text{ mg NH}_4^+\text{-N l}^{-1}$ bis $26,5 \text{ mg NH}_4^+\text{-N l}^{-1}$ (Tab. 22). Bei den durchgeführten Untersuchungen traten mit einer Standardabweichung von $0,7 \text{ mg NH}_4^+\text{-N l}^{-1}$ systematische Fehler im Fehlergrenzbereich auf und es konnte somit eine hohe Genauigkeit festgestellt werden.

Durch Aufstockung einer Probe mit der Standardlösung sollten probenspezifische Störungen erkannt werden. Dieser Fehler wäre probenindividuell und könnte zum Beispiel durch die Trübung der Probenflüssigkeit hervorgerufen werden. Die durchgeführten Aufstockungsanalysen variierten mit einer Standardabweichung von $1,0 \text{ mg NH}_4^+\text{-N l}^{-1}$ um den Mittelwert und lagen damit im Fehlergrenzbereich. Zwischen dem Soll-Analysewert und dem gemessenen Ist-Analysewert zur Prüfung von

probenspezifischen Fehlern bestand ein hohes Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,95$ und damit eine hohe Übereinstimmung (vgl. Abb. A 3).

Tab. 22: Bestimmung des systematischen Fehlers des Messergebnisses mittels Standardlösungen

	Standardlösung: $c = 25 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N l}^{-1}$ Fehlergrenze: $23,5 - 26,5 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N l}^{-1}$ (12 %) $(\pm 1,5 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N l}^{-1})^1$		Standardlösung: $c = 12,5 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N l}^{-1}$ Fehlergrenze : $10,5 - 14,5 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N l}^{-1}$ (32 %) $(\pm 2,0 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N l}^{-1})^2$	
	<u>Standard</u>		<u>Aufstockung</u>	
	Messwert [mg NH ₄ ⁺ -N l ⁻¹]	Abweichung [mg NH ₄ ⁺ -N l ⁻¹]	Messwert [mg NH ₄ ⁺ -N l ⁻¹]	Abweichung [mg NH ₄ ⁺ -N l ⁻¹]
Anzahl	24	24	72	72
Mittelwert	25,0	0,0	12,4	-0,1
Min	24,0	-1,0	9,5	-3,1
Max	26,6	1,6	14,8	2,3
Median	24,9	-0,2	12,4	-0,1
Standard- abweichung	0,7	0,7	1,0	1,0
VK [%]	$s / \bar{x} \cdot 100$	2,8	$s / \bar{x} \cdot 100$	8,1
Varianz	0,4	0,4	0,9	0,9

¹ $\pm 1,5 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N l}^{-1} \hat{=} \pm 36,9 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (vgl. Gleichung 3.1)

² $\pm 2,0 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N l}^{-1} \hat{=} \pm 49,1 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (vgl. Gleichung 3.1)

Auch Gegenkontrollen durch Kontrollanalysen von Ureaseaktivitätsproben aus Hohenheim durch die Universität Wageningen ergaben eine hohe Übereinstimmung der Analyseergebnisse ($R^2 = 0,94$) mit den Laborergebnissen in Hohenheim (vgl. Abb. A 2).

Die durchgeführten Laboranalysen zeigten insgesamt eine hohe Genauigkeit der Messergebnisse. Systematische- und probenspezifische Fehler bewegten sich weitgehend im Bereich der Fehlergrenze. Kontrollanalysen durch ein weiteres Labor zeigten eine hohe Übereinstimmung der Analyseergebnisse. Damit konnte die Analyse der Ureaseaktivitätsproben mittels Ammoniumküvettestes als genau eingestuft werden.

Ureaseaktivität auf unterschiedlich behandelten Oberflächen

Um die Schwankung (Rauschen der Messmethode) der Ureaseaktivität (NH_4^+ -Bildung) auf unterschiedlich behandelten Oberflächen festzustellen, wurde diese auf sterilen Glasplatten, fabrikneuen Versuchsbodenbelägen und auf hochdruckgereinigten Versuchsbodenbelägen und Stallböden, die im Vorfeld mit Exkrement verschmutzt waren, gemessen (Abb. 20) (vgl. Kap. 3.2).

Auf den sterilen Glasplatten und auch auf den fabrikneuen Versuchsböden war zu erkennen, dass dort wo kein Enzym erwartet wurde, nur eine sehr geringe Ureaseak-

tivität im Mittel von $4 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (-37 bis $46 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) gemessen wurde und dabei die Schwankungsbreite der Ureaseaktivität und sich weitgehend innerhalb der Fehlergrenzen bewegte (Tab. 22). Hingegen wiesen schon einmal verschmutzte Bodenbeläge, dort wo Enzym erwartet wurde, trotz vorhergehender intensiver Reinigung mit dem Hochdruckreiniger schon deutlich höhere Ureaseaktivitäten im Mittel von $153 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (-9 bis $626 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) und eine deutlich erkennbar zunehmende Variationsbreite auf (Abb. 20 und Tab. A 6).

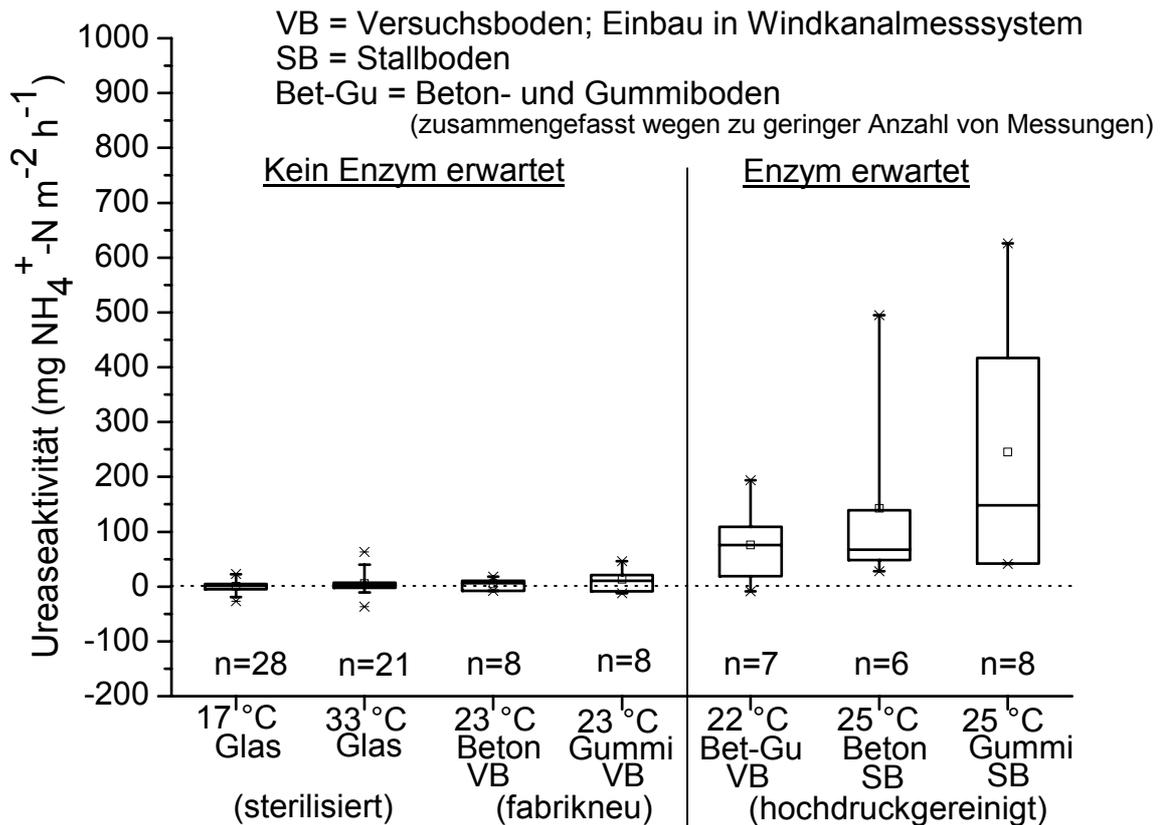


Abb. 20: Ureaseaktivität auf sterilisierten Glasböden, fabrikneuen Versuchsbodenbelägen und hochdruckgereinigten Versuchsböden und Stallböden

Warum der Gummibodenbelag trotz der Hochdruckreinigung höhere Ureaseaktivitäten im Vergleich zum Betonboden aufwies ließ sich nicht eindeutig feststellen.

Negative Ureaseaktivitätswerte wurden auf die Messmethodik zurückgeführt, da das Prinzip der Differenzbildung (vgl. Kap. 2.1.5 und 3.2) bei variierenden Ureaseaktivitäten um den Nullpunkt, zu negativen Ergebnissen führen konnte.

Messung der Ureaseaktivität im Windkanal

Analog zu den grundsätzlichen Vorversuchen zur Erfassung der Messmethodik in Kap. 4.1 wurden Ureaseaktivitätsmessungen im Windkanal durchgeführt (Abb. 21). Zu Beginn der Arbeiten mit der Standardmessmethode und den Parallelmessungen im Windkanal wurde die Ureaseaktivität mit der Standardmessmethode zunächst bei Versuchsbeginn am Morgen eines jeden Versuchstages vor Harnstoffaufnahme zur Einleitung der NH_3 -Freisetzung gemessen.

Die Messung am Morgen vor einem Versuchsdurchlauf reichte aber nicht aus, um die optimale beziehungsweise maximale Ammoniumbildung abzugreifen. Die Harnstoffhydrolyse auf der emittierenden Oberfläche im Windkanal hatte über Nacht aufgrund des mangelnden Harnstoffangebotes abgenommen und der Versuchsbodenbelag war am Morgen des Folgetages oftmals abgetrocknet. Dieses Vorgehen erwies sich als nicht exakt genug, um die Kombination aus kontinuierlicher Ammoniakmessung und diskontinuierlicher Ureaseaktivitätsmessung (NH_4^+ -Bildung) beschreiben zu können. Deshalb wurde die Anzahl der Messungen je Versuchsbodenbelag während eines Versuchsdurchlaufs erhöht (Abb. 21). Es wurde zu Beginn bei Einbau des vorkonditionierten und abgetrockneten Versuchsbodenbelags am ersten Versuchstag (UA 1), am zweiten Versuchstag (UA 3) nach dem ersten NH_3 -Freisetzungsintervall (Intervall Nr. 4), als die NH_3 -Freisetzung am höchsten war, und am dritten Versuchstag (UA 5) (19 Stunden nach der vorherigen Aktivitätsmessung) vor dem Versuchsende zum dritten Mal die Ureaseaktivität auf dem Versuchsbodenbelag gemessen. Stichprobenhaft wurde die Ureaseaktivität auch vier Stunden nach Inhibitoraufnahme (UA 4) (nach NH_3 -Freisetzungsintervall Nr. 5) gemessen, um die Zeitdauer von Inhibitorapplikation und Messung der Ureaseaktivität zu verkürzen. Wie die Versuche aber zeigten, war dabei der zeitliche Effekt nicht dementsprechend stark ausgeprägt. Somit wurde weiterhin das Messen der Ureaseaktivität mit Inhibitorerfluss am dritten Versuchstag belassen.

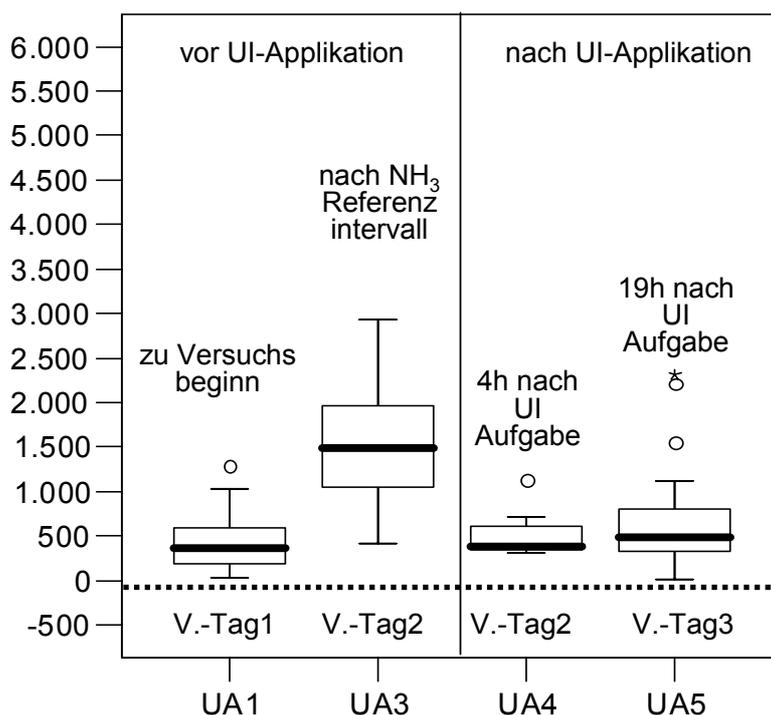


Abb. 21: Höhe der diskontinuierlich gemessenen Ureaseaktivität an unterschiedlichen Messzeitpunkten des Versuchsdurchlaufs im Windkanalmesssystem (UA = Ureaseaktivität; V.-Tag = Versuchstag; UI = Ureaseinhibitor)

4.1.4 Vorbehandlung der Versuchsbodenbeläge

Die Vorbehandlung der Versuchsbodenbeläge erstreckte sich im vorliegenden Projekt auf zwei Abschnitte. Im ersten Projektabschnitt wurden fabrikneue Versuchsbodenbeläge im Anbindestall der Versuchsstation ausgelegt (Sommer 2004) und wie im Kapitel 3.1.4 vorgestellt, definiert verschmutzt. Dieser Abschnitt diente der künstlichen Alterung des Bodenmaterials um möglichst ähnliche Bedingungen wie bei einem unter Nutzung stehenden Stallboden auf der Oberfläche einzurichten. Im zweiten Abschnitt wurden die zwischenzeitlich gealterten und im Anbindestall ruhenden Versuchsbodenbeläge nach Bedarf (ab Herbst–Winter 2004/2005) ins Labor überführt. Hier sollten die Versuchsbodenbeläge im Vorfeld von entsprechenden Windkanalversuchen, nach einem definierten Verfahren wieder reaktiviert beziehungsweise mit Exkrement vorkonditioniert werden. Nach anschließendem Einbau in das Messsystem sollte dann so eine ureasebildende Mikroflora auf der Oberfläche etabliert worden sein, dass durch Aufgabe einer synthetischen Harnstofflösung (Simulation des Urinierens eines Tieres) die Induktion einer reproduzierbaren NH₃-Freisetzung (immer identische NH₃-Freisetzungsverläufe bei konstanten Randbedingungen) möglich würde. Diese Reaktivierung und Vorbereitung der Versuchsbodenbeläge für eine verlässliche NH₃-Freisetzung mittels eines Standardverfahrens gestaltete sich im

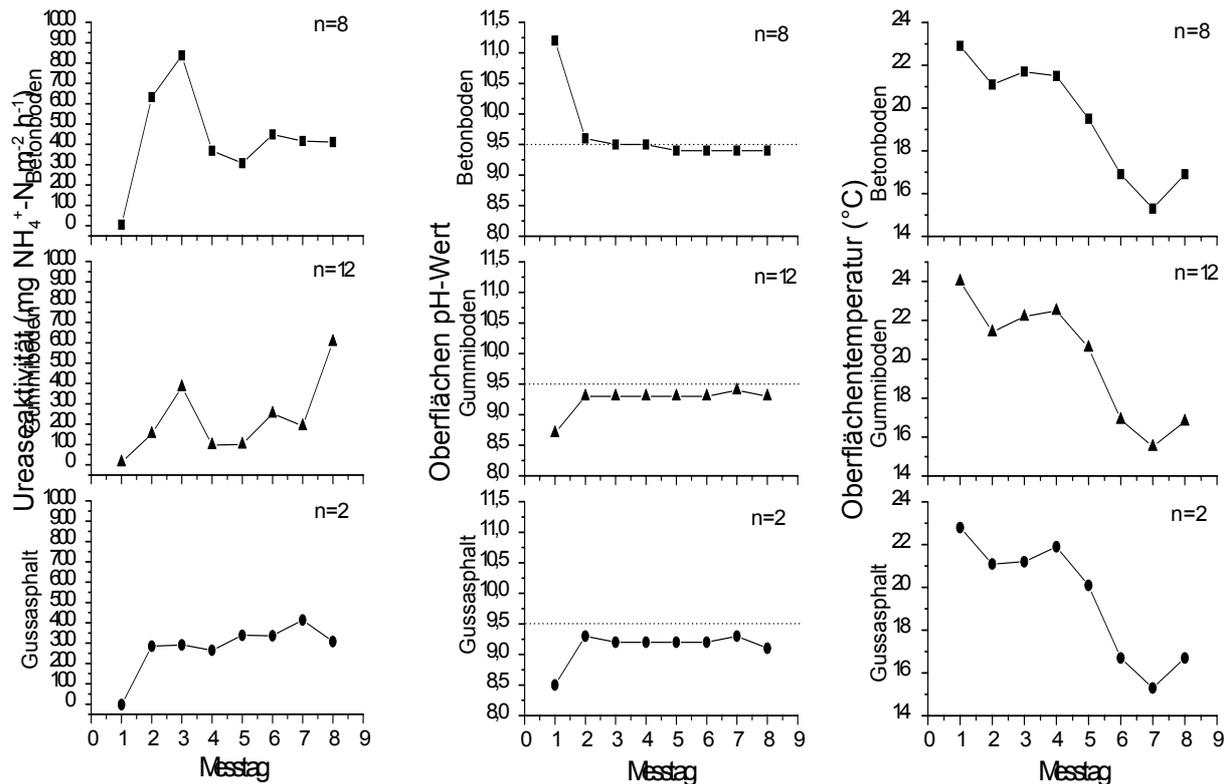
Gegensatz zu Angaben der Literatur als äußerst schwierig. Dieser Aspekt wird deshalb im übernächsten Unterkapitel, Vorkonditionierung im Labor, kurz aufgegriffen.

Künstliche Alterung in laborähnlicher Umgebung

Bei den Arbeiten (2004) zur künstlichen Alterung der Versuchsbodenbeläge (vgl. Abb. A 17 und Tab. A 32) im Versuchszeitraum von Anfang August 2004 bis Anfang September 2004 lagen die Stalltemperaturen im Mittel bei 19,3 °C (12,8 °C bis 25,2 °C) und relativen Luftfeuchten im Mittel von 75 % (41 % bis 100 %).

Die Oberflächentemperaturen (Abb. 22) befanden sich in den ersten zwei Versuchswochen bei etwa 22 °C und fielen danach in den darauf folgenden Wochen auf Werte zwischen 15 °C und 16 °C ab und lagen zum Versuchsende bei etwa 17 °C. Gut ersichtlich war der weitgehend identische Verlauf der Oberflächentemperaturen bei allen Bodenmaterialien. Der Ausgangs Oberflächen-pH-Wert auf fabrikneuen Bodenbelägen (Abb. 22) (erster Messtag) zu Versuchsbeginn zeigte materialspezifisch ein unterschiedliches Niveau. Während Gummiboden und Gussasphalt pH-Werte von pH 8,7 beziehungsweise pH 8,5 aufwiesen, wurde auf dem Betonboden dagegen ein pH-Wert von pH 11,2 im stark alkalischen Bereich gemessen. Ab dem zweiten Versuchstag (nach Beschmutzung mit Exkrement und Harnstofflösung) pegelten sich dann aber alle Bodenmaterialien im Mittel in abnehmender Reihenfolge von Beton-, Gummi- und Gussasphaltboden auf Oberflächen-pH-Werte von pH 9,5, pH 9,3 und pH 9,2 ein. Exkrement und applizierte Harnstofflösung wiesen im Mittel pH-Werte von pH 6,7 und pH 7,8 auf. Die sich eingestellten pH-Werte zwischen pH 9,2 und pH 9,5, lagen damit in einem für die Ammoniakfreisetzung günstigen alkalischen Bereich (Kap. 2.1.1). Dieser Anstieg des Oberflächen-pH-Wertes könnte auf die steigende Wirkung der Harnstoffhydrolysereaktion zurückzuführen sein.

Des Weiteren geht aus Abbildung 22 der Verlauf der Ureaseaktivität auf den Versuchsbodenbelägen aus Beton, Gummi und Gussasphalt an den direkt aufeinander folgenden Messtagen 1 bis 3 und dann im Wochenrhythmus an den Messtagen 4 bis 8 hervor. Ausgehend von einem Ureaseaktivitätsniveau am ersten Messtag im Mittel von 5, 12 und -3 mg NH₄⁺-N m⁻² h⁻¹ (Tab. A 32) stieg die Ureaseaktivität direkt nach Verschmutzung mit Exkrement und synthetischer Harnstofflösung bis zum dritten Messtag um ein Vielfaches auf Werte von 838, 383 und 291 mg NH₄⁺-N m⁻² h⁻¹ an. Das bedeutete, dass die einmalige Verschmutzung eines fabrikneuen Bodenmaterials ausreichte, um das Ammoniakbildungspotential auf einem Bodenbelag zu etablieren (Kap. 2.1.1). In der anschließenden Versuchsphase mit Messungen im wöchentlichen Abstand stellten sich bei geringeren Temperaturen im Mittel Ureaseaktivitäten von 391 (79 bis 174), 249 (86 bis 323) und 332 (26 bis 207) mg NH₄⁺-N m⁻² h⁻¹ ein.



Fabrikneuer Bodenbelag
 Messtag 1 = 02.08.2004

Vorkonditionierter Bodenbelag
 Messtag 2 = 03.08.2004
 Messtag 3 = 04.08.2004
 Messtag 4 = 11.08.2004

Messtag 5 = 18.08.2004
 Messtag 6 = 25.08.2004
 Messtag 7 = 01.09.2004
 Messtag 8 = 08.09.2004

Abb. 22: Ureaseaktivität, Oberflächen-pH-Wert und Oberflächentemperatur auf fabrikneuen und vorkonditionierten Versuchsbodenbelägen

Nachdem die Versuchsbodenbeläge intensiv mit Exkrement aus dem Praxisstall und synthetischer Harnstofflösung vorkonditioniert und damit einer künstlichen Alterung unterzogen worden waren, lag das Ureaseaktivitätsniveau aber insgesamt nach den Vorkonditionierungsversuchen auf einem vergleichbar geringen Niveau. Eine Steigerung der Behandlungsintensität sowohl mit der Menge an beaufschlagtem Exkrement als auch der Konzentration an synthetischer Harnstofflösung (Tab. A 32) wirkte sich nicht generell mit höheren Ureaseaktivitätswerten auf den Bodenbelägen aus.

Vorkonditionierung im Labor

Da der Harnstoffgehalt im Natururin sowohl von Tier zu Tier als auch beim einzelnen Individuum über den Tag betrachtet starken Schwankungen unterliegt, wurde zur Simulation von reproduzierbaren NH₃-Freisetzungskurven synthetische Harnstofflösung (20 g l⁻¹) verwendet, um darüber eine konstante Aufgabe von Harnstoff zu gewährleisten. Des Weiteren wurde Rinderexkrement vom Stallboden entnommen und

mit diesem die Versuchsbodenbeläge gleichmäßig eingerieben. Es zeigte sich während der ersten Vorversuche im WiWaSys jedoch, dass das bloße Einschmieren der Beläge und die Aufgabe von Harnstofflösung nicht zu den erwarteten NH_3 -Freisetzungsverläufen führten. Nach dem die einwandfreie Funktion des NH_3 -Messgerätes geprüft wurde, musste das Verfahren der Vorkonditionierung systematisch untersucht werden.

Aus den unterschiedlichen Versuchsansätzen zur Vorkonditionierung wurden folgende Anforderungen an ein Vorkonditionierungsverfahren abgeleitet:

- Optimierte Umgebungstemperaturen (25 °C bis 30 °C);
- Flüssigmist als dünnen Belag aufstreichen;
- Aufsprühen einer Kombination aus Natururin und Harnstofflösung (20 g l⁻¹);
- Wechsel aus hohem Substratangebot (Feuchte Oberfläche) und Substratmangel (Abtrocknung der Oberfläche).

Danach wurde ein Rotationsverfahren mit folgenden Einstellungen und einem definierten Ablaufschema nach Abb. A 4 angewendet:

- Vorkonditionierung in warmer Umgebung (Abb. 23);
- Zu Beginn 578 g Rinderflüssigmist gleichmäßig aufstreichen (etwa 2 mm Belag) (in Anlehnung an ELZING 1992a; BRAAM und SWIERSTRA 1999);
- Täglich morgendliches Aufsprühen von 50 ml Natururin und 50 ml synthetische Harnstofflösung (20 g l⁻¹) um 09:00 Uhr;
- Täglich abendliches Aufsprühen von 100 ml synthetische Harnstofflösung (20 g l⁻¹) um 17:00 Uhr.

Dabei wurden drei Versuchsbodenbeläge abwechselnd (Abb. 23; Abb. A. 4) zwischen der Reinigung (Abwaschen des Flüssigmistbelags und Ureaseinhibitors mit einem Hochdruckreiniger), dem Vorkonditionieren (Phase der Substrataufgabe (zwei Tage) und Abtrocknung (zwei bis drei Tage)) und dem Versuchsdurchlauf im Windkanal (2,5 Tage) rotiert. Um die Ureasebildung mit optimalen Temperaturen zu unterstützen, wurden die Versuchsbodenbeläge während der Vorkonditionierung in einem an drei Seiten geschlossenen Wärmerraum neben der Wasserbadheizung so platziert, dass über die Abwärme optimale Umgebungstemperaturen zwischen 25 °C und 30 °C gewährleistet wurden. Mit diesem Vorkonditionierungsverfahren konnten im WiWaSys reproduzierbare NH_3 -Freisetzungsverläufe simuliert und damit die Wirkung von Ureaseinhibitoren auf die Ureaseaktivität und NH_3 -Freisetzung erfasst werden.

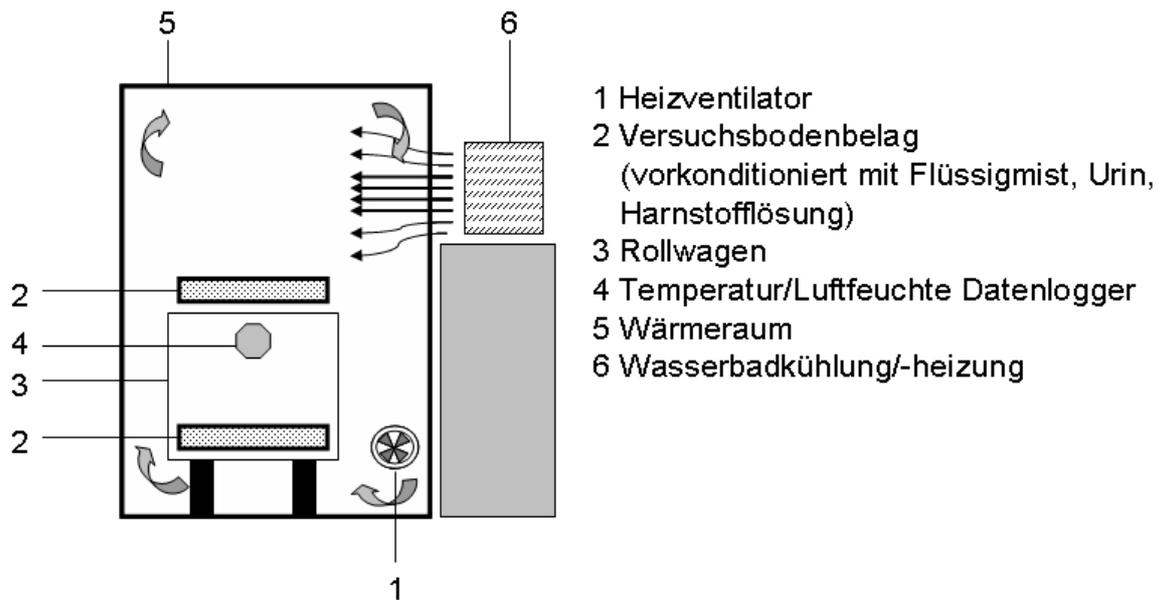


Abb. 23: Raum zur Vorkonditionierung von Versuchsbodenbelägen

4.1.5 Versuchsplan im Labor

Auf Basis der Ergebnisse aus vorausgegangenen Untersuchungen wurde der Versuchsablauf im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem aufgestellt (Abb. 24). Dabei wurden in einer Woche zwei Versuchsbodenbeläge (Erstens Montag bis Mittwoch und zweitens Mittwoch bis Freitag) mit identischen Einstellungen hintereinander hinsichtlich der Veränderung der Ammoniumbildung und Ammoniakfreisetzung durch die Wirkung des Ureaseinhibitors untersucht. Die Aufgabe von synthetischer Harnstofflösung auf den verschmutzten Versuchsbodenbelag simulierte dabei das Urinieren des Nutztieres auf den Stallboden. Ureaseinhibitorlösung wurde als Sprayfilm auf den verschmutzten Versuchsbodenbelag appliziert und die zu erwartende Veränderung der Höhe der Ammoniumbildung und Ammoniakfreisetzung im Vergleich zur Referenzbildung und -freisetzung ermittelt. Der Oberflächen pH-Wert wurde parallel erfasst.

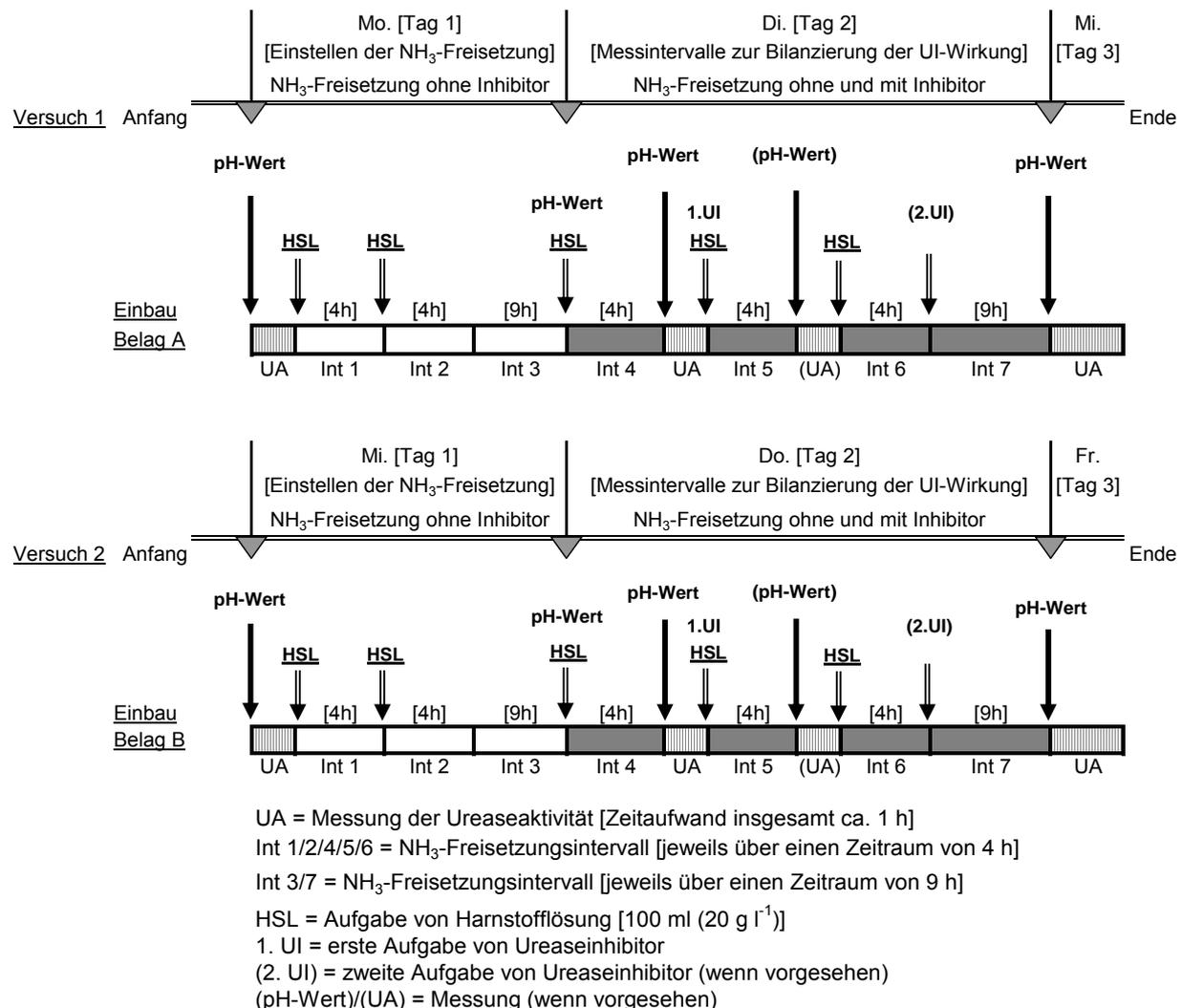


Abb. 24: Versuchsplan zur Simulation der Ammoniakfreisetzung und Messung der Wirkung von Ureaseinhibitoren im WiWaSys

4.1.6 Berechnung der Inhibitorwirkung im Windtunnelmesssystem

Die Berechnung der Wirkung des Ureaseinhibitors erfolgte auf Basis der Ergebnisse der Kap. 4.1 und 4.2. Sie wurde analog der Gleichungen 4.3, 4.4 und 4.5 über die Minderung des freigesetzten Ammoniaks je NH₃-Freisetzungsintervall kalkuliert. Dabei wurde sowohl die freigesetzte Menge Ammoniak vom NH₃-Freisetzungsintervall Nr. 5 (vier Stunden) (Abb. 24) mit Inhibitor ins prozentuale Verhältnis zur freigesetzten Menge Ammoniak vom NH₃-Freisetzungsintervall Nr. 4 (vier Stunden) ohne Inhibitor gesetzt (Minderung Nr. 1) als auch die freigesetzte Menge Ammoniak vom NH₃-Freisetzungsintervall Nr. 6 (vier Stunden) mit Inhibitor. Damit konnte ausgesagt werden, wie hoch die Minderung bis vier Stunden, bis acht Stunden und im Mittel von acht Stunden nach Inhibitorapplikation war. Nach acht Stunden (im NH₃-Freisetzungsintervall Nr. 7) wurde ersichtlich, ob die Wirkung des Ureaseinhibitors weiter anhielt oder abnahm und Inhibitor erneut hätte appliziert werden müssen.

Die durchschnittliche Minderung von Ammoniak über acht Stunden ergab sich dabei aus Gleichung 4.5.

$$100 - \frac{\Sigma \text{ emittierte NH}_3\text{-Menge (Intervall 5 mit UI)} \cdot 100}{\Sigma \text{ emittierte NH}_3\text{-Menge (Intervall 4 ohne UI)}} = \text{NH}_3\text{-Minderung 1 [\%]} \quad (4.3)$$

$$100 - \frac{\Sigma \text{ emittierte NH}_3\text{-Menge (Intervall 6 mit UI)} \cdot 100}{\Sigma \text{ emittierte NH}_3\text{-Menge (Intervall 4 ohne UI)}} = \text{NH}_3\text{-Minderung 2 [\%]} \quad (4.4)$$

$$\frac{\Sigma \text{ NH}_3\text{-Minderung 1 [\%]} + \text{NH}_3\text{-Minderung 2 [\%]}}{2} = \emptyset \text{ Minderung [\%]} \quad (4.5)$$

Einheit: Summe (Σ) der emittierten NH_3 -Menge in [$\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-2} 4\text{h}^{-1}$]

Zur Berechnung der Inhibitorwirkung über die Minderung der Ammoniumbildung (Ureaseaktivität), wurde nach Gleichung 4.6 verfahren. Dabei wurde die höchste gemessene Ureaseaktivität ohne Inhibitoreinfluss nach dem NH_3 -Freisetzungsintervall Nr. 4 (Abb. 24) ins prozentuale Verhältnis zur Ureaseaktivität mit Inhibitoreinfluss in der Regel nach 19 Stunden am dritten Versuchstag am Versuchsende gesetzt und zur Kontrolle des zeitlichen Einflusses auch diskontinuierlich nach vier Stunden nach dem NH_3 -Freisetzungsintervall Nr. 5.

$$100 - \frac{\text{Ureaseaktivität (NH}_4^+\text{-N Bildung mit UI)} \cdot 100}{\text{Ureaseaktivität (NH}_4^+\text{-N Bildung ohne UI)}} = \text{Minderung Ureaseaktivität [\%]} \quad (4.6)$$

Einheit: Ureaseaktivität in [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$]

4.2 Hauptuntersuchungen im Labor

In den Hauptwindkanalversuchen wurde hauptsächlich der neuartige Ureaseinhibitor Typ D appliziert, da dieser als Präferenzinhibitor mit der besten Wirkung bei REINHARDT-HANISCH et al. (2005) für den Einsatz im Nutztierstall selektiert wurde. Der neuartige Ureaseinhibitor Typ E (Präferenzinhibitor im Mineraldüngereinsatz) wurde nur sondierend eingesetzt. Bei der (Vor-) Entwicklung einer Prinziplösung zur Applikation von Ureaseinhibitoren in Nutztierställen standen dabei folgende Aspekte im Fokus der Versuche:

- Wirkung des Ureaseinhibitors bei abgestuften Lufttemperaturen von 25 °C, 27 °C und 30 °C;
- Wirkung des Ureaseinhibitors bei abgestuften Flüssigmistbelagschichtdicken von 1 mm, 2 mm und 6 mm;
- Wirkung des Ureaseinhibitors bei einmaliger- oder zweimaliger Aufgabe (nach acht Stunden) (Aufgabefrequenz);
- Untersuchung der qualitativen Applikation (Bedeckungsgrad der Oberfläche mit Ureaseinhibitor 50 % oder 100 %);
- Wirkung des Ureaseinhibitors in Abhängigkeit von Inhibitortyp (D und E), Bodenmaterial (Beton und Gummi) und Tierart (Rinder- und Schweineflüssigmist);
- Verlauf des Oberflächen pH-Wertes in Abhängigkeit von Inhibitortyp (D und E), Bodenmaterial (Beton und Gummi) und Tierart (Rinder- und Schweineflüssigmist).

Randparameter für die Versuchseinstellungen im Windkanal konnten unter Berücksichtigung der höheren Strömungsgeschwindigkeiten und damit wechselnden Oberflächenbedingungen mit geringen Variationskoeffizienten konstant gehalten werden (vgl. Abb. A 6; Tab. A 8).

4.2.1 Einflüsse auf die Wirkung von Ureaseinhibitoren auf mit Rinderflüssigmist verschmutzten Oberflächen

4.2.1.1 Lufttemperatur

Die Lufttemperaturen sind gezielt auf optimale Freisetzungsbedingungen für Ammoniak eingestellt worden um somit auch sommerähnliche und für den Inhibitor eher ungünstige Bedingungen im Stall abzubilden. Dazu wurden die in Tab. 23 aufgeführten Versuchseinstellungen vorgenommen.

Tab. 23: Versuchseinstellung bei Lufttemperaturen von 25 °C, 27 °C und 30 °C

Anzahl [n]	Tierart [R/S]	Material [G/B]	UI-Konz. [mg/m ²]	UI-Typ [D/E/H ₂ O]	BD [%]	Temperatur [°C]	Aufgabe Frequenz [1x/2x UI]	Belag dicke [mm]
4	Rind	Gummi	2,5	D	100	25	1x	2 (1-3)
4	Rind	Gummi	2,5	D	100	27	1x	2 (1-3)
4	Rind	Gummi	2,5	D	100	30	1x	2 (1-3)

UI ≙ Ureaseinhibitor

BD ≙ Inhibitorbedeckungsgrad

Die Höhe der Ammoniakemissionen über die Dauer von vier Stunden der NH₃-Freisetzungintervalle zeigt Abb. 25 (oben). Die freigesetzte Menge Ammoniak nahm ohne Einfluss des Ureaseinhibitors im Intervall Nr. 4 mit steigender Temperatur von 25 °C auf 30 °C wie erwartet zu. Nach Aufgabe des Ureaseinhibitors nach Intervall Nr. 4 mit einer Aufgabekonzentration von 2,5 mg m⁻² in Kombination mit einer erneuten Harnstoffaufgabe (Simulation des Urinierens eines Tieres) verringerte sich die

freigesetzte Menge Ammoniak im Intervall Nr. 5 (bis vier Stunden nach Inhibitoraufgabe). Auch nach erneuter Harnstoffaufgabe zu Intervall Nr. 6 (vier bis acht Stunden nach Inhibitoraufgabe) blieb die Ammoniakemission auf einem niedrigen Niveau. Bei allen eingestellten Temperaturen zeigte sich eine mindernde Wirkung durch die Aufgabe des Ureaseinhibitors.

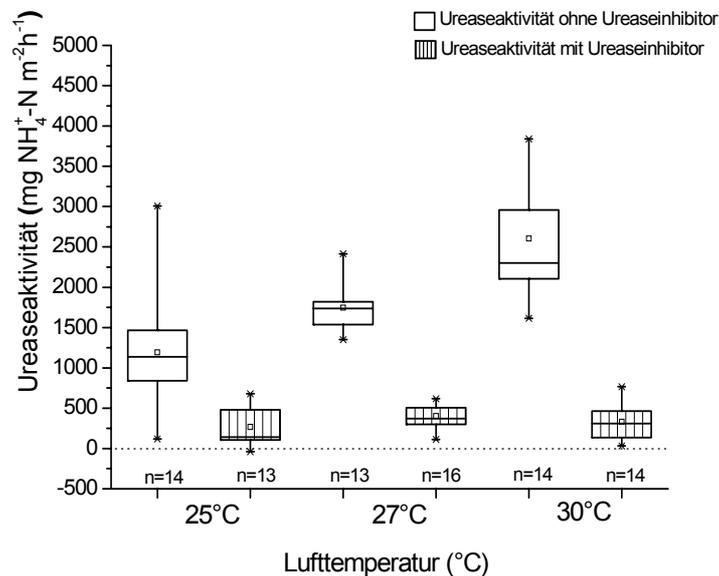
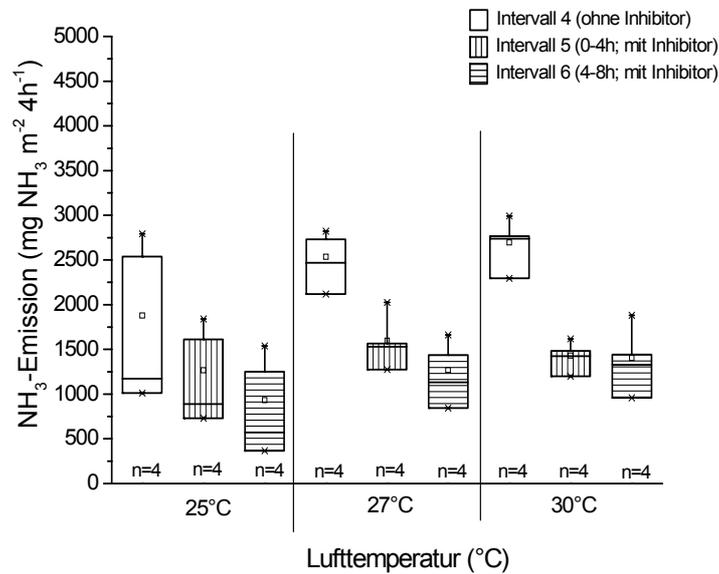


Abb. 25: Ammoniakemission über vier Stunden [$\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-2} 4 \text{ h}^{-1}$] bei Lufttemperaturen von 25 $^{\circ}\text{C}$, 27 $^{\circ}\text{C}$ und 30 $^{\circ}\text{C}$ (oben) und diskontinuierlich gemessene Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+ \text{ N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] (unten) ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor (Mittelwerte)

Bei der diskontinuierlich gemessenen Ureaseaktivität (Ammoniumbildung) (Abb. 25 unten) zeigte sich analog zur Ammoniakemission ebenfalls die Zunahme der Ureaseaktivität mit zunehmender Temperatur bei der unbeeinflussten Ureaseaktivität ohne Inhibitor. Des Weiteren wurde eine hohe Variabilität der Urease auf der mit Flüssigmist verschmutzten Oberfläche festgestellt. Nach Aufgabe des Ureaseinhibitors wurde die Ureaseaktivität deutlich reduziert.

Die ammoniakmindernde Wirkung durch die Applikation des Inhibitors ist anhand der Ergebnisse in Tabelle 24 veranschaulicht. Dabei wurde eine Minderung von 41 % bis 47 % bei allen Versuchsvarianten erzielt. Die freigesetzte Menge Ammoniak nach Aufgabe des Ureaseinhibitors unterschied sich bei 27 °C und 30 °C signifikant zur freigesetzten Menge Ammoniak ohne Inhibitor im ermittelten Zeitraum bis acht Stunden nach Inhibitorapplikation. Zwischen den Intervallen Nr. 5 und Nr. 6 konnte kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Das deutete auf eine anhaltende Wirkung des Inhibitors.

Tab. 24: Ammoniakemission über vier Stunden [$\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-2} 4 \text{ h}^{-1}$] bei Lufttemperaturen von 25 °C, 27 °C und 30 °C, ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor (Mittelwerte; einmalige Inhibitoraufgabe; vgl. Tab. A 10)

Luft Temperatur	NH ₃ -Emission NH ₃ -Minderung	Anzahl (n)	NH ₃ -Freisetzungsintervall [$\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-2} 4 \text{ h}^{-1}$]		
			Nr. 4 (4h) (ohne UI)	Nr. 5 (4h) (mit UI)	Nr. 6 (4h) (mit UI)
25 °C	NH ₃ -Mittelwert	4/4/4	1879 ^a	1268 ^a	932 ^a
	NH ₃ -Niveau [%]		100	67	50
	NH ₃ -Minderung Ø [%]		---	41	
27 °C	NH ₃ -Mittelwert	4/4/4	2535 ^a	1598 ^b	1268 ^b
	NH ₃ -Niveau [%]		100	63	50
	NH ₃ -Minderung Ø [%]		---	43	
30 °C	NH ₃ -Mittelwert	4/4/4	2697 ^a	1431 ^b	1403 ^b
	NH ₃ -Niveau [%]		100	53	52
	NH ₃ -Minderung Ø [%]		---	47	

^{a, b} Mittelwerte mit ungleichem Index unterscheiden sich signifikant ($p < 0,05$)

UI $\hat{=}$ Ureaseinhibitor

Die Ureaseaktivität konnte durch den Einsatz des Ureaseinhibitors um 76 % bis 87 % reduziert werden (Tab. 25). Die Ureaseaktivität mit Inhibitoreinfluss lag bei 25 °C, 27 °C und 30 °C auf einem signifikant niedrigeren Niveau im Vergleich zur Ureaseaktivität ohne Inhibitoreinfluss.

Tab. 25: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] bei Lufttemperaturen von 25 °C, 27 °C und 30 °C ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor (Mittelwerte; einmalige Inhibitoraufgabe; vgl. Tab. A 11)

Luft Temperatur	Ureaseaktivität UA-Minderung	Anzahl (n)	Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$]	
			(ohne UI)	(mit UI)
25 °C	UA-Mittelwert	4/4	1120 ^a	266 ^b
	UA-Niveau [%]		100	24
	UA-Minderung [%]		---	76
27 °C	UA-Mittelwert	4/4	1747 ^a	401 ^b
	UA-Niveau [%]		100	23
	UA-Minderung [%]		---	77
30 °C	UA-Mittelwert	4/4	2606 ^a	332 ^b
	UA-Niveau [%]		100	13
	UA-Minderung [%]		---	87

^{a, b} Mittelwerte mit ungleichem Index unterscheiden sich signifikant ($p < 0,05$)

UA $\hat{=}$ Ureaseaktivität

UI $\hat{=}$ Ureaseinhibitor

Bei Betrachtung des Verlaufes der maximalen Ammoniakkonzentration während des gesamten Versuchsablaufes (Abb. A 12 links) wurde deutlich, dass die Ammoniakkonzentration nach Aufgabe des Ureaseinhibitors von etwa 6,5 ppm bis 10 ppm auf etwa 4 ppm um etwa 40 % bis 50 % reduziert wurde (vgl. Tab. A 14). Der Oberflächen-pH-Wert (Abb. A 12 rechts) verringerte sich von ausgehenden Ausgangs-pH-Werten von etwa pH 9,5 bis pH 9,9 auf End-pH-Werte von pH 8,8 bis pH 9,3 um etwa 0,5 pH-Stufen (vgl. Tab. A 14) und lag damit in einem für eine Ammoniakfreisetzung optimalen Bereich (vgl. LOEHR 1977). Von der aufgegebenen Menge Stickstoff in Form von Harnstofflösung wurden im Referenzintervall Nr. 4 über einen Zeitraum von vier Stunden zwischen 43 % und 62 % in Form von Ammoniak-Stickstoff wieder gefunden, dass bedeutete, dass der Harnstoff etwas zur Hälfte zu Ammoniak durch die Urease hydrolysiert wurde (vgl. Tab. A 14).

4.2.1.2 Flüssigmistschichtdicke

Im weiteren Verlauf der Versuchsfragestellung wurde die Flüssigmistschichtdicke auf der verschmutzten Oberfläche auf 1 mm, 2 mm und 6 mm unterschiedlich eingestellt um die Auswirkung von unterschiedlich flachen Quellen auf Stallböden auf die Ammoniakfreisetzung und die Wirkung des Ureaseinhibitors zu testen. Die Schichtdicken sind so gewählt worden, dass die 1 mm Variante einem direkt abgezogenen (abgekratzten) und benutzten Stallboden entsprach, die 2 mm Variante einem etwas stärker verschmutzten Stallboden entsprach und die 6 mm Variante einem gleichmäßig stark verschmutztem Stallboden entsprach. Dazu wurden die in Tabelle 26 aufgeführten Versuchseinstellungen vorgenommen.

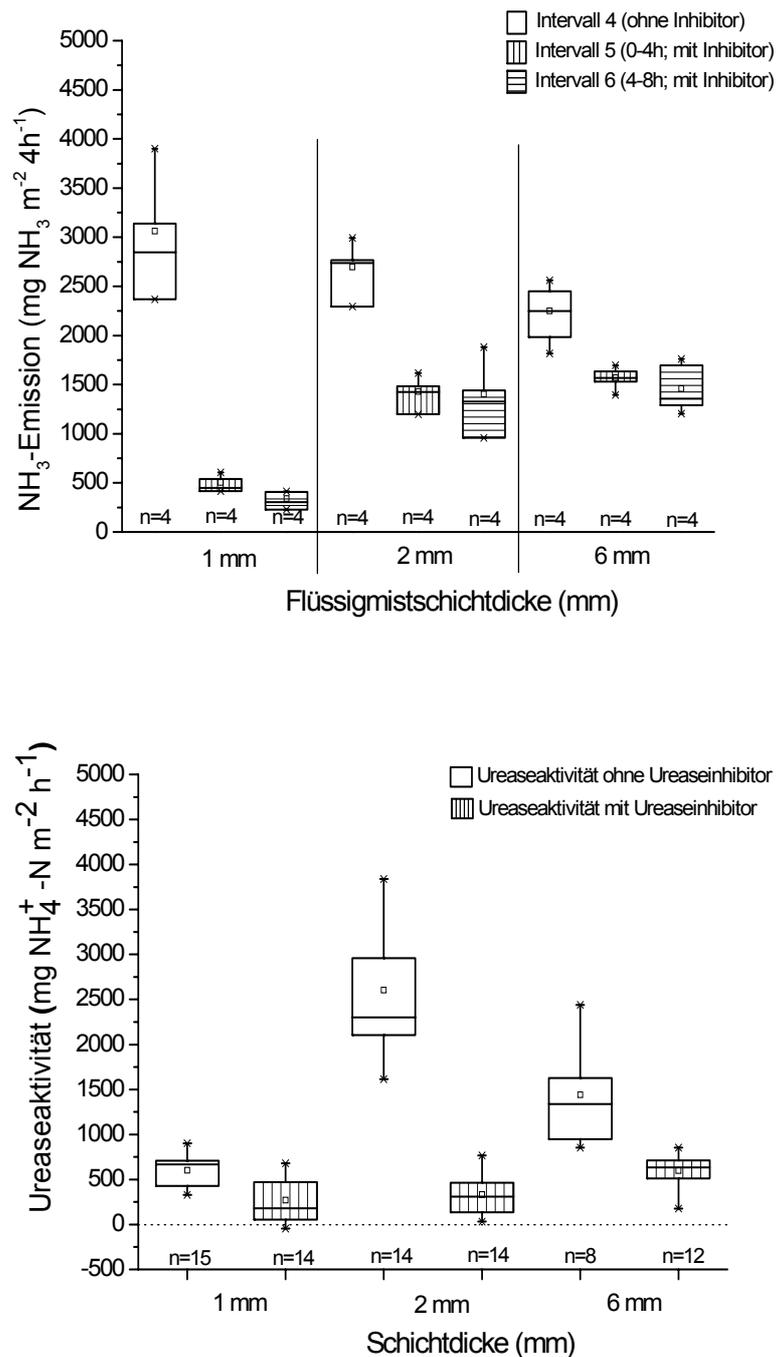


Abb. 26: Ammoniakemission über vier Stunden [$\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-2} 4\text{h}^{-1}$] bei Flüssigmistschichtdicken von 1 mm, 2 mm und 6 mm (oben) und diskontinuierlich gemessener Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+ \text{ -N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] (unten) ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor (Mittelwerte)

Die ammoniakmindernde Wirkung durch die Applikation des Inhibitors wird anhand der Ergebnisse in Tabelle 27 veranschaulicht. Dabei wurde eine Minderung von 33 % bis 86 % bei allen Versuchsvarianten erzielt. Die freigesetzte Menge Ammoniak nach

Aufgabe des Ureaseinhibitors unterschied sich bei 1 mm, 2 mm und 6 mm signifikant zur freigesetzten Menge Ammoniak ohne Inhibitor im ermittelten Zeitraum bis acht Stunden nach Inhibitorapplikation. Zwischen den Intervallen Nr. 5 und Nr. 6 konnte nur bei der 1 mm Variante ein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Insgesamt deutete das ebenfalls auf eine andauernde die Wirkung des Inhibitors.

Tab. 27: Ammoniakemission über vier Stunden [$\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-2} 4\text{h}^{-1}$] bei Flüssigmistschichtdicken von 1 mm, 2 mm und 6 mm ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor (Mittelwerte; einmalige Inhibitoraufgabe; vgl. Tab. A 12)

Schicht Dicke	NH ₃ -Emission NH ₃ -Minderung	Anzahl (n)	NH ₃ -Freisetzungsintervall [$\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-2} 4\text{h}^{-1}$]		
			Nr. 4 (4h) (ohne UI)	Nr. 5 (4h) (mit UI)	Nr. 6 (4h) (mit UI)
1 mm	NH ₃ -Mittelwert	4/4/4	3063 ^a	503 ^b	339 ^{b,c}
	NH ₃ -Niveau [%]		100	16	11
	NH ₃ -Minderung Ø [%]		---		86
2 mm	NH ₃ -Mittelwert	4/4/4	2697 ^a	1431 ^b	1403 ^b
	NH ₃ -Niveau [%]		100	53	52
	NH ₃ -Minderung Ø [%]		---		47
6 mm	NH ₃ -Mittelwert	4/4/4	2251 ^a	1570 ^b	1460 ^b
	NH ₃ -Niveau [%]		100	70	65
	NH ₃ -Minderung Ø [%]		---		33

^{a, b, c} Mittelwerte mit ungleichem Index unterscheiden sich signifikant ($p < 0,05$)

UI $\hat{=}$ Ureaseinhibitor

Die Ureaseaktivität konnte durch den Einsatz des Ureaseinhibitors um 87 % bis 55 % reduziert werden (Tab. 28). Die Ureaseaktivität mit Inhibitoreinfluss lag bei 1 mm, 2 mm und 6 mm auf einem signifikant niedrigeren Niveau im Vergleich zur Ureaseaktivität ohne Inhibitoreinfluss.

Tab. 28: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+ \text{ N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] bei Flüssigmistschichtdicken von 1 mm, 2 mm und 6 mm ohne- und mit appliziertem Ureaseinhibitor (Mittelwerte; einmalige Inhibitoraufgabe; vgl. Tab. A 13)

Schicht Dicke	Ureaseaktivität UA-Minderung	Anzahl (n)	Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+ \text{ N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$]	
			(ohne UI)	(mit UI)
1 mm	UA-Mittelwert	4/4	604 ^a	271 ^b
	UA-Niveau [%]		100	45
	UA-Minderung [%]		---	55
2 mm	UA-Mittelwert	4/4	2606 ^a	332 ^b
	UA-Niveau [%]		100	13
	UA-Minderung [%]		---	87
6 mm	UA-Mittelwert	4/4	1442 ^a	600 ^b
	UA-Niveau [%]		100	42
	UA-Minderung [%]		---	58

^{a, b} Mittelwerte mit ungleichem Index unterscheiden sich signifikant ($p < 0,05$)

UA $\hat{=}$ Ureaseaktivität

UI $\hat{=}$ Ureaseinhibitor

Bei Betrachtung des Verlaufes der maximalen Ammoniakkonzentration während des gesamten Versuchsablaufes (Abb. A 13 links) wurde deutlich, dass die Ammoniakkonzentration nach Aufgabe des Ureaseinhibitors von etwa 9,5 ppm bis 11 ppm auf 4 ppm bis 5 ppm um etwa 40 % bis 50 % reduziert wurde (vgl. Tab. A 15). Der Oberflächen-pH-Wert (Abb. A 13 rechts) verringerte sich von ausgehenden Ausgangs-pH-Werten von etwa pH 9,5 bis pH 9,7 auf End-pH-Werte von pH 8,8 bis pH 9,3 um etwa 0,5 pH-Stufen (vgl. Tab. A 15) und lag damit in einem für eine Ammoniakfreisetzung optimalen Bereich (vgl. LOEHR 1977). Von der aufgegebenen Menge Stickstoff in Form von Harnstofflösung wurden im Referenzintervall Nr. 4 über einen Zeitraum von vier Stunden zwischen 52 % und 71 % in Form von Ammoniak-Stickstoff wieder gefunden, dass bedeutete, dass über die Hälfte des Harnstoffs zu Ammoniak durch die Urease hydrolysiert wurde (vgl. Tab. A 15).

4.2.1.3 Aufgabefrequenz

Wie dargestellt, konnte die Ammoniakfreisetzung nach Applikation des Ureaseinhibitors über einen Zeitraum von acht Stunden gemindert werden. Darüber hinaus sollte geprüft werden, ob sich die Ammoniakfreisetzung durch eine weitere Inhibitorapplikation nach dem Intervall Nr. 6 weiter senken ließe beziehungsweise ob ein Wiederanstieg der NH_3 -Freisetzung unterbunden werden könnte. Dazu wurden die in Tabelle 29 aufgeführten Versuchseinstellungen vorgenommen.

Tab. 29: Versuchseinstellung bei Lufttemperaturen von 25 °C, 27 °C und 30 °C und Schichtdicken von 1 mm, 2 mm und 6 mm und ein oder zweimaliger Inhibitoraufgabefrequenz

Anzahl [n]	Tierart [R/S]	Material [G/B]	UI-Konz. [mg/m ²]	UI-Typ [D/E/H ₂ O]	BD [%]	Temperatur [°C]	Aufgabe Frequenz [1x/2x UI]	Belag dicke [mm]
2/2	Rind	Gummi	2,5	D	100	25	1x und 2x	2 (1-3)
2/2	Rind	Gummi	2,5	D	100	27	1x und 2x	2 (1-3)
2/2	Rind	Gummi	2,5	D	100	30	1x und 2x	2 (1-3)
2/2	Rind	Gummi	2,5	D	100	30	1x und 2x	1 (0-0,5)
2/2	Rind	Gummi	2,5	D	100	30	1x und 2x	2 (1-3)
2/2	Rind	Gummi	2,5	D	100	30	1x und 2x	6 (4-8)

UI $\hat{=}$ Ureaseinhibitor

BD $\hat{=}$ Inhibitorbedeckungsgrad

In Abb. 27 sind die Mittelwerte der Höhe der Ammoniakemission je Intervalldauer bei Lufttemperaturen von 25 °C, 27 °C und 30 °C (oben) beziehungsweise Schichtdicken von 1 mm, 2 mm und 6 mm (unten) vor und nach einmaliger Inhibitoraufgabe (links) und zweimaliger Inhibitoraufgabe (rechts) dargestellt. Bei allen vier Abbildungen wurde ersichtlich, dass die Ammoniakfreisetzung nach der ersten Inhibitoraufgabe (Intervall Nr. 4) deutlich in den beiden nachfolgenden Intervallen Nr. 5 und Nr. 6 zwischen 33 % und 87 % reduziert wurde. Im Intervall Nr. 7 (NH_3 -Nachtintervall) zeigte sich bedingt durch die längere Intervalldauer eine höhere freigesetzte Menge Ammo-

niak. Bei Vergleich der freigesetzten Menge Ammoniak im Intervall Nr. 7 nach einmaliger Inhibitorapplikation (Abb. 27 links, oben und unten) mit der freigesetzten Menge Ammoniak im Intervall Nr. 7 bei zweimaliger Inhibitorapplikation (Abb. 27 rechts, oben und unten) des jeweiligen Versuchs, so wurde anhand der Höhe der Balken (freigesetzte Menge Ammoniak über neun Stunden) eine zusätzliche Minderung des freigesetzten Ammoniaks ersichtlich. Damit wurde über eine erhöhte Aufgabefrequenz des Ureaseinhibitors, eine deutliche Zunahme der Ammoniakfreisetzung vermieden (vgl. Tab. A 16 und Tab. A 18).

Die deutlich unterschiedlich hohe Ammoniakfreisetzung bei 25 °C Lufttemperatur wurde auf substratspezifische Unterschiede zurückgeführt.

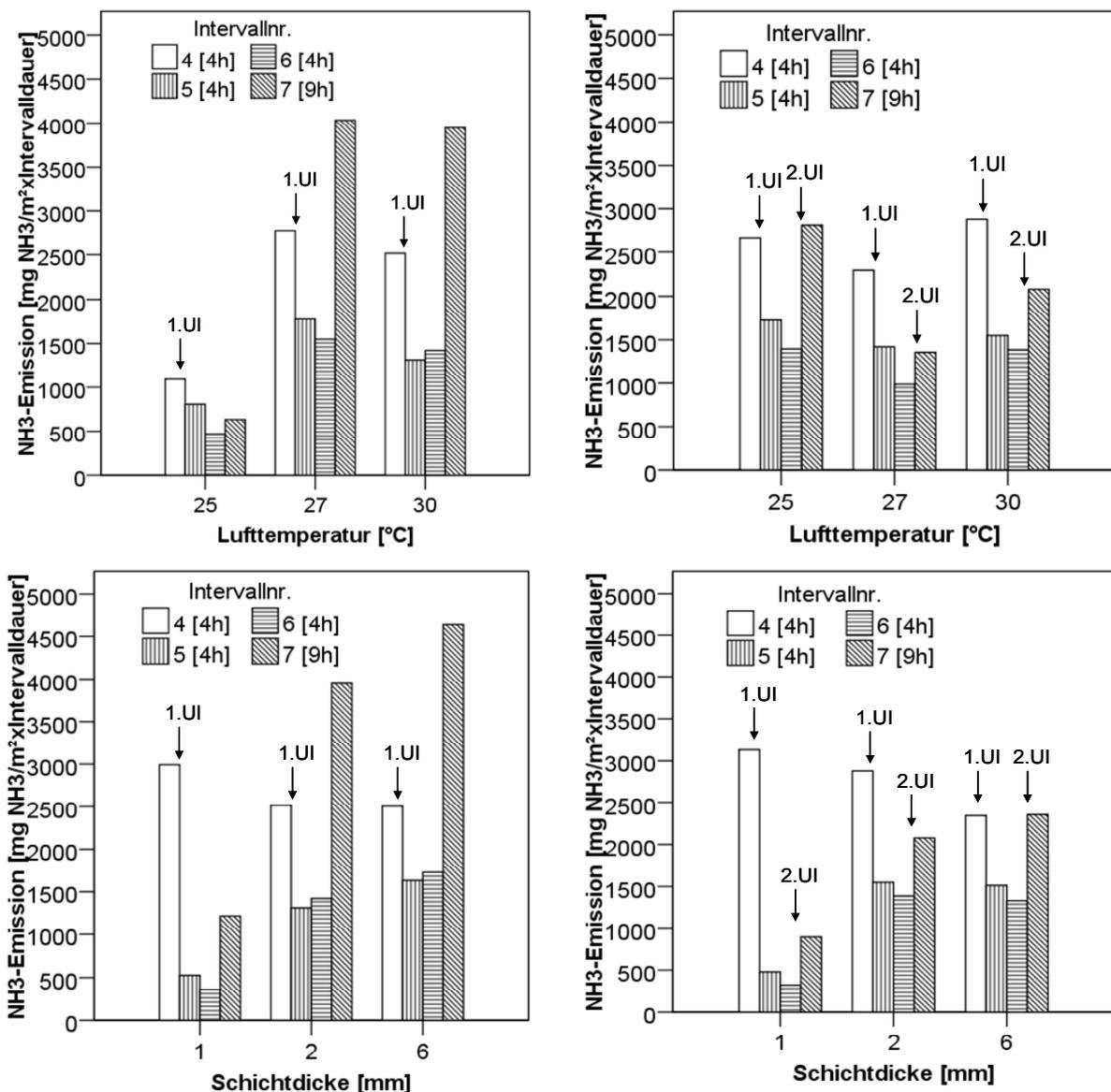


Abb. 27: Ammoniakemission je Intervalldauer [mg NH₃ m⁻² Intervalldauer⁻¹] bei Lufttemperaturen von 25 °C, 27 °C und 30 °C (oben) beziehungsweise Schichtdicken von 1 mm, 2 mm und 6 mm (unten) vor und nach einmaliger Inhibitoraufgabe (links) und zweimaliger Inhibitoraufgabe (rechts) (Mittelwerte; vgl. Tab. A 16; Tab. A 18)

Bei Betrachtung der Ergebnisse der Ureaseaktivitätsmessungen (Abb. 28) zeigte sich grundsätzlich die deutlich reduzierte Ureaseaktivität von einem Niveau zwischen 523 bis 2661 mg $\text{NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ohne Ureaseinhibitorwirkung auf ein Niveau von 123 bis 773 mg $\text{NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$ mit Inhibitorwirkung. Das entsprach Minderungsraten zwischen 38 % und 91 %. Die Höhe der Ureaseaktivität nach zweimaliger Inhibitoraufgabe im Vergleich zur einmaligen Inhibitoraufgabe zeigte kein einheitliches Bild (vgl. Tab. A 17 und Tab. A 19). Bei 25 °C und zweimaliger Inhibitorapplikation wurde die Ureaseaktivität um 68 % im Vergleich zur einmaligen Applikation und 90 % gemindert. Mit Schichtdicken von einem Millimeter und zweimaliger Inhibitorapplikation wurde die Ureaseaktivität mit 76 % fast doppelt so stark gemindert im Vergleich zur einmaligen Applikation und 38 %. In allen weiteren Einstellungen wies die Ureaseaktivität nach einmaliger Inhibitorapplikation vergleichbar hohe Minderungsraten wie bei der zweimaligen Applikation auf.

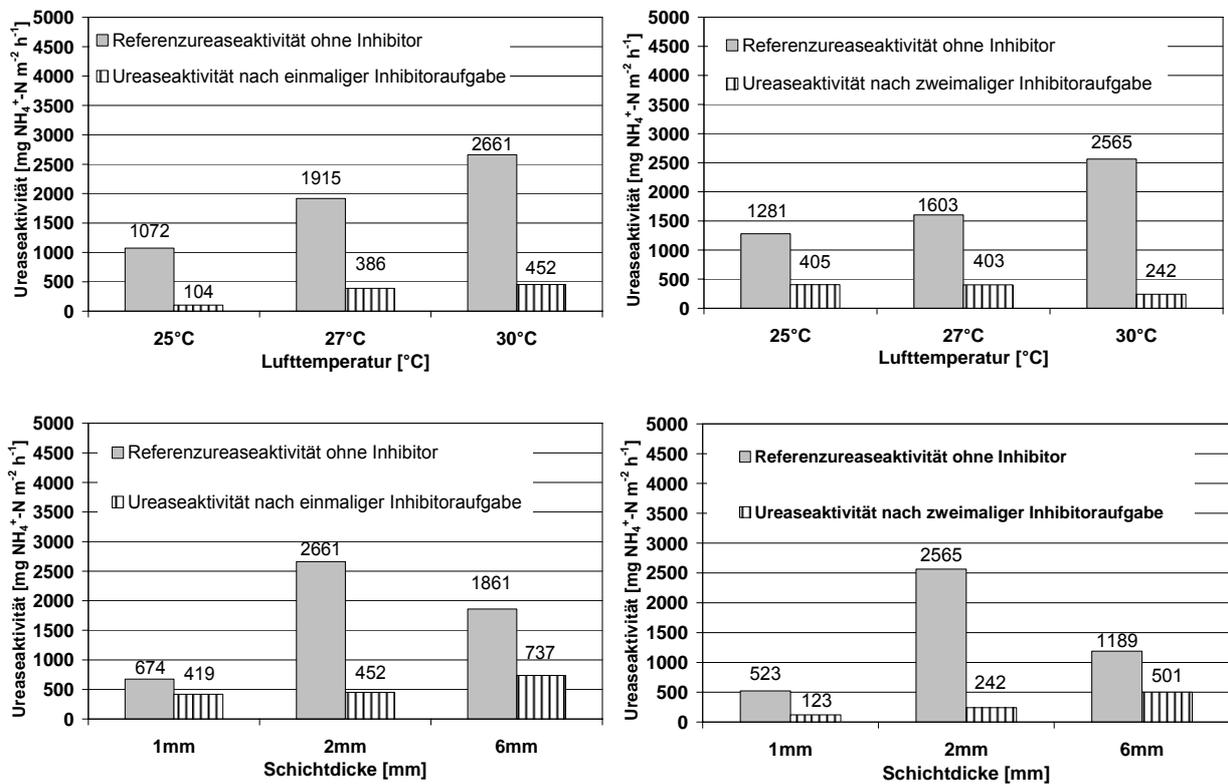


Abb. 28: Ureaseaktivität [mg $\text{NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] bei Lufttemperaturen von 25 °C, 27 °C und 30 °C (oben) beziehungsweise Schichtdicken von 1 mm, 2 mm und 6 mm (unten) vor und nach einmaliger Inhibitoraufgabe (links) und zweimaliger Inhibitoraufgabe (rechts); (Mittelwerte; vgl. Tab A 17; Tab. A 19)

Durch die zweite Aufgabe von Ureaseinhibitor acht Stunden nach der ersten Aufgabe konnte ein Wiederanstieg der Ammoniakfreisetzung verhindert werden. Eindeutige Unterschiede bei der Ureaseaktivitätsmessung zeigten sich nicht eindeutig und wur-

den auf den durchaus möglichen Schwankungsbereich der Standardmessmethode zurückgeführt.

4.2.1.4 Bedeckungsgrad

Um eine optimale Wirkung des Ureaseinhibitors zu gewährleisten war die Gleichmäßigkeit seiner Applikation von hoher Bedeutung. Gerade für die Anforderungen an ein für die Praxis zu entwickelndes Applikationsverfahren war es wichtig zu wissen, wie genau und präzise eine Ausbringung des Ureaseinhibitors zu erfolgen hatte, um gleichmäßige Benetzungsgrade des Stallbodens beziehungsweise maximale NH_3 -Minderungsraten zu erzielen und mit welcher Technik dies zu realisieren war. Dazu wurden die in Tab. 30 aufgeführten Versuchseinstellungen vorgenommen.

Tab. 30: Versuchseinstellung zur Untersuchung zum Einfluss von unterschiedlichen Inhibitorbedeckungsgraden von 50 % und 100 %

Anzahl [n]	Tierart [R/S]	Material [G/B]	UI-Konz. [mg/m ²]	UI-Typ [D/E/H ₂ O]	BD [%]	Temperatur [°C]	Aufgabe Frequenz [1x/2x UI]	Belag dicke [mm]
2	Rind	Gummi	2,5	D	100	30	1x	2 (1-3)
2	Rind	Gummi	2,5	D	50	30	1x	2 (1-3)
2	Rind	Gummi	5,0	D	50	30	1x	2 (1-3)

UI $\hat{=}$ Ureaseinhibitor

BD $\hat{=}$ Inhibitorbedeckungsgrad

Wenn die Qualität der Inhibitoraufgabe unbedeutend für eine maximale Minderung wäre, dann müsste bei halbem Bedeckungsgrad und absolut gleicher Aufgabekonzentration (5 mg m^{-2}) im Vergleich zu 100 % Bedeckungsgrad und der normalen Aufgabekonzentration von $2,5 \text{ mg m}^{-2}$ eine gleich hohe Minderung erzielt werden.

In Abbildung 29 sind dazu die Mittelwerte der Ammoniakemission [$\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-2} \text{ 4h}^{-1}$] über vier Stunden bei Inhibitorbedeckungsgraden von 50 % und 100 % ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor (links) und diskontinuierlich gemessener Ureaseaktivität (rechts) dargestellt. Deutlich zu erkennen war die mindernde Wirkung auf die Ammoniakemission in allen drei Versuchseinstellungen in den Intervallen Nr. 5 und Nr. 6.

Bei der diskontinuierlich gemessenen Ureaseaktivität zeigte sich, dass die Ureaseaktivität auf der mit Inhibitor bedeckten Hälfte deutlich reduziert wurde.

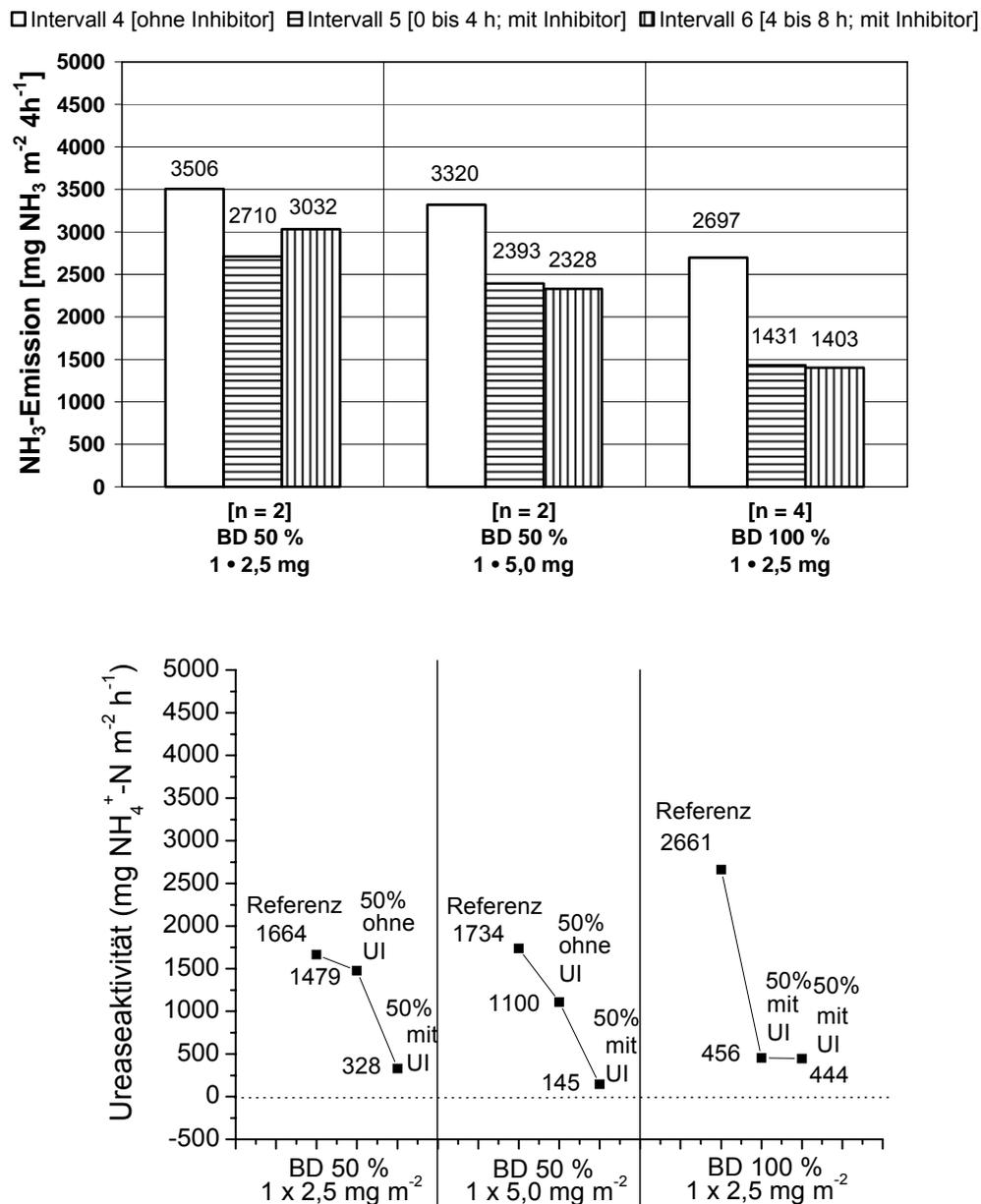


Abb. 29: Ammoniakemission über vier Stunden [mg NH₃ m⁻² 4h⁻¹] bei Inhibitorbedeckungsgraden von 50 % und 100 % ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor (links) und diskontinuierlich gemessener Ureaseaktivität (rechts) (Mittelwerte)

Während die freigesetzte Menge Ammoniak über vier Stunden (Tab. 31) bei halbem Inhibitorbedeckungsgrad von 3506 beziehungsweise 3320 mg NH₃ m⁻² 4h⁻¹ auf Werte von 2800 beziehungsweise 2400 mg NH₃ m⁻² 4h⁻¹ gemindert wurde (18 % beziehungsweise 29 % Minderung), erzielte die Ausbringung des Inhibitors über die gesamte Bodenfläche eine Ammoniakminderung von 2700 mg NH₃ m⁻² 4h⁻¹ auf etwa 1400 mg NH₃ m⁻² 4h⁻¹. Das entsprach einer Minderung von etwa 47 % (vgl. Tab. A 20).

Tab. 31: Ammoniakemission über vier Stunden [$\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-2} 4\text{h}^{-1}$] bei Inhibitorbedeckungsgraden von 50 % und 100 % (Mittelwerte; einmalige Inhibitoraufgabe; vgl. Tab. A 20)

Bedeckung Inhibitor Menge	NH ₃ -Emission NH ₃ -Minderung	Anzahl [n]	NH ₃ -Freisetzungsintervall [$\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-2} 4\text{h}^{-1}$]		
			Nr. 4 (4h) (ohne UI)	Nr. 5 (4h) (mit UI)	Nr. 6 (4h) (mit UI)
50 % 2,5 mg m ⁻²	NH ₃ -Mittelwert	2	3506	2710	3032
	NH ₃ -Niveau [%]		100	77	86
	NH ₃ -Minderung Ø [%]		---	18	
50 % 5,0 mg m ⁻²	NH ₃ -Mittelwert	2	3320	2393	2328
	NH ₃ -Niveau [%]		100	72	70
	NH ₃ -Minderung Ø [%]		---	29	
100 % 2,5 mg m ⁻²	NH ₃ -Mittelwert	2	2697	1431	1403
	NH ₃ -Niveau [%]		100	53	52
	NH ₃ -Minderung Ø [%]		---	47	

UI $\hat{=}$ Ureaseinhibitor

Durch die Applikation des Ureaseinhibitors konnte in dieser Versuchsanstellung die Ureaseaktivität von einem unbeeinflussten Niveau von etwa 1700 und 2600 $\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (Tab. 32) durch die Inhibitoraufgabe auf eine Ureaseaktivität von 145 bis 444 $\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ gemindert werden. Das entsprach Minderungsraten zwischen 80 % und 92 % (vgl. auch Tab. A 21).

Tab. 32: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] bei Inhibitorbedeckungsgraden von 50 % und 100 % (Mittelwerte; einmalige Inhibitoraufgabe; vgl. Tab. A 21)

BD Inhibitor Menge	Ureaseaktivität UA-Minderung	Anzahl [n]	Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$]		
			(ohne UI) Referenz	(mit UI) (BD 50 %)	(mit UI) (BD 50 %)
50 % 2,5 mg m ⁻²	UA-Mittelwert	2/2/2	1664	1479 (ohne UI)	328 (mit UI)
	UA-Niveau [%]		100	---	20
	UA-Minderung [%]		---	---	80
50 % 5,0 mg m ⁻²	UA-Mittelwert	2/2/2	1734	1110 (ohne UI)	145 (mit UI)
	UA-Niveau [%]		100	---	8
	UA-Minderung [%]		---	---	92
100 % 2,5 mg m ⁻²	UA-Mittelwert	2/2/2	2661	456 (mit UI)	444 (mit UI)
	UA-Niveau [%]		100	17	17
	UA-Minderung [%]		---	83	83

UA $\hat{=}$ UreaseaktivitätUI $\hat{=}$ UreaseinhibitorBD $\hat{=}$ Inhibitorbedeckungsgrad

Zur Erzielung einer maximalen Minderungswirkung durch den Ureaseinhibitor, war die gleichmäßige Bedeckung und Ausbringung eines geschlossenen Inhibitorfilms auf der emissionsaktiven Oberfläche notwendig. Es zeigte sich aber auch, dass durch die Zerstörung des Inhibitorfilms zum Beispiel durch eine Wiederbekotung der Oberfläche wie in der Praxis, die Wirkung des Inhibitors gemindert würde. Außerdem

deuteten die Ergebnisse daraufhin, dass in den Versuchen die eigentliche Menge oder Aufgabekonzentration an Inhibitor für eine hohe Wirkung nicht so entscheidend war, sondern eher die Aufgabqualität einen hohen Einfluss auf die Ammoniakfreisetzung beziehungsweise Ureaseaktivität hatte.

4.2.1.5 Einfluss von Inhibitortyp und Bodenmaterial auf mit Rinder- und Schweineflüssigmist verschmutzten Oberflächen

Um mit den Laborversuchen im Winkanal weitere praxisrelevante beziehungsweise stallübliche Bedingungen zu untersuchen, wurden Versuchsvarianten auf Versuchsbodenbelägen aus Beton, mit Schweineflüssigmist verschmutzten Oberflächen und einem weiteren neuen Inhibitor Typ E durchgeführt. Dazu wurden die in Tabelle 33 aufgeführten Versuchseinstellungen vorgenommen.

Tab. 33: Versuchseinstellung zur Wirkung von Ureaseinhibitoren in Abhängigkeit von Inhibitortyp und Bodenmaterial bei Rinder- und Schweineflüssigmist

Anzahl [n]	Tierart [R/S]	Material [G/B]	UI-Konz. [mg/m ²]	UI-Typ [D/E/H ₂ O]	BD [%]	Temperatur [°C]	Aufgabe Frequenz [1x/2x UI]	Belag dicke [mm]
2	Rind	Beton	2,5	D	100	30	1x	1-3
2	Schwein	Beton	2,5	D	100	30	1x	1-3
2	Schwein	Beton	5,0	D	100	30	1x	1-3
4	Rind	Gummi	2,5	E	100	30	1x	1-3
2	Schwein	Beton	2,5	E	100	30	1x	1-3

UI $\hat{=}$ Ureaseinhibitor

BD $\hat{=}$ Inhibitorbedeckungsgrad

Die Höhe der Ammoniakemission über vier Stunden [mg NH₃ m⁻² 4h⁻¹] in Abhängigkeit von appliziertem Inhibitortyp, Bodenmaterial auf mit Rinder- und Schweineflüssigmist verschmutzten Oberflächen in den Freisetzungsintervallen Nr. 4, Nr. 5 und Nr. 6 ist dabei in Abbildung 30 aufgeführt. Es wurde sowohl auf mit Rinderflüssigmist verschmutzten Betonboden als auch auf mit Schweineflüssigmist verschmutzten Betonboden eine deutliche Minderung der Ammoniakemission in den Intervallen Nr. 5 und Nr. 6 im Vergleich zur unbeeinflussten Ammoniakfreisetzung im Intervall Nr. 4 festgestellt. Der Inhibitor Typ D minderte die Ammoniakfreisetzung sowohl über vier Stunden (Intervall Nr. 5) als auch noch nach vier bis acht Stunden (Intervall Nr. 6) nach Inhibitoraufgabe noch. Auf der mit Schweineflüssigmist verschmutzten Oberfläche konnte mit derselben Aufwandmenge von 2,5 mg m⁻² wie bei Rinderflüssigmist, eine Ammoniakminderung erzielt werden, die aber nicht so deutlich war. Erst bei zweifacher Aufwandmenge von 5 mg m⁻² zeigte sich eine zum Rinderflüssigmist vergleichbare Ammoniakminderung in Höhe von etwa 70 %. Ein Erklärungsansatz könnte im höheren TKN-Gehalt von Schweineflüssigmist begründet liegen.

Der Inhibitor Typ E minderte zunächst die Ammoniakfreisetzung in identischer Höhe wie der Inhibitor Typ D, aber bereits nach vier Stunden stieg die Ammoniakfreiset-

zung in Intervall Nr. 6 im Vergleich zur Ammoniakfreisetzung in Intervall Nr. 5 wieder an, dass auf eine nachlassende Wirkung des Ureaseinhibitors Typ E schließen ließ.

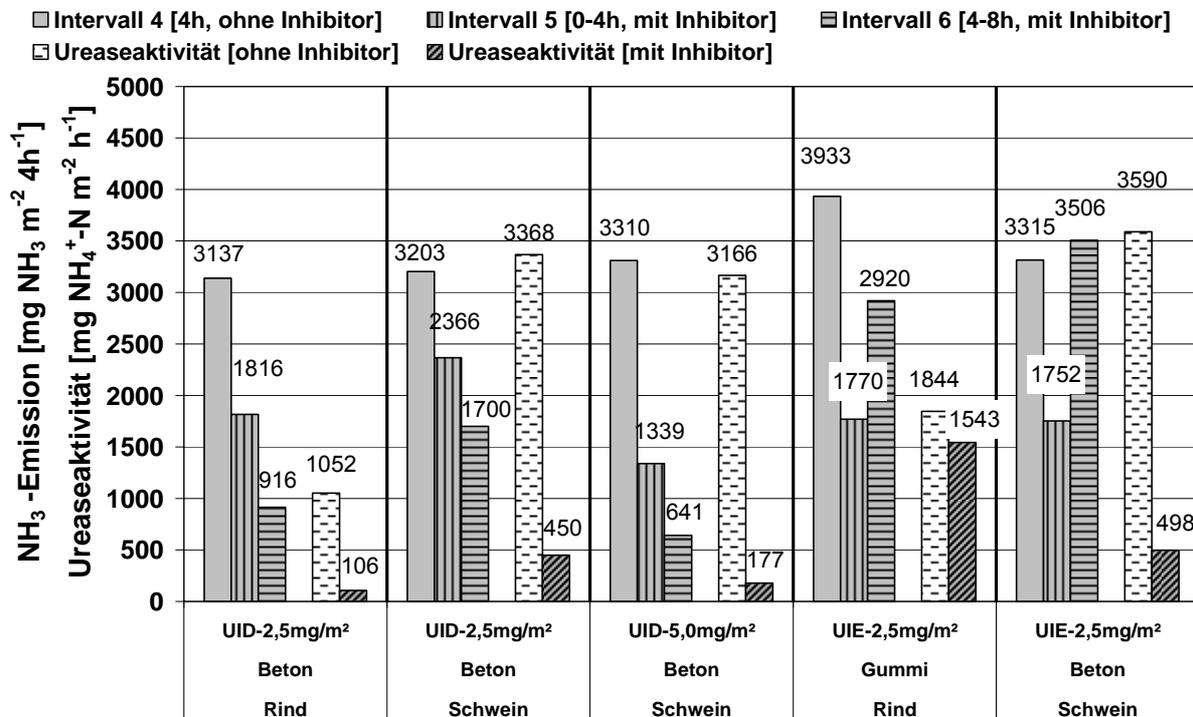


Abb. 30: Ammoniakemission über vier Stunden [$\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-2} 4\text{h}^{-1}$] und Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+ \text{ N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] in Abhängigkeit von Inhibitorart und Bodenmaterial auf mit Rinder- und Schweineflüssigmist verschmutzten Oberflächen (vgl. Tab. A 24 und Tab. A 25)

Mit dem Inhibitor Typ D auf dem mit Rinderflüssigmist verschmutzten Betonboden wurde die Ammoniakfreisetzung von etwa 3140 auf 1820 beziehungsweise 920 $\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-2} 4\text{h}^{-1}$ oder um circa 56 % gemindert (Tab. 34). Bei mit Schweineflüssigmist verschmutzter Oberfläche reduzierte der Inhibitor Typ D die Ammoniakfreisetzung von etwa 3200 beziehungsweise 3300 auf 1700 beziehungsweise 640 $\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-2} 4\text{h}^{-1}$ um 37 % und 70 %.

Bei Einsatz des Inhibitors Typ E und mit Rinderflüssigmist verschmutztem Gummiboden unterschied sich die freigesetzte Menge Ammoniak in Intervall Nr. 4 signifikant zur freigesetzten Menge Ammoniak in Intervall Nr. 5 (Minderung von 55 %) wobei der signifikante Wiederanstieg in Intervall Nr. 6 (Minderung von 26 %) auf das nachlassende Wirkungsverhalten vom Inhibitor Typ E hinwies. Der Inhibitor Typ E zeigte auf der mit Schweineflüssigmist verschmutzten Oberfläche ebenfalls keine anhaltende Wirkung.

Tab. 34: Ammoniakemission über vier Stunden [$\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-2} 4\text{h}^{-1}$] in Abhängigkeit von Ureaseinhibitorart und Bodenmaterial auf mit Rinder- und Schweineflüssigmist verschmutzten Oberflächen (Mittelwerte; einmalige Inhibitoraufgabe; vgl. Tab. A 22)

Inhibitorart Menge		Anzahl [n]	NH ₃ -Freisetzungsintervall [$\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-2} 4\text{h}^{-1}$]		
Bodenmaterial	NH ₃ -Emission NH ₃ -Minderung		Nr. 4 (4h) (ohne UI)	Nr. 5 (4h) (mit UI)	Nr. 6 (4h) (mit UI)
UI-D 2,5 mg m ⁻²	NH ₃ -Mittelwert	2	3137	1816	916
	Beton		100	58	29
	Rind		---		56
UI-D 2,5 mg m ⁻²	NH ₃ -Mittelwert	2	3203	2366	1700
	Beton		100	74	53
	Schwein		---		37
UI-D 5,0 mg m ⁻²	NH ₃ -Mittelwert	2	3310	1339	641
	Beton		100	40	19
	Schwein		---		70
UI-E 2,5 mg m ⁻²	NH ₃ -Mittelwert	4	3933 ^a	1770 ^b	2920 ^{a,c}
	Gummi		100	45	74
	Rind		---		40
UI-E 2,5 mg m ⁻²	NH ₃ -Mittelwert	2	3315	1752	3506
	Beton		100	53	106
	Schwein		---		21

^{a, b, c} Mittelwerte mit ungleichem Index unterscheiden sich signifikant ($p < 0,05$)

UI $\hat{=}$ Ureaseinhibitor

Die diskontinuierlich durchgeführten Messungen der Ureaseaktivität ergaben Minderungen zwischen 67 % und 86 % (Tab. 35). Die Ureaseaktivität wurde von einem Ausgangsniveau zwischen 1052 und 3590 $\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ auf ein Niveau 19 Stunden nach Inhibitorapplikation zwischen 106 und 498 $\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, bei dem Inhibitor mit geringerer Wirkdauer Typ E nur auf 1543 $\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ gemindert.

Es zeigte sich bei der Ureaseaktivitätsmessung vier Stunden nach Inhibitoraufgabe, dass sich die Ureaseaktivität auf einem höheren Minderungsniveau befand als zum regulären Messzeitpunkt 19 Stunden nach Inhibitoraufgabe. Dies deutete darauf hin, dass Inhibitorwirkung nach vier Stunden noch nicht vollständig entfaltet wurde und, dass der Inhibitor Zeit benötigt um sein volles Wirkungsverhalten entfalten zu können.

Tab. 35: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] in Abhängigkeit von Ureaseinhibitortyp und Bodenmaterial auf mit Rinder- und Schweineflüssigmist verschmutzten Oberflächen (Mittelwerte; einmalige Inhibitoraufgabe; vgl. Tab. A 23)

Inhibitor- typ und - menge	Ureaseaktivität	Anzahl	Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$]		
			Referenz	(nach 4h)	(nach 19h)
Bodenmaterial	UA-Minderung	[n]	(ohne UI)	(mit UI)	(mit UI)
Tierart - flüssigmistbelag	UA-Niveau [%]				
UI-D 2,5 mg m^{-2}	UA-Mittelwert	2/2/2	1052	350	106
Beton	UA-Niveau [%]		100	33	10
Rind	UA-Minderung [%]		---	67	90
UI-D 2,5 mg m^{-2}	UA-Mittelwert	2/2/2	3368	697	450
Beton	UA-Niveau [%]		100	21	13
Schwein	UA-Minderung [%]		---	79	87
UI-D 5 mg m^{-2}	UA-Mittelwert	2/2/2	3166	309	177
Beton	UA-Niveau [%]		100	10	6
Schwein	UA-Minderung [%]		---	90	94
UI-E 2,5 mg m^{-2}	UA-Mittelwert	4/4/4	1844 ^a	557 ^b	1543 ^{a,c}
Gummi	UA-Niveau [%]		100	30	84
Rind	UA-Minderung [%]		---	70	16
UI-E 2,5 mg m^{-2}	UA-Mittelwert	2/2/2	3590	1302	498
Beton	UA-Niveau [%]		100	36	14
Schwein	UA-Minderung [%]		---	64	86

^{a, b, c} Mittelwerte mit ungleichem Index unterscheiden sich signifikant ($p < 0,05$)

UA $\hat{=}$ Ureaseaktivität

UI $\hat{=}$ Ureaseinhibitor

Anhand des Verlaufs der maximalen Ammoniakkonzentration (Abb. A 14 links) wurde die deutliche Minderungswirkung durch den Inhibitor Typ D ersichtlich. Dabei wurde die Konzentration von etwa 11 ppm bis 17 ppm auf etwa 3 ppm bis 5 ppm gemindert. Die nachlassende Wirkung des Inhibitors Typ E spiegelte sich in der erneut ansteigenden Ammoniakkonzentration wider.

Der Oberflächen-pH-Wert (Abb. A 14 rechts) verringerte sich von ausgehenden Ausgangs-pH-Werten bei Rind von etwa pH 9,5 bis pH 9,7 auf End-pH-Werte von pH 8,8 bis pH 9,2 um etwa 0,5 pH-Stufen (vgl. Tab. A 24) und lagen damit in einem für eine Ammoniakfreisetzung optimalen Bereich (vgl. LOEHR 1977). Die Ausgangs-pH-Werte bei Schwein hingegen lagen im Vergleich zum Rind um etwa eine pH-Wert-Stufe niedriger bei circa pH 7,7 bis pH 8,2 und nahmen bis zum Versuchsende auf pH-Werte zwischen pH 8,4 bis pH 8,7 zu (vgl. Tab. A 24).

Die unterschiedlichen Ausgangs-pH-Werte von Rinder- und Schweineflüssigmist wurden auf die spezifischen Verdauungssysteme zurückgeführt. Der Abfall des Oberflächen-pH-Wertes beim Belag mit Rinderflüssigmist im Vergleich zum Anstieg beim Belag mit Schweineflüssigmist ist bislang unklar. Da der Ureaseinhibitor aber seine Wirkung über eine deutliche Verringerung des pH-Werts erzielt, scheint nicht der Fall zu sein.

4.2.2 Zusammenfassung der Laborversuche

Die Untersuchungsergebnisse im WiWaSys lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Durch die Applikation von Ureaseinhibitoren ($2,5 \text{ mg m}^{-2}$ in Kombination mit $200 \text{ ml Wasser m}^{-2}$) ließ sich die NH_3 -Freisetzung und NH_4^+ -N-Bildung bei flachen Quellen mindern;
- Mit der Standardmessmethode zur Messung der Ureaseaktivität ließ sich die Wirkung von Ureaseinhibitoren auf Oberflächen beziehungsweise verschmutzten Oberflächen erfassen, jedoch nur in einem groben Maßstab;
- Die Ureaseaktivität wies insgesamt eine hohe Variabilität auf verschmutzten Oberflächen auf;
- Der Ureaseinhibitor Typ D minderte die NH_3 -Freisetzung und NH_4^+ -N-Bildung auch bei hohen Temperaturen zwischen 25 °C und 30 °C (und damit ungünstige Bedingungen für den Inhibitor);
- Der Ureaseinhibitor Typ D minderte die NH_3 -Freisetzung und NH_4^+ -N-Bildung bei einer geringen Oberflächenverschmutzung in höherem Maße als bei einer stark verschmutzten Oberfläche;
- Bis acht Stunden nach einmaliger Inhibitoraufgabe blieb die NH_3 -Freisetzung vermindert;
- Durch eine erhöhte Aufgabefrequenz (zweite Inhibitoraufgabe nach acht Stunden) konnte ein Wiederanstieg der NH_3 -Freisetzung unterbunden werden;
- Bei der Applikation von Inhibitoren war ein gleichmäßiger Bedeckungsgrad beziehungsweise Benetzung der emittierenden Oberflächen von hoher Wichtigkeit um eine maximale Inhibitorwirkung zu erzielen;
- Eine Zerstörung des Inhibitorfilms (Wiederbekotung) könnte zum Wiederanstieg der NH_3 -Freisetzung und Ureaseaktivität (NH_4^+ -N-Bildung) führen;
- Der neuartige Inhibitor Typ D zeigte im Vergleich zum neuartigen Inhibitor Typ E ebenso wie bei REINHARDT-HANISCH (2007) eine länger andauernde Wirkung;
- Materialspezifische Unterschiede hinsichtlich der NH_3 -Freisetzung und der Wirkung des Ureaseinhibitors konnten nicht eindeutig festgestellt werden;
- Auch bei mit Schweineflüssigmist verschmutzte Oberflächen wurde eine Minderung der NH_3 -Freisetzung und Ureaseaktivität (NH_4^+ -N-Bildung) erzielt (hier waren höhere Inhibitoraufwandmengen zu berücksichtigen);
- Während der Oberflächen-pH-Wert bei mit Rinderflüssigmist verschmutzten Oberflächen bis zum Versuchsende um etwa 0,5 pH-Wert-Stufe bis 1 pH-Wert-Stufe auf circa pH 9,0 abnahm, stieg bei mit Schweineflüssigmist der Oberflächen-pH-Wert zum Versuchsende um etwa 0,5 bis 1 pH-Wert-Stufe auf circa 8,5 an (tendenziell schien der Ureaseinhibitor seine Wirkung aber nicht über eine eindeutige pH-Wert-Absenkung zu realisieren);
- Im Durchschnitt aller Versuchseinstellungen wurde die NH_3 -Freisetzung und Ureaseaktivität (NH_4^+ -N-Bildung) um 44 % beziehungsweise 76 % gemindert (vgl. Tab. A 25; Tab. A 26; Abb. A 15).

4.3 Hauptuntersuchungen in der Praxis

4.3.1 Einflüsse auf Ureaseaktivität und Wirkung von Ureaseinhibitoren auf Laufflächen im Liegeboxenlaufstall

Parallel zu den Laboruntersuchungen wurden im Zeitraum von Juni 2005 bis November 2005 und in einer weiteren Versuchsphase von Mai 2006 bis Juni 2006 Praxisuntersuchungen im Liegeboxenlaufstall (401) (Kap. 3.3.1; Abb. A 16) in unterschiedlichen Bodenbereichen des Stalles durchgeführt. Dabei wurden die Ureaseaktivität und die Wirkung der Ureaseinhibitoren auf dem Stallboden mit der Standardmessmethode gemessen. Hinsichtlich des Projektziels der Entwicklung einer Prinziplösung zur Applikation von Ureaseinhibitoren in Nutztierställen wurden die Versuche wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben aufgebaut und nach dem Zeitplan (Tab. A. 28) durchgeführt. Damit konnten die natürliche Ureaseaktivität und deren Schwankung ohne Inhibitoreinfluss, der Einfluss der Inhibitorapplikation auf die Ureaseaktivität in der Praxis und mögliche Applikationsverfahren über einen langen Versuchszeitraum erfasst und untersucht werden.

Bevorzugt angewendet wurde der Ureaseinhibitor Typ D, der in den Laborversuchen im Windkanalmesssystem die beste Wirkcharakteristik (Abb. 30) zeigte.

Dazu sind folgende Versuchsvarianten unter Berücksichtigung der Ergebnisse der zeitlich parallel laufenden und iterativ ineinander greifenden Laboruntersuchungen im WiWaSys definiert worden:

Tab. 36: Versuchseinstellungen für die Ureaseinhibitorapplikation im Liegeboxenlaufstall (401)

Einstellparameter	Variante
Ureaseinhibitortyp	D (bevorzugte Anwendung; zeigte höchste Wirkung im Labor) E (zur Sondierung)
Aufgabefrequenz	1 (am ersten Versuchstag appliziert) 3 (jeweils am ersten, zweiten und dritten Versuchstag appliziert)
Einwirkzeit	1 Stunde
Aufgabekonzentration (Hohe Aufgabekonzentration reduzierte Aufgabefrequenz)	1 • 3 mg m ⁻² 1 • 30 mg m ⁻² 1 • 300 mg m ⁻²
(Geringe Aufgabekonzentration hohe Aufgabefrequenz)	3 • 2,5 mg m ⁻² 3 • 5 mg m ⁻² 3 • 10 mg m ⁻²
Wassermenge zur Inhibitorapplikation	200 ml m ⁻²
Messorte	Fressbereich (F), im Bereich der Schieberentmistung (S) und Warteraum (W)

Im vorliegenden Kapitel wurden folgende Aspekte bezüglich der Einflüsse auf die Höhe der Ureaseaktivität und die Wirkung von Ureaseinhibitoren ausgeführt:

- Temperatur
- Inhibitortyp
- Applikationsmenge und Applikationsverfahren
- Funktionsbereich
- Bodenmaterial
- Schichtdicke des Exkrementbelages
- Bodenfeuchte

Dabei wurden die Versuche nach dem Zeitplan für Ureaseaktivitätsmessungen (vgl. Tab. A 28) in den einzelnen Funktionsbereichen Fressbereich (F), im Bereich der Schieberentmischung (S) und im Warteraum (W) des Liegeboxenlaufstalles durchgeführt. Abbildung 31 zeigt dabei den Verlauf des Stallklimas im Versuchszeitraum. Dargestellt sind die Monatsmittelwerte von Außen-, Stall- und Stallbodentemperatur und relativer Luftfeuchte Außen und im Stall während der Praxisversuche 2005 und 2006. Es zeigte sich der weitgehend identische Verlauf der erfassten Temperaturdaten. Die Bodentemperaturen verliefen parallel zu den Stall- und Außentemperaturen wobei sie diesen nicht in den hohen und niedrigen Extremtemperaturbereichen folgten.

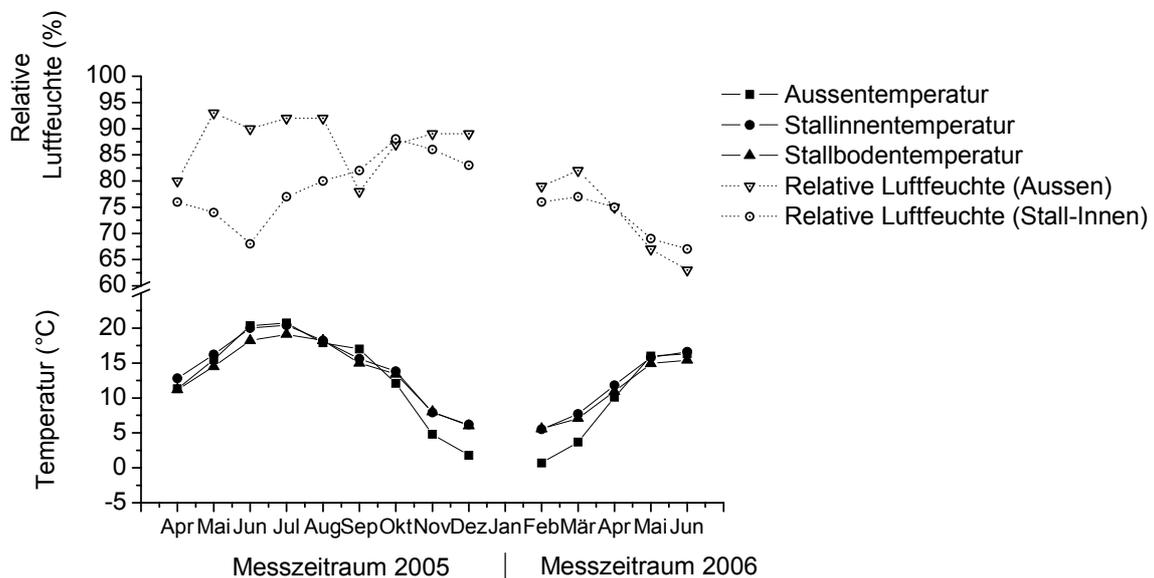


Abb. 31: Verlauf von Temperatur [°C] und relativer Luftfeuchte [%] während der Praxisversuche im Liegeboxenlaufstall von April 2005 bis Juni 2006 (Monatsmittelwerte)

Hohe Bestimmtheitsmaße der erfassten Temperaturen durch die montierten Messsensoren im Stall (Abb. A 21) bis 0,95 spiegelten dabei die gegenseitigen Abhängigkeiten der Messorte wider.

Außen und im Stall erreichten die Temperaturen im Maximum etwa 37 °C beziehungsweise 32 °C und fielen im Minimum unter den Gefrierpunkt (Tab. 37). Auf dem Stallboden erreichten die Temperaturen im Maximum etwa 26 °C wobei die Minimumtemperaturen nicht unter 0 °C sanken. Im Mittel lag die relative Luftfeuchte im Versuchszeitraum bei etwa 80 %.

Tab. 37: Temperatur [°C] und relativer Luftfeuchte [%] von April 2005 bis Juni 2006 im Liegeboxenlaufstall (Mittelwerte)

Messort Einheit	Temperatur				Rel. Luftfeuchte	
	Außen [°C]	Innen [°C]	Betonboden [°C]	Gummiboden [°C]	Außen [%]	Innen [%]
Mittelwert	13,0	14,1	12,4	13,8	83	77
Standard abweichung	7,8	5,9	4,8	4,9	17	14
Minimum – Maximum	-7,5 – 37,0	-0,1 – 32,0	2,6 – 24,2	3,6 – 26,1	26 – 100	31 – 100
25% - 75% Perzentil	7,8 – 18,2	9,8 – 18,1	8,9 – 15,5	10,2 – 17,6	73 – 97	68 – 88

4.3.1.1 Temperatur

Um die Temperaturabhängigkeit der Ureaseaktivität auf dem Stallboden in der Praxis zu erfassen, wurden für drei Temperaturbereiche, alle gemessenen Ureaseaktivitätsdaten zu Temperaturklassen zusammengefasst (Abb. 32). Dabei sind die Ureaseaktivitäten über den Versuchszeitraum ohne (links) und mit appliziertem Ureaseinhibitor (rechts) aufgeführt. Ersichtlich waren die unterschiedliche Höhe des temperaturabhängigen Ureaseaktivitätsniveau und die hohe Variabilität der Urease (vgl. Abb. A 22 und Tab. A 33). Die Ureaseaktivität innerhalb der Temperaturklassen unterschieden sich signifikant. In der Grafik mit appliziertem Inhibitor wurde die Wirkung durch das signifikant niedrigere Ureaseaktivitätsniveau ersichtlich, dass aber ebenfalls noch abhängig vom Temperaturverlauf und der RGT-Regel (Tab. A 34) war. Des Weiteren zeigten die Box Plots zwar noch Ausreißer aber insgesamt wurde die Variationsbreite der Ureaseaktivität auch im Bereich der hohen Temperaturen im Vergleich zur unbeeinflussten Ureaseaktivität durch den Inhibitor deutlich gemindert.

Die Ureaseaktivität stieg mit zunehmender Temperatur von der Temperaturklasse (0 °C bis 10 °C) von ungefähr 630 mg NH₄⁺-N m⁻² h⁻¹ um das fast vierfache auf Ureaseaktivitäten im Mittel von 2240 mg NH₄⁺-N m⁻² h⁻¹ (Tab. A 34). In den Inhibitorfeldern lag das Ureaseaktivitätsniveau bedingt durch den applizierten Inhibitor auf einem signifikant niedrigeren Niveau. Dabei zeigte sich aber ebenfalls ein Anstieg bei zunehmender Temperatur von ungefähr 200 auf 830 mg NH₄⁺-N m⁻² h⁻¹. Das deutete darauf hin, dass der Einsatz des Ureaseinhibitors die Ureaseaktivität auf dem Stall-

boden nicht vollständig unterdrückt hatte. Andererseits zeigten die Ergebnisse wiederum, dass bei jedem Temperaturbereich (auch unter extremen Temperaturbedingungen im Stall) eine Wirkung des Ureaseinhibitors im Vergleich zur unbehandelten Variante zu verzeichnen war.

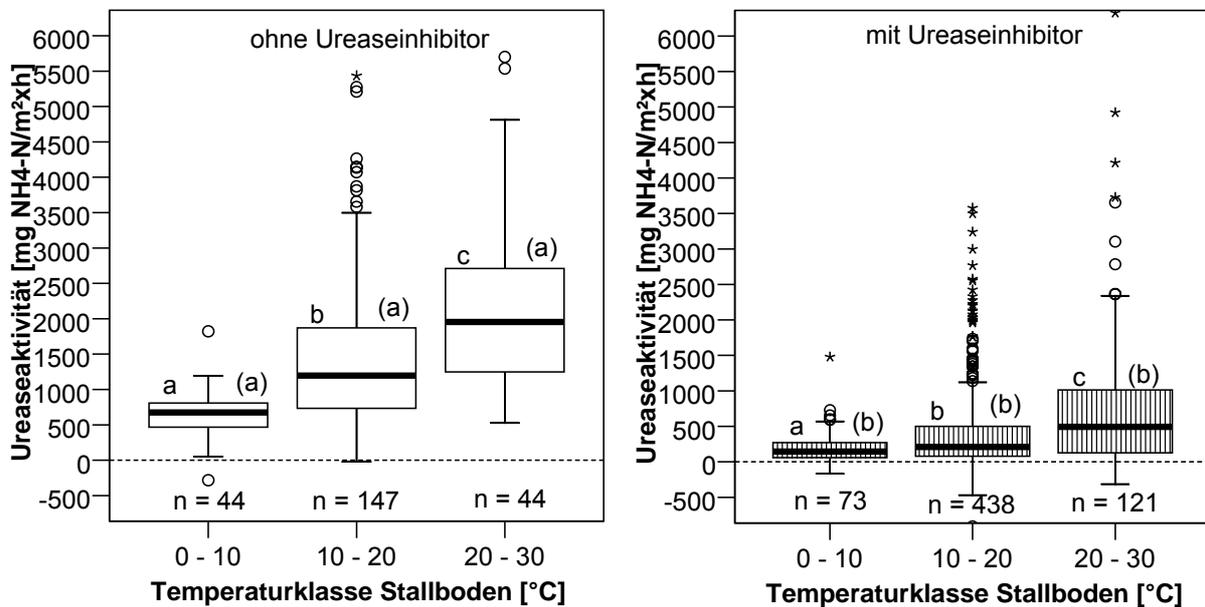


Abb. 32: Einfluss der Temperatur auf die Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] im Versuchszeitraum ohne appliziertem Ureaseinhibitor (links) und mit appliziertem Ureaseinhibitor (rechts) (über alle Versuche; vgl. Tab. A 34)

Wie bereits in Kapitel 4.1.3 ausgeführt, kam es methodenbedingt auch im Stall zu negativen Ureaseaktivitätswerten, die durch die nicht standardisierten Umweltbedingungen auch höher ausfielen.

4.3.1.2 Inhibitortyp

Um die hohe Wirkung auch in der Praxis im Vergleich zu testen, wurden die beiden Ureaseinhibitoren (Typ D und Typ E) parallel in ausgewählten Versuchsansätzen appliziert (Abb. 33). Dazu wurden in allen drei Funktionsbereichen Fressbereich (F), Schieber (S) und Warteraum (W) jeweils Untersuchungen durchgeführt. Es zeigte sich im Fressbereich eine Minderung der Ureaseaktivität um 45 % (Typ D) und 24 % (Typ E), die sich aber nicht signifikant unterschied. Die höhere Variationsbreite des Box Plots für Typ E deutet auf eine nachlassende Wirkung hin, die auch in den Laborversuchen festgestellt wurde. Insgesamt lag die Ureaseaktivität in den Nullvarianten auf einem Niveau von etwa 360, 1085 und 1620 $\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (Tab. A 35). Im Bereich der Schieberentmischung zeigte sich, dass die Ureaseaktivität durch beide Ureaseinhibitoren signifikant von ungefähr 1085 auf 270 beziehungsweise

250 mg $\text{NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$ reduziert wurde (Tab. A 35), wobei sich hierbei im Gegensatz zum Fressbereich und Warteraum durch den Inhibitor Typ E eine geringere Variationsbreite der Ureaseaktivitäten einstellte. Die Schieberentmischung schob den perforierten Gummiboden achtmal am Tag ab. Auch nach dem achtmaligen Abschieben zeigte sich in den Inhibitorfeldern am Folgetag eine reduzierte Ureaseaktivität.

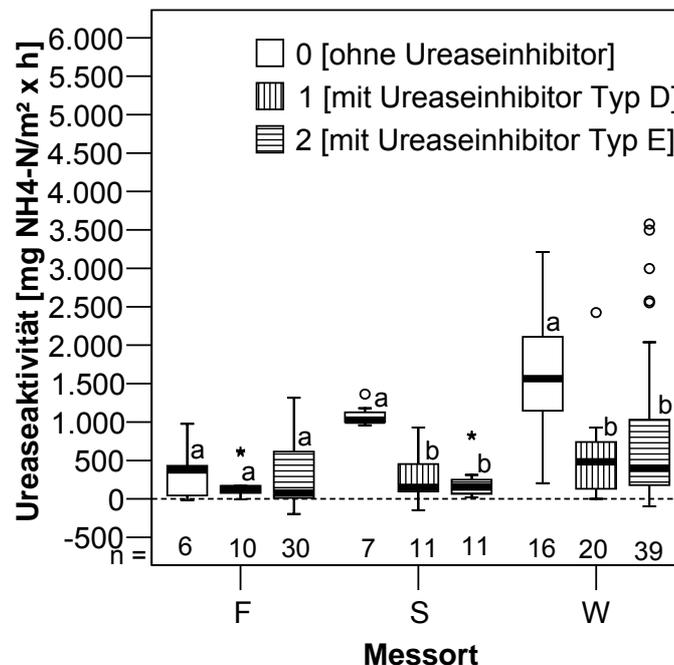


Abb. 33: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] ohne und mit Aufgabe von 2,5 mg m^{-2} Ureaseinhibitor Typ D und Typ E; jeweils am ersten, zweiten und dritten Versuchstag appliziert; im Fressbereich (F), Schieberbereich (S) und Warteraum (W); (vgl. Tab. A 35)

Im Bereich des Warteraums lag bei höheren Temperaturen die höchste Ureaseaktivität von 1620 $\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$ in den Nullvarianten vor. Durch den Einsatz der beiden Ureaseinhibitoren wurde die Ureaseaktivität auf ungefähr 530 beziehungsweise 820 $\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$ um 67 % beziehungsweise 49 % signifikant gemindert (Tab. A 35). Es schien sich im Warteraum eine tendenziell nachlassende Wirkung des Inhibitors Typ E wie im Labor auszubilden.

Die hohe Wirkung des Ureaseinhibitors Typ D zeigte sich damit auch tendenziell im Praxisstall. Daraufhin sind alle weiteren Versuche mit dem Ureaseinhibitor Typ D weitergeführt worden.

4.3.1.3 Methode zur Applikation von Ureaseinhibitoren

Bei der Übertragung der Erkenntnisse aus den Laboruntersuchungen zur Entwicklung einer Prinziplösung zur Applikation von Ureaseinhibitoren in der Praxis, sind grundsätzlich zwei Applikationsstrategien angewendet worden (Tab. 38).

Es zeigte sich über alle Versuche (Abb. 34) und somit auch sämtlichen Einflüssen, dass sich die Applikationsvarianten mit Inhibitor signifikant von den Nullvarianten Referenzfeld und Nullvarianten Inhibitorfeld unterschieden. Die Ureaseaktivität wurde zwischen 32 % und 81 % reduziert (vgl. Tab. A 36) und von einem Niveau von ungefähr $1500 \text{ mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ auf etwa $400 \text{ mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ bis $1000 \text{ mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ gemindert. Zu erkennen war, dass bei täglicher Aufgabe des Ureaseinhibitors, also hohen Aufgabefrequenzen in Kombination mit geringen Aufgabemengen des Inhibitors von $2,5 \text{ mg m}^{-2}$, 5 mg m^{-2} und 10 mg m^{-2} , die Ureaseaktivität nahezu konstant auf einem niedrigen Niveau in den Inhibitorfeldern gehalten wurde. Hingegen zeigte sich bei hohen Aufgabemengen von 3 mg m^{-2} , 30 mg m^{-2} und 300 mg m^{-2} in Kombination mit einer geringen Aufgabefrequenz ein differenziertes Wirkungsverhalten.

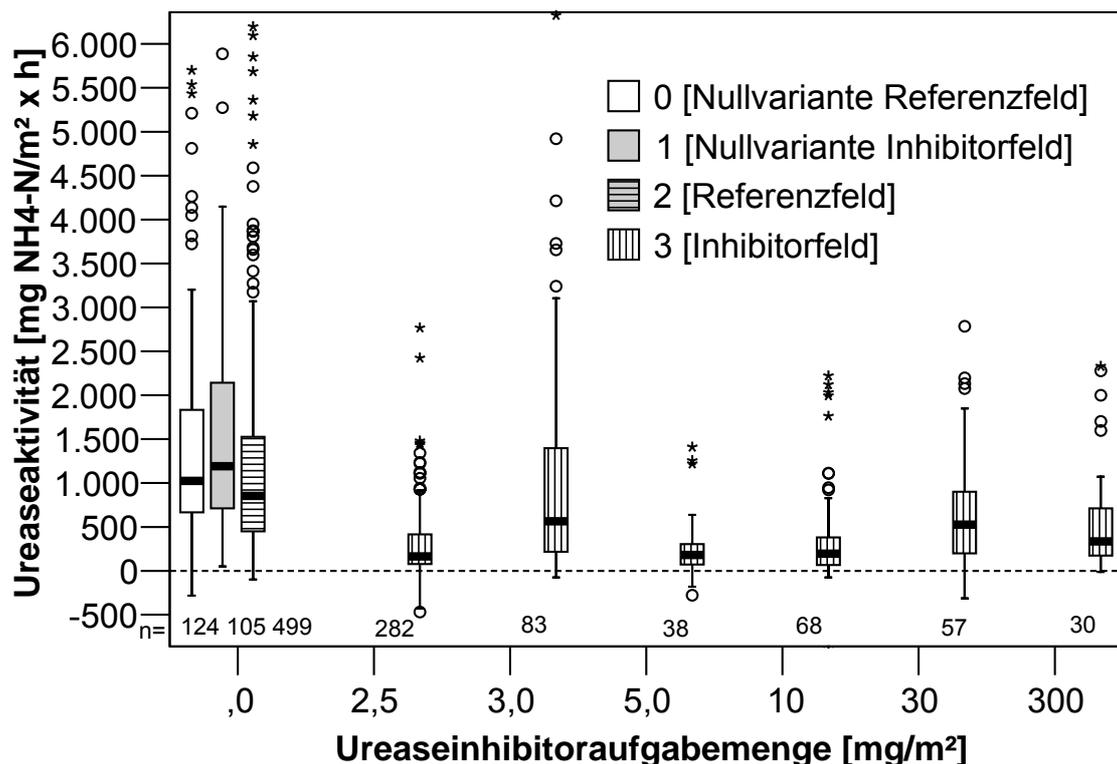


Abb. 34: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor bei 3 mg m^{-2} , 30 mg m^{-2} , 300 mg m^{-2} Ureaseinhibitormenge (einmalig appliziert) und $2,5 \text{ mg m}^{-2}$, 5 mg m^{-2} , 10 mg m^{-2} Ureaseinhibitormenge (dreimalig appliziert) (über alle Versuche; UI Typ D; vgl. Tab. A 36)

Reduzierte Aufgabefrequenz und hohe Aufgabekonzentration

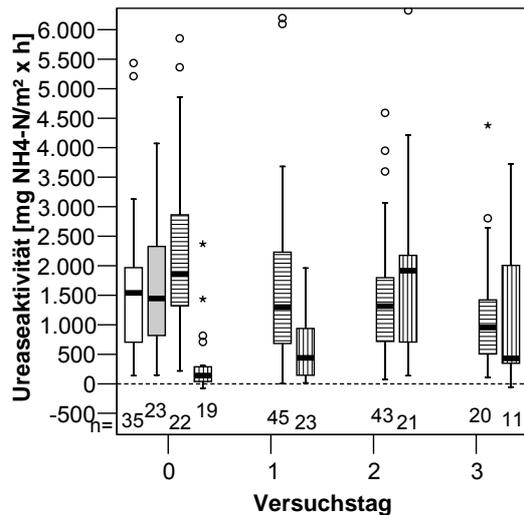
Bei den Untersuchungen war zu erkennen, dass nach einmaliger Aufgabe von Urea-seinhibitor am ersten Versuchstag, die Ureaseaktivität zunächst signifikant reduziert werden konnte (Abb. 35). Aber schon am darauf folgenden Versuchstag stieg in den Inhibitorfeldern die Ureaseaktivität wieder an beziehungsweise führten die Aktivitäten der Tiere und des Stallpersonals außerhalb der Messzeiten dazu, dass die Ureaseaktivität in den Inhibitorfeldern wieder anstieg. Dieser Effekt zeigte sich sowohl bei niedrigen Inhibitoraufgabemengen von 3 mg m^{-2} als auch bei hohen Inhibitoraufgabemengen von 30 mg m^{-2} und 300 mg m^{-2} (Tab. 38), die jeweils einmal am ersten Versuchstag appliziert wurden. An den geringeren Ureaseaktivitäten in den Referenzfeldern (vgl. Kap. 3.3.3, gemeint sind die Nullvarianten nach Inhibitoraufgabe) im Vergleich zu den Nullvarianten Referenzfeld und Nullvariante Inhibitorfeld zu Versuchsbeginn wurde deutlich, dass Verschleppungseffekte durch den normalen Stallbetrieb zwischen den Messzeiten eingetreten sein konnten.

Bei der Variante mit einmalig 3 mg m^{-2} wurde die Ureaseaktivität in den ersten beiden Versuchstagen signifikant von ausgehend $1700 \text{ mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ auf circa $370 \text{ mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ reduziert (Tab. A 37). Das entsprach einer Minderung um 79 %. Diese Wirkung hielt dabei auch noch am ersten Versuchstag an. Ab dem zweiten Versuchstag erreichte die Ureaseaktivität jedoch wieder ihr Ausgangsniveau und somit war der Minderungseffekt des Inhibitors nicht mehr festzustellen.

Bei der Aufgabevariante einmalig 30 mg m^{-2} wurde die Ureaseaktivität über den gesamten Versuchszeitraum von vier Tagen signifikant von ausgehend rund $2800 \text{ mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ auf Ureaseaktivitäten von 225 bis $1405 \text{ mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ gemindert (Tab. A 38). Die Minderungen lagen dabei zwischen 50 % und 92 %. Festzustellen war aber auch in dieser Variante der kontinuierliche Wiederanstieg der Ureaseaktivität in den Inhibitorfeldern nach dem ersten Versuchstag.

Bei der höchsten Aufgabemenge von einmalig 300 mg m^{-2} zeigten sich vergleichbare signifikante Minderungsraten von ausgehend rund $2400 \text{ mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ auf Ureaseaktivitäten von 190 bis $430 \text{ mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ und entsprach damit einer Minderung am ersten, zweiten und dritten Versuchstag um 82 % bis 92 % (Tab. A 39). Während die Ureaseaktivität am vierten Versuchstag zwar noch mit rund $1100 \text{ mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (55 %) deutlich gemindert war, unterschied sich dieser Effekt ebenfalls nicht mehr signifikant vom Ausgangsniveau.

Insgesamt konnte festgehalten werden, dass die einmalige Applikation des Urea-seinhibitors zu einem deutlichen Minderungseffekt der Ureaseaktivität auf dem Stallboden führte. Aber schon ab dem zweiten Versuchstag zeigten sich unabhängig von der Inhibitoraufgabemenge wieder zunehmende Ureaseaktivitäten und damit ein hohes beziehungsweise wieder ansteigendes Ammoniakfreisetzungspotential.

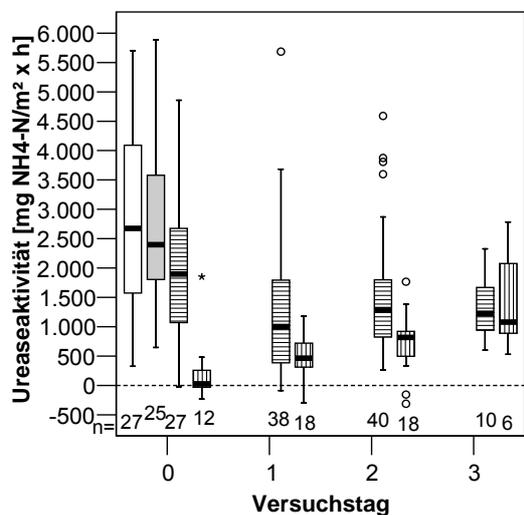


Nullvariante Referenzfeld
 Nullvariante Inhibitorfeld
 Referenzfeld
 Inhibitorfeld

Aufgabe: einmalig an Versuchstag 0

Inhibitorkonzentration: 3 mg m⁻²

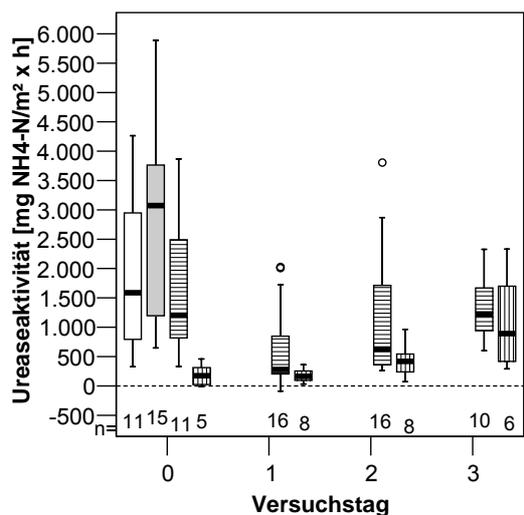
Temperatur [°C]	Versuchstag			
Mittelwert	0	1	2	3
Stall	23	24	25	20
(Min-Max)	(12-30)	(15-28)	(17-30)	(17-28)
Boden	19	19	20	18
(Min-Max)	(13-25)	(13-23)	(14-23)	(14-23)



Aufgabe: einmalig an Versuchstag 0

Inhibitorkonzentration: 30 mg m⁻²

Temperatur [°C]	Versuchstag			
Mittelwert	0	1	2	3
Stall	23	24	24	24
(Min-Max)	(17-28)	(20-28)	(19-28)	(23-25)
Boden	19	20	20	20
(Min-Max)	(17-22)	(18-22)	(18-22)	(20-21)



Aufgabe: einmalig an Versuchstag 0

Inhibitorkonzentration: 300 mg m⁻²

Temperatur [°C]	Versuchstag			
Mittelwert	0	1	2	3
Stall	20	22	22	24
(Min-Max)	(17-22)	(20-24)	(19-26)	(23-25)
Boden	18	18	19	20
(Min-Max)	(17-19)	(18-19)	(18-20)	(20-21)

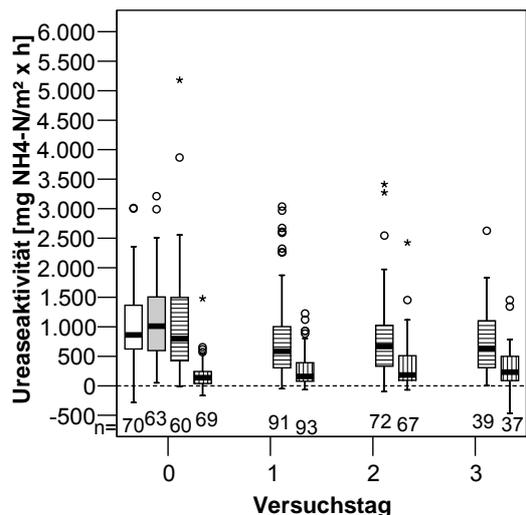
Abb. 35: Ureaseaktivität [mg NH₄⁺-N m⁻² h⁻¹] über vier Versuchstage ohne und mit 3 mg m⁻², 30 mg m⁻² und 300 mg m⁻² Ureaseinhibitor; einmalig am ersten Versuchstag appliziert; (vgl. Tab. A 37, Tab. A 38, Tab. A 39)

Hohe Aufgabefrequenz und reduzierte Aufgabekonzentration

Nachdem in den Zwischenauswertungen während der Praxisuntersuchungen festgestellt wurde, dass mit der einmaligen Aufgabe von Ureaseinhibitor auf den Stallboden kein lang anhaltender Effekt in der Minderung der Ureaseaktivität erzielt werden konnte, wurde die Aufgabefrequenz des Inhibitors erhöht. Gleichzeitig wurde dabei aber die Aufgabemenge niedrig gehalten, da die Versuche mit einmaliger Aufgabe von Ureaseinhibitor am ersten Versuchstag deutlich zeigten, dass auch schon mit minimierten Inhibitormengen hohe Minderungsraten der Ureaseaktivitäten erzielt wurden. Darum sind Inhibitoraufgabemengen in Anlehnung an die Windkanalversuche im Labor gewählt worden, da diese zeigten, dass auf flachen mit Rinderflüssigmist verschmutzten Oberflächen mit $2,5 \text{ mg m}^{-2}$ hohe Minderungsraten sowohl der Ureaseaktivität als auch der Ammoniakemission erzielt werden konnten und ausreichten, um Grenz-Wirkungseffekte zu erzielen.

Abbildung 36 zeigt die Ureaseaktivitäten über vier Versuchstage ohne und mit $2,5 \text{ mg m}^{-2}$, 5 mg m^{-2} und 10 mg m^{-2} Ureaseinhibitor, der jeweils am ersten, zweiten und dritten Versuchstag appliziert wurde. Deutlich wurde im Vergleich zu der einmaligen Inhibitoraufgabe (Abb. 35), dass über den Versuchszeitraum von vier Tagen die Ureaseaktivität in den Inhibitorfeldern konstant signifikant unter dem Ausgangsniveau der Ureaseaktivität in den Nullvarianten der Referenzfelder und Nullvarianten der Inhibitorfelder gehalten werden konnte. Bei der Variante $3 \cdot 2,5 \text{ mg m}^{-2}$ reduzierte der Inhibitor die Ureaseaktivität ausgehend von einem Niveau von rund $1000 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ auf Werte von etwa $300 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Das entsprach einer Minderung zwischen 67 % und 86 % (Tab. A 40). In der Variante $3 \cdot 5 \text{ mg m}^{-2}$ reduzierte der Inhibitor die Ureaseaktivität ausgehend von einem Niveau von rund $1700 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ auf Werte von etwa $190 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Das entsprach einer Minderung zwischen 83 % und 93 % (Tab. A 41). In der Variante $3 \cdot 10 \text{ mg m}^{-2}$ reduzierte der Inhibitor die Ureaseaktivität ausgehend von einem Niveau von rund $1900 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ auf Werte von etwa $260 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Das entsprach einer Minderung zwischen 78 % und 99 % (Tab. A 42).

Insgesamt zeigten die Ergebnisse, dass sich durch die Aufgabe von Inhibitoren bei Kombination von hohen Aufgabefrequenzen mit minimierten Aufgabemengen die Ureaseaktivität auf Stallböden auf $240 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ und damit das Ammoniakfreisetzungspotential unter Anwesenheit von Umwelteinflüssen wie zum Beispiel der Temperatur, der Verschleppung durch die Tiere und des Stallpersonals sowie oberflächenabhängigen Effekten mindern ließ. Die Referenzfelder wiesen kontinuierlich ein geringeres Ureaseaktivitätsniveau im Vergleich zu den Nullvarianten auf. Das deutete daraufhin, dass Inhibitor von mit Inhibitor beaufschlagten Bereichen, in unbeaufschlagte Bereiche verschleppt wurde. Dies stimmte mit den Ergebnissen zum Bedeckungsgrad (vgl. Kap. 4.2.1) aus dem Windkanalmesssystem überein, und bedeutete, dass der Benetzungsgrad der Oberfläche mit Inhibitor von hoher Bedeutung für eine effektive Minderung der Ureaseaktivität war.

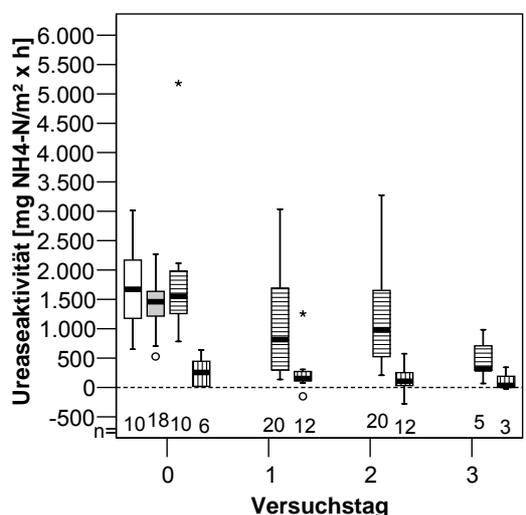


Nullvariante Referenzfeld
 Nullvariante Inhibitorfeld
 Referenzfeld
 Inhibitorfeld

Aufgabe: einmalig an Versuchstag 0, 1 und 2

Inhibitorkonzentration: 2,5 mg m⁻²

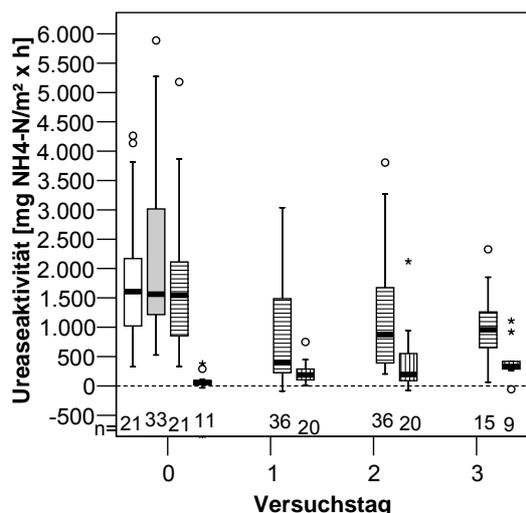
Temperatur [°C]	Versuchstag			
Mittelwert		1	2	3
Stall	13	14	16	19
(Min-Max)	(5-20)	(5-23)	(4-21)	(16-22)
Boden	12	13	14	15
(Min-Max)	(5-22)	(5-23)	(5-22)	(13-18)



Aufgabe: einmalig an Versuchstag 0, 1 und 2

Inhibitorkonzentration: 5 mg m⁻²

Temperatur [°C]	Versuchstag			
Mittelwert		1	2	3
Stall	17	19	18	17
(Min-Max)	(15-19)	(17-20)	(15-20)	(16-18)
Boden	17	19	18	13
(Min-Max)	(13-22)	(15-23)	(14-22)	(13-14)



Aufgabe: einmalig an Versuchstag 0, 1 und 2

Inhibitorkonzentration: 10 mg m⁻²

Temperatur [°C]	Versuchstag			
Mittelwert		1	2	3
Stall	19	20	20	22
(Min-Max)	(15-22)	(17-24)	(15-26)	(16-25)
Boden	17	19	18	18
(Min-Max)	(13-22)	(15-23)	(14-22)	(13-21)

Abb. 36: Ureaseaktivität [mg NH₄⁺-N m⁻² h⁻¹] über vier Versuchstage ohne und mit 2,5 mg m⁻², 5 mg m⁻² und 10 mg m⁻² Ureaseinhibitor; am ersten, zweiten und dritten Versuchstag appliziert; (vgl. Tab. A 40, Tab. A 41, Tab. A 42)

Die aufgeführten Ergebnisse der unterschiedlichen Applikationsverfahren (Tab. 38) verdeutlichen, dass die hohe Aufgabefrequenz in Kombination mit minimierten Aufwandmengen über den Versuchszeitraum einen höheren Minderungseffekt auf die Ureaseaktivität hatte als die einmalige Aufgabe mit hohen Aufgabemengen.

Tab. 38: Gesamtübersicht Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] über vier Versuchstage bei einmaligem und dreimaligem Inhibitorapplikationsverfahren ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor (Referenzniveau der jeweiligen Konzentrationsversuche) (Mittelwerte)

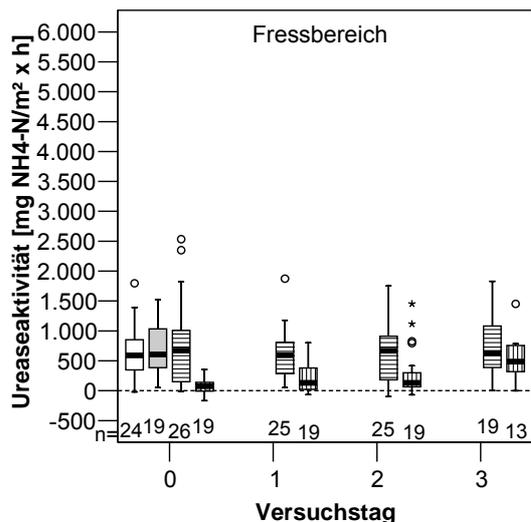
Aufgabe Verfahren	Inhibitor Konz. [mg m^{-2}]	Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] (Minderung in %)					
		Nullvariante Ref.u.UI	Inhibitorfeld				
		Tag 0	Tag 0	Tag 1	Tag 2	Tag 3	\bar{x}
<u>Einmal</u>	3	1736 ^a	371 ^b (79)	611 ^b (65)	1735 ^a (---)	1245 ^a (28)	991 (43)
Tag 0	30	2786 ^a	225 ^b (92)	449 ^b (84)	718 ^b (74)	1405 ^a (50)	699 (75)
	300	2408 ^a	192 ^b (92)	177 ^b (93)	430 ^b (82)	1088 ^b (55)	472 (80)
<u>Dreimal</u>	2,5	1050 ^a	142 ^b (86)	269 ^b (74)	346 ^b (67)	314 ^b (70)	268 (74)
Tag	5	1617 ^a	271 ^b (83)	242 ^b (85)	133 ^b (92)	118 ^b (93)	191 (88)
0-1-2-3	10	1982 ^a	11 ^b (99)	214 ^b (89)	380 ^b (81)	437 ^b (78)	261 (86)

^{a, b} Mittelwerte mit ungleichem Index unterscheiden sich signifikant ($p < 0,05$); geprüft wurden die Inhibitorfelder zur Nullvariante Referenzfeld und Nullvariante Inhibitorfeld
Ureaseaktivität Nullvariante entspricht in der Tabelle dem Mittelwert aus Ureaseaktivität Nullvariante Referenzfeld und Nullvariante Inhibitorfeld des jeweiligen Konzentrationsversuchs (vgl. Tab. A 37 bis Tab. A 42)

4.3.1.4 Funktionsbereich

Um den Einsatz von Ureaseinhibitoren möglichst praxisnah im Liegeboxenlaufstall zu testen, wurde der Einsatz des Inhibitors in drei unterschiedlich stark beanspruchten Funktionsbereichen untersucht (Kap. 3.3.1). Damit wurde Einsatz des Ureaseinhibitors über einen repräsentativeren Teil von Oberflächenzuständen im Praxisbetrieb abgegriffen.

Im Fressbereich waren die Oberflächen größtenteils feucht, dem Kuhverkehr außerhalb der Messzeiten ausgesetzt und dadurch zum Teil mittel bis stark punktuell verschmutzt. Im Bereich der Schieberentmistung sorgte die systematische Schieberfrequenz im Zwei-Stunden-Takt für eine gleichmäßig dünne, aber frisch verkotete feuchte Schicht. Im Warteraum waren die Oberflächen vereinzelt stark verschmutzt aber im Gegensatz zu den anderen Funktionsbereichen eher trockener. Über drei beziehungsweise vier Versuchstage wurde ohne und mit $2,5 \text{ mg m}^{-2}$ Ureaseinhibitor jeweils am ersten, zweiten und dritten Versuchstag im Fressbereich (F), Schieberbereich (S) und Warteraum (W) appliziert und dazu die Ureaseaktivität gemessen (Abb. 37).

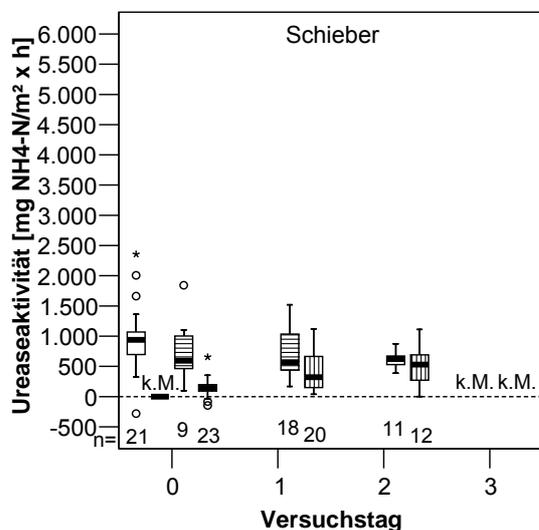


- Nullvariante Referenzfeld
- Nullvariante Inhibitorfeld
- Referenzfeld
- Inhibitorfeld

Aufgabe: einmalig an Versuchstag 0, 1 und 2

InhibitorKonzentration: 2,5 mg m⁻²

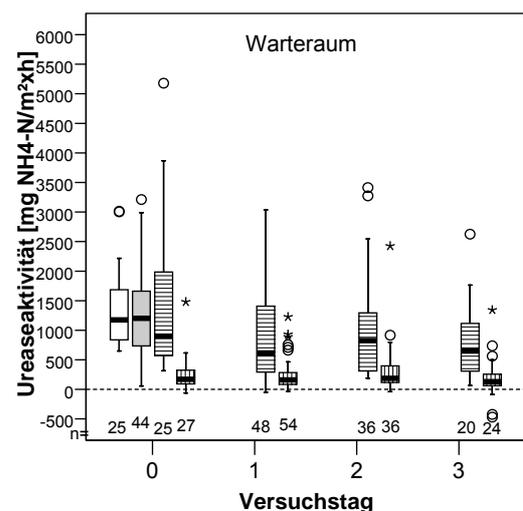
Temperatur [°C]	Versuchstag			
	0	1	2	3
Mittelwert				
Stall	12	12	14	19
(Min-Max)	(5-20)	(5-20)	(4-21)	(17-21)
Boden	11	11	12	16
(Min-Max)	(5-19)	(5-18)	(5-18)	(13-18)



Aufgabe: einmalig an Versuchstag 0, 1 und 2

InhibitorKonzentration: 2,5 mg m⁻²

Temperatur [°C]	Versuchstag			
	0	1	2	3
Mittelwert				
Stall	13	13	13	---
(Min-Max)	(7-19)	(10-17)	(9-16)	---
Boden	11	11	11	---
(Min-Max)	(8-14)	(8-13)	(9-13)	---



Aufgabe: einmalig an Versuchstag 0, 1 und 2

InhibitorKonzentration: 2,5 mg m⁻²

Temperatur [°C]	Versuchstag			
	0	1	2	3
Mittelwert				
Stall	14	14	18	19
(Min-Max)	(5-20)	(5-23)	(15-20)	(16-22)
Boden	14	14	17	15
(Min-Max)	(5-22)	(5-23)	(13-22)	(13-16)

Abb. 37: Ureaseaktivität [mg NH₄⁺-N m⁻² h⁻¹] über drei beziehungsweise vier Versuchstage ohne und mit 2,5 mg m⁻² Ureaseinhibitor; einmalig am ersten, zweiten und dritten Versuchstag appliziert; im Fressbereich (F), Schieberbereich (S) und Warteraum (W); (vgl. Tab. A 43)

Es zeigte sich dabei in den Funktionsbereichen ein unterschiedliches Ureaseaktivitätsniveau in den Nullvarianten Referenzfeld und Nullvariante Inhibitorfeld (Tab. 39 und Tab. A 43) von rund 660 mg NH₄⁺-N m⁻² h⁻¹ im Fressbereich, 970 mg NH₄⁺-N m⁻² h⁻¹ im Bereich der Schieberentmischung und 1300 mg NH₄⁺-N m⁻² h⁻¹ im Warteraum was auf die zeitlich versetzte Versuchsanordnung zurückgeführt wurde. In allen Bereichen wurde jedoch die Ureaseaktivität durch den Inhibitoreinsatz signifikant auf Ureaseaktivitäten im Durchschnitt von 240 mg NH₄⁺-N m⁻² h⁻¹ im Fressbereich, von 360 mg NH₄⁺-N m⁻² h⁻¹ im Schieberbereich und von 250 mg NH₄⁺-N m⁻² h⁻¹ im Warteraum gemindert. Das entsprach Minderungsraten zwischen 21 % und 107 % (Tab. A 43). Der vorgezogene Inhibitoraufgabezeitpunkt im Fressbereich (vormittags, etwa drei Stunden früher), zeigte keine wesentlichen Unterschiede in der Höhe der Ureaseaktivität im Vergleich zum Aufgabezeitpunkt mittags. Danach bestand für die tägliche Applikation des Inhibitors ein entsprechendes Zeitfenster.

Tab. 39: Ureaseaktivität [mg NH₄⁺-N m⁻² h⁻¹] ohne und mit 2,5 mg m⁻² Ureaseinhibitor Typ D; einmalig am ersten, zweiten und dritten Versuchstag appliziert; im Fressbereich (F), Schieberbereich (S) und Warteraum (W) (Referenzniveau der jeweiligen Versuche) (Mittelwerte)

Bereich	Inhibitor Konz. [mg m ⁻²]	Ureaseaktivität [mg NH ₄ ⁺ -N m ⁻² h ⁻¹] (Minderung in %)						
		Nullvariante Ref.u.Ul Tag 0	Inhibitorfeld					\bar{x}
			Tag 0	Tag 1	Tag 2	Tag 3		
F	2,5	666 ^a	-47 ^b (107)	209 ^b (69)	294 ^b (56)	524 ^b (21)	245 (63)	
S	2,5	968 ^a	154 ^b (84)	423 ^b (56)	513 ^b (47)	---	363 (63)	
W	2,5	1325 ^a	266 ^b (80)	233 ^b (82)	318 ^b (76)	199 ^b (85)	254 (81)	

^{a, b} Mittelwerte mit ungleichem Index unterscheiden sich signifikant ($p < 0,05$); geprüft wurden die Inhibitorfelder zur Nullvariante Referenzfeld

Ureaseaktivität Nullvariante entspricht in der Tabelle dem Mittelwert aus Ureaseaktivität Nullvariante Referenzfeld und Nullvariante Inhibitorfeld der jeweiligen Versuchsreihe im Funktionsbereich (vgl. Tab. A 43)

Der Ureaseinhibitor erzielte auch bei sehr unterschiedlichen Oberflächenzuständen und unterschiedlich stark beanspruchten Stallbodenbereichen eine deutliche Minderung der Ureaseaktivität.

4.3.1.5 Bodenmaterial

Für die Zeit des Projektes war ein Teil des Gummibodenbelages im Versuchsstall im Fressbereich (F) entfernt worden um den Betonboden und damit auf einem zweiten repräsentativen Stallbodenmaterial den Einsatz des Ureaseinhibitors zu testen (Kap. 3.3.1).

Bei der Prüfung der beiden Materialien gegeneinander, lag die Ureaseaktivität auf dem Gummiboden geringfügig, aber signifikant über der Ureaseaktivität auf dem Betonboden (Abb. 38; vgl. Tab. A 44). Die Ureaseaktivität wurde dabei auf Beton- und

Gummiboden mit appliziertem Ureaseinhibitor über alle Versuche im Fressbereich durch den Ureaseinhibitor signifikant verringert. Auf dem Betonboden verringerte sich die Ureaseaktivität von ungefähr $1120 \text{ mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ auf $340 \text{ mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ und damit um 70 %. Auf dem Gummibodenbelag wurde die Ureaseaktivität von ungefähr $1180 \text{ mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ auf $350 \text{ mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ reduziert. Das entsprach ebenfalls einer Minderung um 70 %.

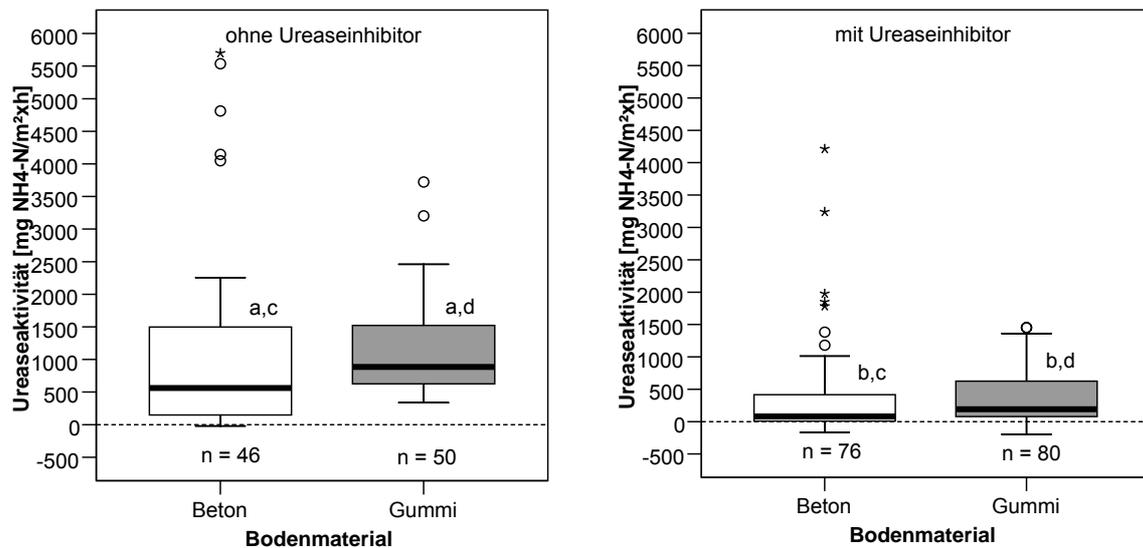


Abb. 38: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] auf Beton- und Gummiboden ohne appliziertem Ureaseinhibitor (links) und mit appliziertem Ureaseinhibitor (rechts) im Fressbereich (über alle Versuche im Fressbereich (F); (vgl. Tab. A 44)

Die tendenziell höhere Ureaseaktivität auf dem Gummiboden wurde auf die größere Profiltiefe im Vergleich zum Betonboden zurückgeführt. Dadurch lagen höhere Mengen Exkrement und damit Urease auf der Oberfläche vor, die dann bei der Messung der Ureaseaktivität in der statischen Kammer zu einer höheren Harnstoffhydrolyse führten. Die Oberfläche sollte daher vor der Inhibitorapplikation gereinigt beziehungsweise abgeschoben werden.

4.3.1.6 Schichtdicke

In den unterschiedlichen Funktionsbereichen wurden heterogene Oberflächenverschmutzungsgrade beobachtet (Abb. 39). Die Bestimmung der variierenden Schichtdicken erfolgte während der Messzeiten anhand von Stahlblechen mit definierter Materialstärke beziehungsweise wurde visuell bonitiert (Kap. 3.3.4). In der Tendenz zeigten sich zwischen den geringen Belagstärken von $< 1 \text{ mm}$ und 1 mm bis 2 mm ohne und mit Inhibitor in den Bereichen der Schieberentmischung und des Warterraums keine signifikanten Unterschiede in der Höhe der Ureaseaktivität. Im Fressbe-

reich jedoch lag zwischen diesen beiden Belagstärken Signifikanz vor. Es schien mit zunehmender Schichtdicke auch die Ureaseaktivität zuzunehmen wobei, wegen der geringen Anzahl an Messungen und der qualitativen Schichtdickenbonitur diesbezüglich nur eingeschränkte Aussagen möglich waren.

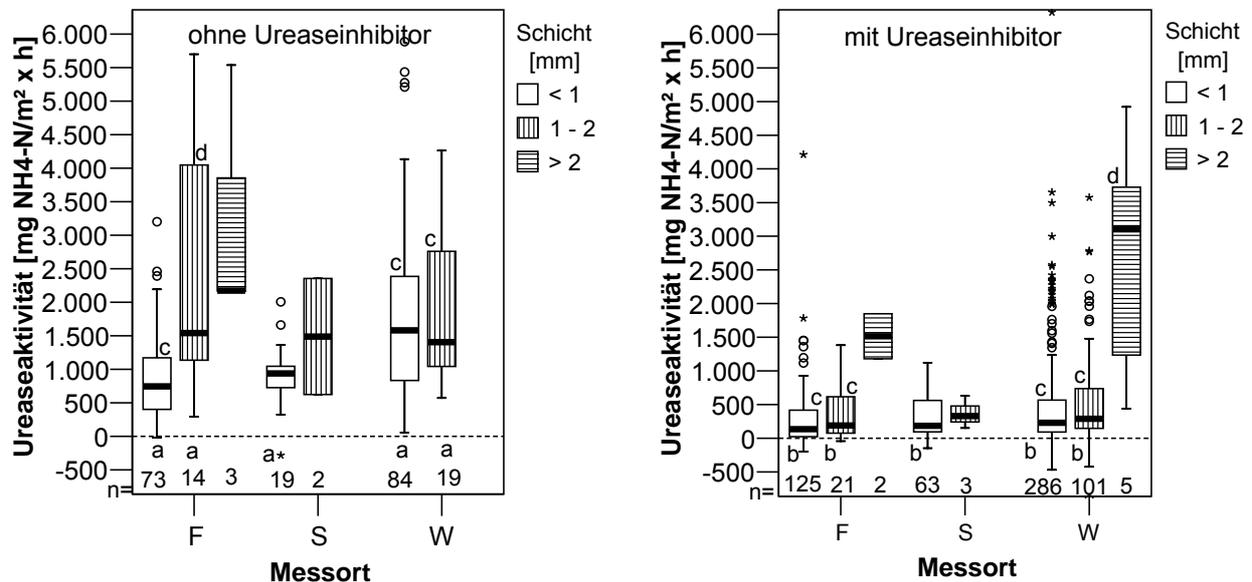


Abb. 39: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] bei unterschiedlicher Oberflächenverschmutzung ohne appliziertem Ureaseinhibitor (links) und mit appliziertem Ureaseinhibitor (rechts) im Fressbereich (F), Schieberbereich (S) und Warteraum (W); (über alle Versuche; vgl. Tab. A 45)

Der Ureaseinhibitor verringerte die Ureaseaktivität in den drei Funktionsbereichen Fressbereich, Schieber und Warteraum ausgehend von einem Niveau zwischen 880 bis $3290 \text{ mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$ auf Ureaseaktivitäten von 280 bis $555 \text{ mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$. Das entsprach signifikanten Minderungen von 63% bis 88% (vgl. Tab. A 45). Bei großen Schichtdicken zeigte sich nach der Inhibitoraufgabe keine deutlich reduzierte Ureaseaktivität. Dies könnte auf eine geringere Wirkung des Ureaseinhibitors bei großen Schichtdicken ($> 2 \text{ mm}$) deuten oder auch darauf hinweisen, dass bei hohen Schichtdicken mehr Substratmenge im Verhältnis zum Inhibitor vorhanden war, um diese Fläche ausreichend zu benetzen und in das Exkrement einzudringen. Auf den Messpunkten mit Schichtdicken $> 2 \text{ mm}$ wurde nach Inhibitoraufgabe eine Ureaseaktivität von rund 1515 und $2680 \text{ mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$ gemessen, so dass an diesen Stellen weiterhin ein hohes Ammoniakfreisetzungspotential vorlag.

4.3.1.7 Bodenfeuchte

In den jeweiligen Funktionsbereichen waren die Oberflächen aufgrund ihrer wechselnden Beanspruchung unterschiedlich feucht. Im Fressbereich und im Bereich der

Schieberentmischung waren die Bodenbeläge eher feucht bis nass, während sie im Warteraum eher trocken waren. Die Bonitur wurde visuell durchgeführt (Kap. 3.3.4).

Während sich im Fressbereich und im Bereich des Schiebers keine wesentliche Unterschiede in der Höhe des Ureaseaktivitätsniveau zwischen feuchten und nassen Messstellen zeigten, unterschieden sich die Bodenfeuchten im Warteraum signifikant voneinander (Abb. 40). Der Ureaseinhibitor minderte bei allen Oberflächenfeuchten und in allen Funktionsbereichen signifikant die Ureaseaktivität von 846 bis 2533 mg NH₄⁺-N m⁻² h⁻¹ auf Ureasaktivitäten von 225 bis 660 mg NH₄⁺-N m⁻² h⁻¹. Dies entsprach Minderungsraten zwischen 54 % und 85 % (vgl. Tab. A 46). Insgesamt war das Ureaseaktivitätsniveau im Warteraum im Vergleich zu den anderen Funktionsbereichen am höchsten. Dieses könnte mit der eher trockeneren Oberfläche des Warteraums im Vergleich zum Fressbereich und Bereich der Schieberentmischung zusammengehangen haben, die dadurch bedingt eine höhere Oberflächentemperatur aufwies.

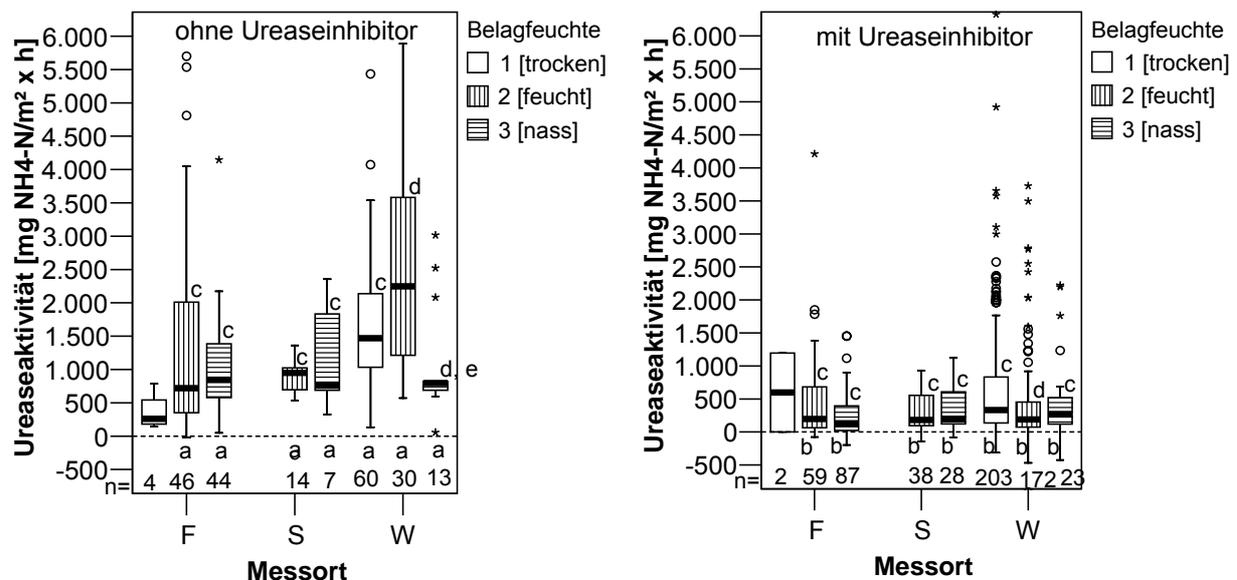


Abb. 40: Ureaseaktivität [mg NH₄⁺-N m⁻² h⁻¹] bei unterschiedlichen Oberflächenfeuchten ohne appliziertem Ureaseinhibitor (links) und mit appliziertem Ureaseinhibitor (rechts) im Fressbereich (F), Schieberbereich (S) und Warteraum (W); (vgl. Tab. A 46)

Der Inhibitor reduzierte damit die Ureaseaktivität in den Praxisuntersuchungen unter sämtlichen Feuchtebedingungen auf dem Stallboden und spiegelt damit eine hohe Anwendbarkeit sowie Unempfindlichkeit gegenüber Umweltbedingungen wider.

4.3.1.8 Oberflächen-pH-Wert im Laufbereich der Tiere

Nach LOEHR (1977) haben der pH-Wert und die Temperatur einen hohen Einfluss auf das Dissoziationsgleichgewicht von Ammoniak und Ammonium (Kap. 2.1.1). So

steigt mit zunehmendem pH-Wert in den alkalischen Bereich über neun und zunehmenden Temperaturen, der Anteil an gelöstem Ammoniak in der wässrigen Lösung überdurchschnittlich an. Das bedeutet, hohe pH-Werte fördern die Bildung von Ammoniak. Deshalb wurde der Oberflächen-pH-Wert auf dem Stallboden im Liegeboxenlaufstall im Warteraum der Kühe in zwei, im Abstand von einem Meter parallel angeordnete ansonsten identische Messreihen A und B (jeweils 25 Messpunkte), gemessen und dabei die Schichtdicke des Exkrementbelags visuell bonitiert (Abb. 41).

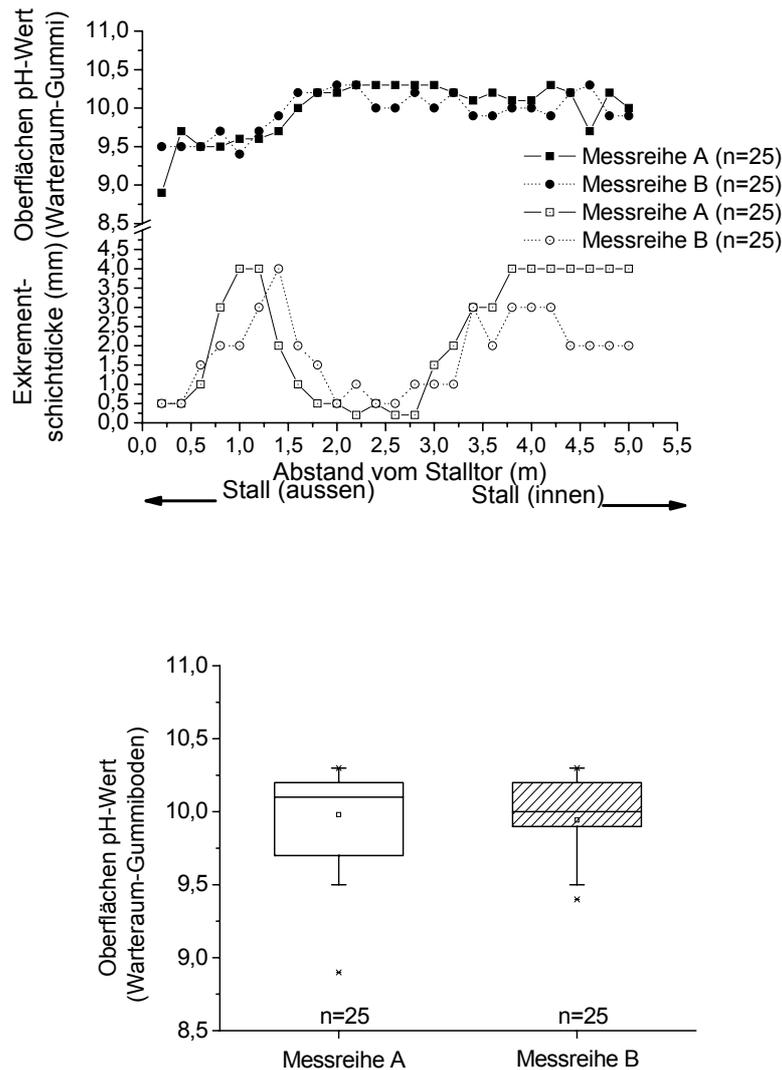


Abb. 41: Verlauf des Oberflächen-pH-Werts im Laufbereich der Tiere im Praxisstall; (vgl. Tab. A 47)

Dabei lag der Oberflächen-pH-Wert im Mittel aller Messungen bei etwa pH-Wert zehn bei einer Standardabweichung von etwa $\pm 0,4$ und somit in einem für Ammoniakbildung optimalen Bereich (Abb. 41 unten). Der pH-Wert auf dem Boden stieg gerade in ungefähr zwei Metern Entfernung zum Stalltor auf hohe alkalische Werte über

pH-Wert zehn an, wo der Urinstrahl abgesetzt wurde, wenn die Tiere aus dem Stalltor schauten. An diesen Stellen wurde der Boden vom Urin frei gespült (Abb. 41 oben).

Das bedeutet, dass auch auf scheinbar sauberen Stallböden oder in sauberen Stallbodenbereichen, also auf schon einmal verschmutzten Oberflächen, eine hohe Ureaseaktivität und damit ein hohes Ammoniakpotential bedingt durch einen hohen pH-Wert im alkalischen Bereich weiterhin vorliegen kann.

Im Streudiagramm (Abb. 42) zeigte sich kein eindeutiger Zusammenhang von Ureaseaktivität und Oberflächen-pH-Wert ohne (links) und mit appliziertem Ureaseinhibitor (rechts). Im pH-Bereich von etwa neun bis zehn traten sowohl hohe (bis ca. $6000 \text{ mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) als auch niedrige (bis etwa $250 \text{ mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) Ureaseaktivitäten ($\text{NH}_4^+\text{-N}$ -Bildung) auf. Dabei befanden sich alle pH-Werte in einem für die Ammoniakbildung optimalen alkalischen Bereich. Durch den Einsatz des Ureaseinhibitors (Abb. 40 rechts) wurde der pH-Wert nicht gemindert. Es könnte deshalb davon ausgegangen werden, dass der pH-Wert grundsätzlich im Optimalbereich auch für die ureasebildende Mikroflora vorlag (Kap. 2.2.5) und durch die hohe Pufferkapazität des Milieus nur mit großem Aufwand zu beeinflussen wäre. Es war kein eindeutiger Trend festzustellen, dass der Oberflächen pH-Wert durch den Inhibitorreinsatz reduziert wurde (vgl. Abb. A 23).

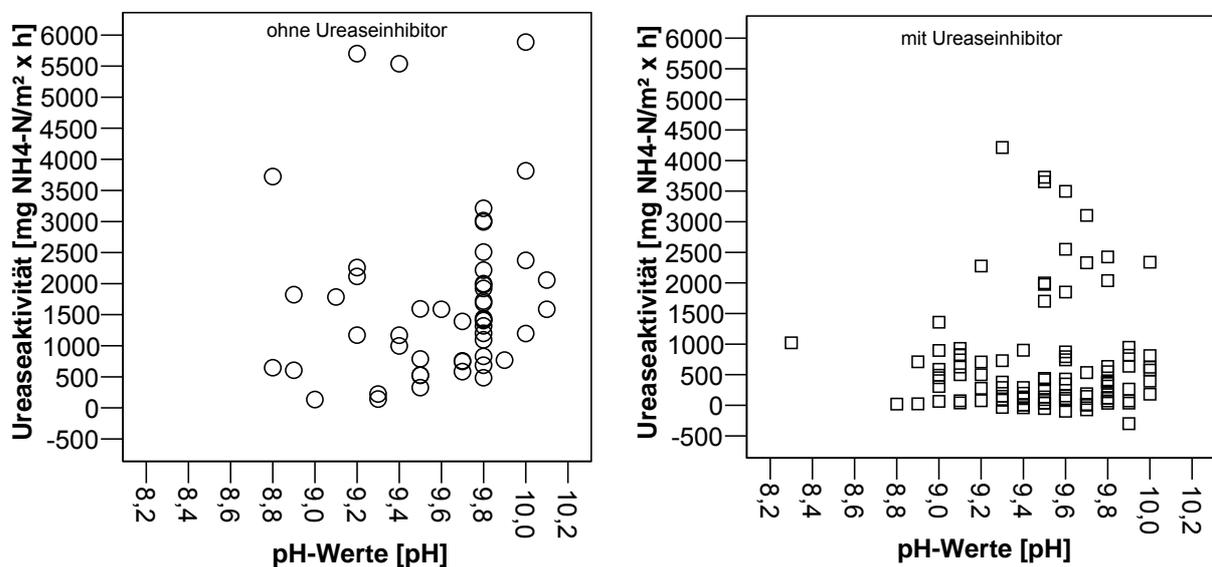


Abb. 42: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] in Abhängigkeit von Oberflächen pH-Wert auf Flächen ohne appliziertem Ureaseinhibitor (links) und mit appliziertem Ureaseinhibitor (rechts); (vgl. Tab. A 48)

Wenn die Ureaseaktivität unabhängig vom Oberflächen-pH-Wert auf Werte unter etwa $300 \text{ mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ gemindert würde hieße das, dass der Inhibitor bei hohen pH-Werten eine höhere prozentuale Minderung erzielt.

Nach dem damit die Ergebnisse zur Anwendung der Ureaseinhibitoren auf emittierenden Oberflächen vom Labor auf den Praxisstall in der Rinderhaltung übertragen werden konnten, sollten erste Sondierungsmessungen zur Anwendung von Ureaseinhibitoren auch im Bereich der Schweinehaltung im Schweinemaststall durchgeführt werden (Kap. 3.3.2).

4.3.2 Ureaseaktivität und Einflüsse auf die Wirkung von Ureaseinhibitoren auf Laufflächen im Schweinemaststall

Im Schweinemaststall wurde ausschließlich der Ureaseinhibitor Typ D auf dem Stallboden appliziert (Tab. 40). Es wurde wie bei den Rinderversuchen mit der einmaligen Aufgabe und dreimaligen Aufgabe des Inhibitors gearbeitet. Die dabei applizierten Inhibitormengen je Quadratmeter orientierten sich zunächst an den Laboruntersuchungen und wurden dann weiter erhöht. Da sich auf dem Betonboden in den Buchten im Vergleich zur Rinderhaltung gänzlich andere (zum Teil sehr trockene Oberflächen, fester Kot, dünne Exkremmentschicht) Oberflächenbedingungen zeigten, wurde der Ureaseinhibitor mit zwei Wassermengen appliziert. Intention war, den Inhibitor gegebenenfalls mit Hilfe der erhöhten Wassermenge leichter an das Substrat heranzuführen um darüber höhere Minderungsraten zu erzielen. Analog zu den Laboruntersuchungen und im Rinderstall wurden 200 ml m^{-2} und doppelt so viel (400 ml m^{-2}) Wasser verwendet. Messorte waren Bucht Nord und Süd (Abb. 15).

Tab. 40: Versuchseinstellungen für die Ureaseinhibitorapplikation im Schweinemaststall (402)

Einstellparameter	Variante
Erste Versuchsphase	16.06. bis 22.06.2006; 23.06.2006 (ohne Inhibitor) 26.06. bis 04.07.2006 (mit Inhibitor)
Zweite Versuchsphase	04.12. bis 12.12.2006 (mit Inhibitor)
Ureaseinhibitortyp	Typ D (bevorzugte Anwendung; zeigte höchste Wirkung im Labor)
Aufgabefrequenz	1 (am ersten Versuchstag appliziert) 3 (jeweils am ersten, zweiten und dritten Versuchstag appliziert)
(reduzierte Aufgabefrequenz geringe Aufgabekonzentration)	$1 \cdot 2,5 \text{ mg m}^{-2}$
(hohe Aufgabefrequenz geringe Aufgabekonzentration)	$3 \cdot 2,5 \text{ mg m}^{-2}$ $3 \cdot 4 \text{ mg m}^{-2}$ $3 \cdot 8 \text{ mg m}^{-2}$
Wassermenge zur Inhibitorapplikation	200 ml m^{-2} 400 ml m^{-2}
Messort	Bucht Nord und Süd

4.3.2.1 Ureaseaktivität ohne und mit Inhibitoreinfluss

Abbildung 43 zeigt im Überblick die Ureaseaktivität im Schweinestall auf Betonboden während der ersten und zweiten Versuchsphase. Während der ersten Versuchsphase lag die Stalltemperatur im Mittel bei 24 °C und auf dem Boden bei 23 °C (Tab. A 49). In der ersten Versuchsphase lag die Ureaseaktivität in den Nullvarianten Referenzfeld und Nullvarianten Inhibitorfeld bei rund 790 mg NH₄⁺-N m⁻² h⁻¹ (Abb. 43 links). In der zweiten Versuchsphase lagen die Temperaturen bei 19 °C (Tab A 50).

Durch die Aufgabe des Inhibitors von einmalig 2,5 mg m⁻² und dreimalig 2,5 mg m⁻² wurde die Ureaseaktivität in beiden Varianten signifikant auf ein Niveau von rund 500 und 700 mg NH₄⁺-N m⁻² h⁻¹ gemindert (Tab. A 49). Insgesamt wurde die Ureaseaktivität auf dem Betonboden um 37 % beziehungsweise 11 % reduziert. Erstaunlicherweise zeigte sich, dass dort, wo der Ureaseinhibitor mehrmals appliziert wurde, die Ureaseaktivität nicht so deutlich gemindert wurde. Die Ureaseaktivität bei dreimaliger Aufgabe des Inhibitors lag signifikant über dem Niveau der Ureaseaktivität bei einmaliger Inhibitoraufgabe. Ein Erklärungsansatz hierfür konnte darin bestehen, dass die erhöhte Wassermenge in Kombination mit nicht ausreichender Inhibitormenge eher dazu führte, dass der Befeuchtungseffekt der Oberfläche den Inhibitorminderungseffekt überwiegte und es daher zur intensiveren Harnstoffhydrolyse kam. Aufgrund dessen wurde in der zweiten Versuchsphase die Inhibitormenge auf dreimalig 4 mg m⁻² und dreimalig 8 mg m⁻² erhöht (Abb. 43 rechts).

In der zweiten Versuchsphase zeigte sich dann daraufhin eine vollkommen unterschiedliche Ureaseaktivität auf einem Niveau von im Mittel 2310 mg NH₄⁺-N m⁻² h⁻¹ (Tab. A 50) und damit ungefähr dreimal so hoch wie in der ersten Versuchsphase, bei gleicher Fütterung und nahezu identischen, aber niedrigeren Temperaturen. Es lagen Ureaseaktivitäten im Referenzfeld bis zu rund 28000 mg NH₄⁺-N m⁻² h⁻¹ vor, die bislang in keinem einzigen Versuchsansatz zuvor erreicht wurden. Trotz Plausibilitätsprüfungen der Daten konnten keine Erklärungsansätze hierfür gefunden werden. Messfehler konnten trotzdem nicht ausgeschlossen werden. Durch die Aufgabe des Ureaseinhibitors konnte die Ureaseaktivität mit beiden Aufgabemengen auf rund 1000 und 315 mg NH₄⁺-N m⁻² h⁻¹ signifikant gemindert werden. Die Ureaseaktivität in der Variante mit dreimalig 8 mg m⁻² lag signifikant unter der Ureaseaktivität mit dreimalig 4 mg m⁻² Inhibitoraufgabemenge. Es ergab sich eine Minderung von 57 % und 86 % (Tab. A 50).

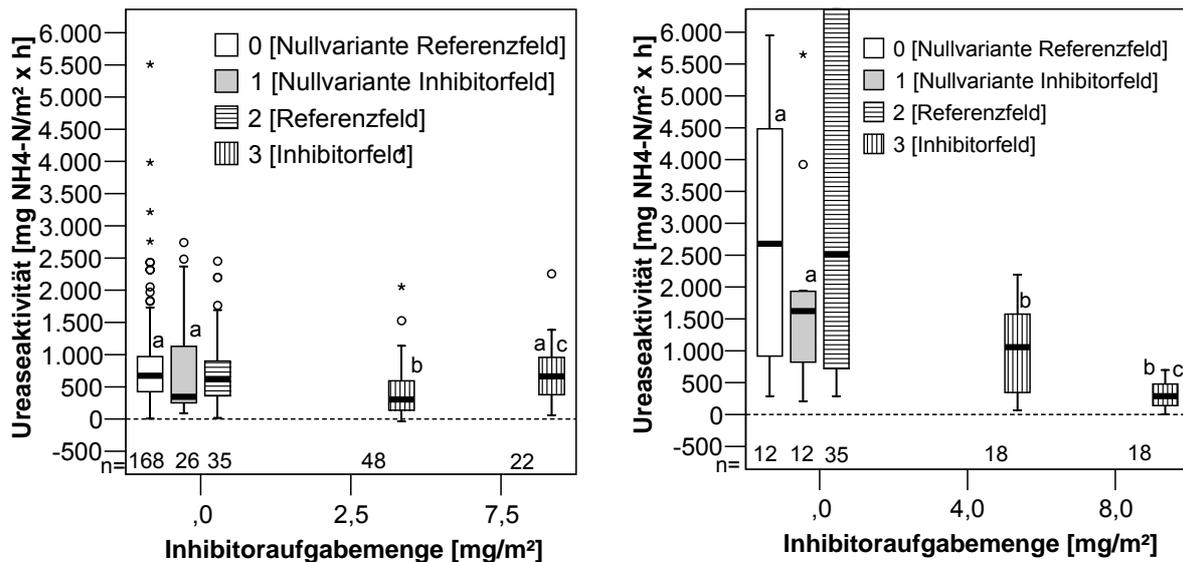


Abb. 43: Ureaseaktivität im Schweinemaststall [mg NH₄⁺-N m⁻² h⁻¹] auf Betonboden (links, erste Versuchsphase; rechts, zweite Versuchsphase); (vgl. Tab. A 49 und Tab. A 50)

4.3.2.2 Buchtenverschmutzung

Die Verkotung in den Buchten war durch die eingerichteten Funktionsbereiche durch die Schweine sehr unterschiedlich (Abb. 15). Lagen im Liegebereich und Fressbereich eher geringere Schichtdicken vor, waren größere Schichtdicken vorzugsweise entlang der Wände und im Kotbereich vorzufinden. Des Weiteren war die Exkremenschicht durch die Tritte der Tiere sehr verdichtet. Ein weiterer Grund für die zum Teil variierenden Verkotungsbereiche könnte auch in der geringeren Belegungszahl mit Zuchtläufern begründet liegen. Ohne Einwirkung des Ureaseinhibitors unterschied sich die Ureaseaktivität bei geringeren Schichtdicken unter 1 mm nicht signifikant von Schichtdicken von 1 mm bis 2 mm (Tab. A 51). Das Ureaseaktivitätsniveau lag hier zwischen rund 900 und 1400 mg NH₄⁺-N m⁻² h⁻¹ (Abb. 44). Erst bei größeren Schichtdicken über 2 mm lag die Ureaseaktivität signifikant auf einem höheren Niveau um circa 4500 mg NH₄⁺-N m⁻² h⁻¹. Nach Einsatz des Ureaseinhibitors reduzierte sich die Ureaseaktivität bei allen Schichtdicken auf Ureaseaktivitäten von rund 250 (> 1 mm), 730 (1 mm bis 2 mm) und 1500 mg NH₄⁺-N m⁻² h⁻¹ (> 2 mm) (vgl. Tab. A 51).

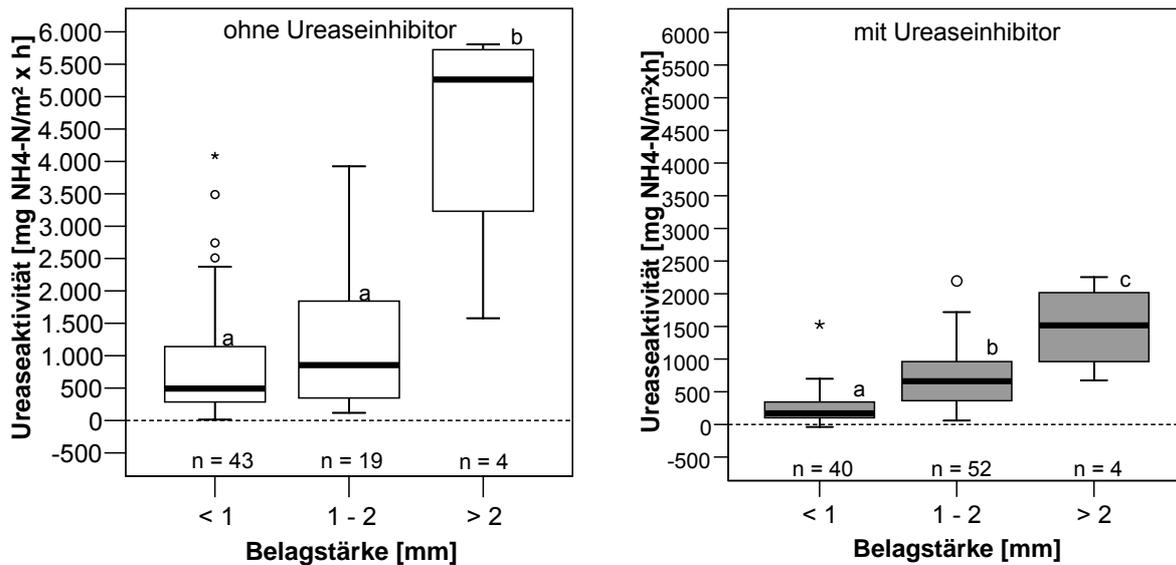


Abb. 44: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] bei unterschiedlicher Oberflächenverschmutzung ohne- und mit appliziertem Ureaseinhibitor Typ D (links Nullvariante Referenzfeld (0) und Nullvariante Inhibitorfeld (1); rechts Inhibitorfeld (3); 200 ml m^{-2} Wassermenge); (vgl. Tab. A 51)

Im Bereich der Schweinehaltung stieg ebenfalls mit steigender Buchtenverschmutzung (Exkrementschichtdicke) auch tendenziell die Ureaseaktivität. Aber selbst das Ureaseaktivitätsniveau bei scheinbar sauberen Oberflächen (< 1 mm) von rund $900 \text{ mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ beinhaltete ein hohes Potential zur Harnstoffhydrolyse und damit zur Ammoniakfreisetzung.

4.3.2.3 Applikation des Ureaseinhibitors

Abbildung 45 zeigt die Ureaseaktivität im Schweinemaststall auf Betonboden ohne und mit dreimalig 4 mg m^{-2} beziehungsweise dreimalig 8 mg m^{-2} Ureaseinhibitor Typ D bei 200 ml m^{-2} beziehungsweise 400 ml m^{-2} Wassermenge. Bei den Nullvarianten, bei der auch, neben der herkömmlichen Vorgehensweise ohne zusätzliche Aufgabe von Wasser, eine Variante mit 200 ml m^{-2} vorheriger Wasseraufgabe angefeuchtet wurde, zeigte sich auf der einen Seite kein eindeutiger Hinweis darauf, dass die zusätzliche Anfeuchtung die Ureaseaktivität ansteigen ließ. Hier lagen die Ureaseaktivitäten auf einem Niveau zwischen 1800 und $3370 \text{ mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (vgl. Tab. A 52). Bei der Variante mit 200 ml m^{-2} Wasser wiesen die Ureaseaktivitäten (dreimalig 4 mg m^{-2} und dreimalig 8 mg m^{-2}) ein geringeres Niveau von rund 1000 beziehungsweise $300 \text{ mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ in Kombination mit einer geringeren Variationsbreite auf (vgl. Tab. A 52). Dies entsprach einer Minderung um 59% und 87% . Andererseits wiesen die Varianten (dreimalig 4 mg m^{-2} und dreimalig 8 mg m^{-2}) mit 400 ml m^{-2} Wasser hohe Ureaseaktivitäten von rund 2550 und $2680 \text{ mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ in Kom-

ination mit einer hohen Variationsbreite auf, die gegenüber den Nullvarianten keine Verringerung bedeutete.

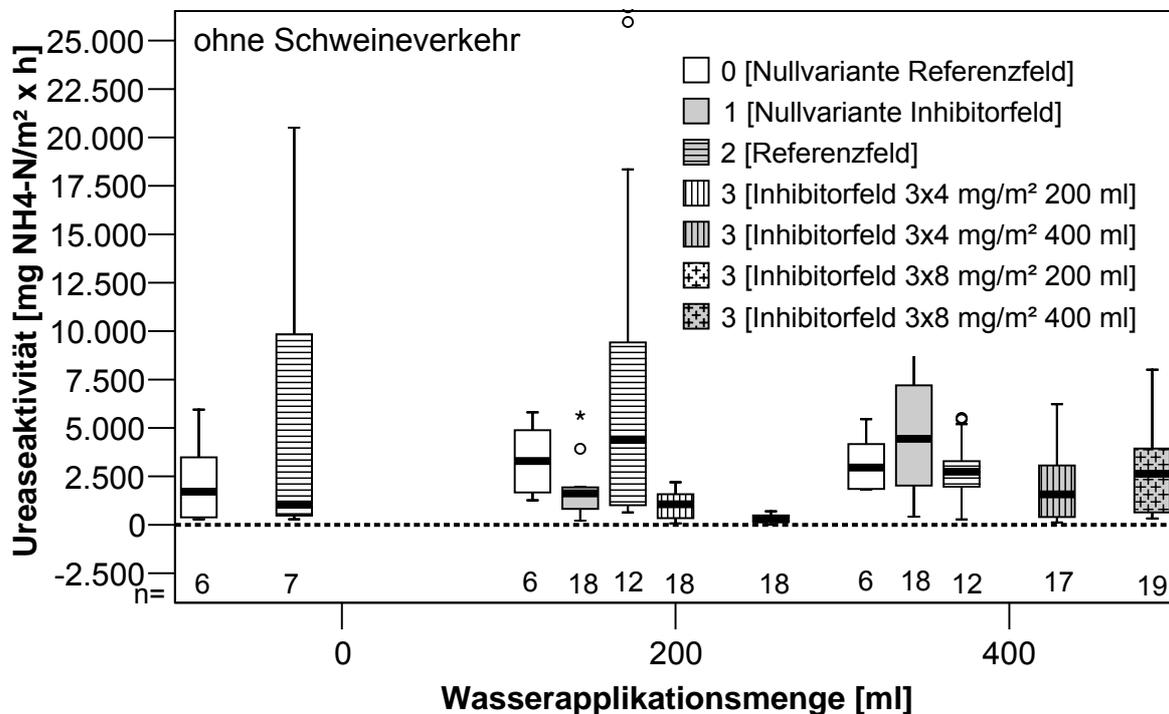


Abb. 45: Ureaseaktivität im Schweinemaststall [mg NH₄⁺-N m⁻² h⁻¹] auf Betonboden ohne und mit 4 mg m⁻² beziehungsweise 8 mg m⁻² Ureaseinhibitor Typ D bei 200 ml m⁻² beziehungsweise 400 ml m⁻² Wassermenge, jeweils am ersten, zweiten und dritten Versuchstag appliziert; (zweite Versuchsphase; vgl. Tab. A 52)

Insgesamt schien es so zu sein, dass eine erhöhte Befeuchtung der Oberflächen in Kombination mit dem Ureaseinhibitor, nicht zu einem gewünschten Minderungseffekt der Ureaseaktivität führte.

Bei Gegenüberstellung der gemessenen Oberflächen-pH-Werte sowohl auf dem Rinderstallboden als auch auf dem Boden im Schweinemaststall wurde das signifikant niedrigere pH-Wert Niveau im Bereich der Schweinehaltung deutlich, dass auch bei den Laboruntersuchungen festgestellt wurde (Abb. 46). Im Mittel lag der Oberflächen-pH-Wert im Rinderstall bei pH 9,5 (pH 8,3 bis pH 10,1) während dieser im Schweinebereich bei pH 8,9 (pH 7,8 bis pH 9,8) lag (vgl. Tab. A 53). Die Mittelwerte lagen damit bei beiden Tierarten in einem Bereich vor, in dem das Dissoziationsgleichgewicht von Ammonium und Ammoniak bei rund 50 % liegt (vgl. LOEHR 1977).

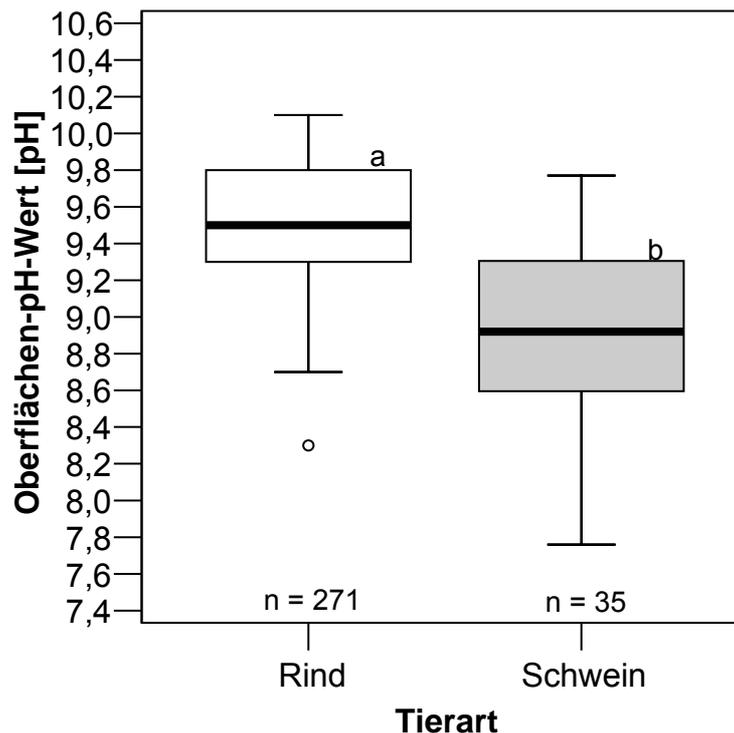


Abb. 46: Oberflächen-pH-Wert auf dem Stallboden im Rinder- und Schweinemaststall

4.3.3 Zusammenfassung der Praxisversuche

Die Untersuchungen in der Praxis lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Mit der Standardmessmethode konnte eine temperaturabhängige und stark variierende Ureaseaktivität auf dem Stallboden sowohl ohne als auch mit Inhibitoreinwirkung gemessen werden;
- Auch bei sommerlichen Stalltemperaturen bis etwa 30 °C konnte durch den Einsatz des Ureaseinhibitors die Ureaseaktivität signifikant gemindert werden;
- Der Ureaseinhibitor Typ D zeigte an allen drei Messorten im Praxisstall (Fressbereich, Schieberentmischung, Warteraum) wie im Labor eine gleichmäßigere Wirkung im Vergleich zum Ureaseinhibitor Typ C;
- Eine hohe Aufgabefrequenz des Inhibitors in Kombination mit minimierten Aufwandmengen führte über den Versuchszeitraum von vier Tagen zu einem höheren Minderungseffekt der Ureaseaktivität (bis 88 %) im Vergleich zur einmaligen Aufgabe mit hohen Aufgabemengen (bis 80 %) (Tab. 38);
- Eine Aufwandmenge des Ureaseinhibitors Typ D von 2,5 mg m⁻² reichte aus um die Ureaseaktivität deutlich zu mindern und wird als Minimalaufgabemenge unter den vorgelegenen Bedingungen eingestuft;

- Gummiboden wies im Vergleich zum Betonboden tendenziell, aber signifikant, eine höhere Ureaseaktivität auf, was auf die Profilierung der Oberfläche und damit eine höhere Verschmutzung zurückgeführt wird;
- Mit zunehmender Oberflächenverschmutzung schien auch die Ureaseaktivität zu zunehmen und die Wirkung des Ureaseinhibitors abzunehmen;
- Deshalb könnte mit einer Oberflächenreinigung vor Inhibitorapplikation die Wirkung des Inhibitors wie auch in den Laborversuchen verbessert werden;
- Der Ureaseinhibitor reduzierte die Ureaseaktivität auch bei unterschiedlichen Bodenfeuchtebedingungen signifikant bis zu 85 % (vgl. Tab. A 46);
- Der Inhibitoreinsatz zeigte insgesamt eine hohe Unempfindlichkeit gegenüber praxistypische Umweltbedingungen;
- Im Liegeboxenlaufstall konnte keine Veränderung des Oberflächen-pH-Wertes durch den Inhibitoreinsatz festgestellt werden (Abb. 42);
- Im Schweinemaststall konnte durch den Ureaseinhibitor eine signifikante Minderung bis zu 86 % auf die Ureaseaktivität grundsätzlich festgestellt werden;
- Jedoch wirkten sich die unterschiedlichen Oberflächenverhältnisse wie die Buchtenverschmutzung und die zum Teil stark abgetrockneten Oberflächen auf die Eindeutigkeit der Ergebnisse aus.

4.4 Ökonomische Betrachtung beispielhafter Applikationsverfahren

Es wurden für drei mögliche Applikationsverfahren, dem Stationären Schieberverfahren (SSV), dem Roboterverfahren (RV) und dem Elektrosplattenschieberverfahren (ESV), Produktionskosten anhand des Grundrisses des Liegeboxenlaufstalles der Versuchsstation 401 (Abb. 13) für 65 Milchkühe berechnet. Es sollten Investitionskosten für Entmistungssysteme beim Stallneubau oder bei der nachträglichen Anschaffung in Kombination mit arbeitswirtschaftlichen Gesichtspunkten berücksichtigt werden (Tab. 41; Abb. A 1).

Tab. 41: Anschaffungskosten ausgewählter Entmistungssysteme je Anlage basierend auf Herstellerangaben (verändert nach BETEBE 2006; HEITMANN 2006; JOZTECH 2006; WESTERMANN 2007)

Entmistungssystem	ca. Preis (ohne Umsatzsteuer)	Quelle
Schieberentmistung	6.000 – 9.000 Euro	BETEBE (2006)
Stallreinigungsroboter	17.000 – 18.000 Euro	JOZTECH (2006)
Batteriebetriebener Splattenschieber	1.000 – 2.000 Euro	HEITMANN (2006) WESTERMANN (2007)

Das stationäre Schieberverfahren (SSV) orientierte sich dabei an Arbeiten von OGINK und KROODSMA (1996), die bei ihren Untersuchungen zum Einsatz der Wasserspülung (Flushing) und einer Formalinlösung auf Stallböden ein Spülsystem entwickelten, das in einem Liegeboxenlaufstall installiert worden war. Dabei wurden Schlauchleitungen links und rechts entlang der Kotschwellen verlegt, in die in definierten Abständen Sprühdüsen eingesetzt wurden. Über eine zentrale Kompressoranlage wurde Wasser beziehungsweise die Formalinlösung in definierten Abständen mit hohem Druck über die Düsen gleichmäßig auf den Stallboden appliziert. Dieses System ließe sich in Kombination mit dem Spaltenschieber oder dem Schieber auf planbefestigtem Stallboden nachträglich in Stallgebäude einbauen (vgl. Abb. A 24). Für den Versuchsstall (Abb. 13) bedeute dies aber, dass eine Investition von drei Schiebermodulen notwendig würde, damit die drei Hauptgänge auf der linken und rechten Stallseite systematisch in definierten Abständen und einmal vor der Inhibitoraufgabe gereinigt werden könnten.

Das Roboterverfahren (RV) wurde als derzeitige Hightech Lösung ausgewählt, da der Stallroboter (vgl. Abb. A 1 Mitte) autonom und ohne permanenten Bedienungsaufwand durch die Laufgänge führe um dort den Spaltenboden mit einer Arbeitsbreite von 1,7 m sauber zu schieben. Dabei wäre das System in der Lage, beispielsweise von der linken Stallseite auf die rechte Stallseite zu wechseln. Somit würde nur ein Aggregat benötigt. Auf den Roboter müsste ein Tank für die Inhibitorlösung so dimensioniert und installiert werden, dass diese dann für ein bis zwei Tage ausreichte. Über eine batteriebetriebene Pumpe würde die Inhibitorlösung aus dem Tank gesaugt und über eine Schlauchleitung zu einem Düsenbalken gepumpt, der die Lösung mit einem gleichmäßigen Sprayfilm auf den Stallboden verteilt (vgl. Abb. A 25).

Das Elektrosplattenschieberverfahren (ESV) wäre nach HEITMANN (2006) und WESTERMANN (2007) mit einem 75 cm breiten Schieber ausgestattet, der von einer Arbeitsperson bedient werden müsste oder auf dem die Arbeitsperson, wie auf einem Roller stehend, mitfahren könnte (vgl. Abb. A 1 unten). Würde man dieses System ähnlich dem Robotersystem mit einem Tank, einer batteriebetriebenen Pumpe und einem Düsenbalken ausrüsten, könnte die Inhibitorlösung nach dem Sauberschieben des Bodens gleichmäßig appliziert werden (vgl. Abb. A 26).

Um einen Verfahrensvergleich zu ermöglichen, wurden die Produktionskosten in den betriebswirtschaftlichen Erfolgsgrößen (Euro Kuhstall⁻¹ Jahr) beziehungsweise je Kuh und Jahr (Euro Kuh⁻¹ Jahr) und je kg Milch (Euro kg⁻¹ Milch) angegeben. Die Produktionskosten setzten sich dabei aus der Summe der variablen Kosten und der fixen Kosten zusammen. In die variablen Kosten wurden die Kosten für den Betrieb der Entmistungstechnik sowie der Applikationstechnik (Wasser, Strom, zusätzliche Flüssigmistausbringung) und die Kosten für den Ureaseinhibitor aufgenommen. Die fixen Kosten setzen sich dabei aus der für den Betrieb des Verfahrens benötigten Arbeitszeit und den jährlichen Maschinenkosten für die Entmistungstechnik und Applikationstechnik zusammen. Anhand der errechneten jährlichen Verfahrenskosten wurden des weiteren die Minderungskosten je Kilogramm Ammoniak anhand von drei Emis-

sionsminderungsszenarien von 20 %, 40 % und 60 % durch die Applikation des Ureaseinhibitors auf den Stallboden im Rinderstall in Euro kg^{-1} NH_3 abgeleitet (Gleichung 2.9). Leistungen wurden nicht angesetzt.

Für die Ureaseinhibitorkosten (variable Kosten) wurden vier Modellpreisvarianten unterstellt:

1. Der Inhibitorpreis (UIP) entsprach dabei dem Preis für laborreine Ware (LP) für NBPT von 15.000 Euro je Kilogramm (ANONYMUS 2004) (Maximalvariante);
2. Der Inhibitorpreis (UIP) wurde mit 0,5 Cent je Kilogramm Milch (0,50) angesetzt, bei einem Milchleistungsniveau von 6.000 kg Milch pro Jahr (mittlere Variante);
3. Der Inhibitorpreis (UIP) wurde mit 0,25 Cent je Kilogramm Milch (0,25) angesetzt, bei einem Milchleistungsniveau von 6.000 kg Milch pro Jahr (mittlere Variante);
4. Der Inhibitorpreis (UIP) orientiert sich am Preis des US-amerikanischen Referenzproduktes (USR) NBPT von 45,29 Euro je Kilogramm (Minimalvariante) (PARKER et al. 2005).

Tabelle 42 führt die Parameter auf, die für alle Verfahren gleich unterstellt worden sind. Dabei ergäbe sich für den Laufstall mit 65 Liegeplätzen (Abb. 13) und einem Platzanspruch von fünf Quadratmeter je Kuh eine Gesamtlaufläche von 325 m^2 . Es wurde eine einmalige Inhibitoraufgabe von 2,5 mg m^{-2} mit 0,2 Litern Wasser je Quadratmeter unterstellt. Daraus ergäbe sich pro Jahr eine Inhibitoraufgabemenge von 297 g in Kombination mit einer zusätzlichen Wassermenge von ungefähr 23,7 Kubikmetern. Stromkosten je Kilowattstunde sind nach KTBL (2006) mit 0,12 Euro und ein Kubikmeter Wasser mit 2,26 Euro angesetzt worden. Die aufgewendete Wassermenge müsste zusätzlich in Kombination mit dem Flüssigmist ausgebracht werden. Dafür wurden nur variable Kosten je Kubikmeter Flüssigmist von 0,60 Euro für die Ausbringung angesetzt. Die gesamte Arbeit, die zum Anmischen und für die Wartung und Pflege der technischen Anlagen pro Jahr aufzuwenden wäre, wurde pauschal mit einer Stunde je Woche angesetzt. Daraus ergäben sich pro Jahr bei 52 Stunden mit einem Lohnansatz von 15 Euro je Arbeitskraftstunde Lohnkosten pro Jahr in Höhe von 780 Euro. Zu dem in Tabelle 42 und für alle drei Verfahren aufgeführten Arbeitszeitbedarf für den Umgang mit dem Ureaseinhibitor, wurden beim Verfahren mit dem Elektrosplattenschieber (ESV) ein zusätzlicher Arbeitszeitbedarf von 63 Akh a^{-1} mit 15 Euro pro Stunde, zusätzliche Lohnkosten in Höhe von 949 Euro pro Jahr addiert, da zur Bedienung des Elektrosplattenschiebers Personal benötigt würde.

Tab. 42: Gemeinsame Verfahrensparameter

Platzanspruch je Kuh	5	m ² Kuhplatz ⁻¹
Anzahl Kühe	65	Stück
Gesamtlaufläche	325	m ² Kuhstall ⁻¹
Inhibitoraufwandmenge	2,5	mg m ⁻² d ⁻¹
Wassermenge	0,2	Liter m ⁻² d ⁻¹
Aufgabefrequenz	1	x Mal d ⁻¹
Wasserverbrauch pro Jahr	73	Liter m ⁻² a ⁻¹
Inhibitorverbrauch pro Jahr	0,913	g m ⁻² a ⁻¹
Wasserverbrauch pro Jahr	23725	Liter Kuhstall ⁻¹ a ⁻¹
Inhibitorverbrauch pro Jahr	297	g Kuhstall ⁻¹ a ⁻¹
Kosten Strom	0,12	Euro kWh ⁻¹
Kosten Wasser	2,26	Euro m ⁻³
Kosten Ureaseinhibitor (Modellpreis)	LP/0,50/0,25/USR	Euro kg ⁻¹
Zusätzliche Ausbringung Flüssigmist (nur variable Kosten angesetzt)	0,60	Euro m ⁻³
Gesamtkosten zusätzliche Ausbringung	14,24	Euro Stall ⁻¹ a ⁻¹
Arbeitszeitbedarf Akh (1h w ⁻¹)	52	Akh a ⁻¹
Lohnansatz	15	Euro Akh ⁻¹
Lohnkosten pro Jahr	780	Euro a ⁻¹

Für den Stromverbrauch (variable Kosten) wurden für die drei Applikationsverfahren unterschiedliche Kosten hinsichtlich des Betriebs der Entmistungstechnik und der Applikationstechnik unterstellt:

- Beim Stationären Schieberverfahren (SSV) 482 kWh a⁻¹ für die Pumpe der Applikationstechnik und pauschal ein Euro d⁻¹ je Schieberelement für die Entmistungstechnik (EURICH-MENDEN 2001). Die Pumpe bedarf beim SSV einer hohen Leistung, da sie von einem zentralen Ort im Stall bis zur entferntesten Düse einen hohen konstanten Sprühdruk gewährleisten müsste;
- beim Roboterverfahren (RV) 146 kWh a⁻¹ für die Pumpe der Applikationstechnik und analog zum Stationären Schieberverfahren pauschal ein Euro d⁻¹ für den Schieberbetrieb des Roboters (EURICH-MENDEN 2001). Durch die langsamere Arbeitsgeschwindigkeit des Roboters ergäbe sich für die Pumpe eine längere Betriebsdauer;
- beim Elektrosपालenschieberverfahren (ESV) 32 kWh a⁻¹ für die Pumpe der Applikationstechnik und 51 kWh a⁻¹ für den Elektrosपालenschieber. Der Elektrosपालenschieber verfügt über eine höhere Arbeitsgeschwindigkeit. Daher wäre die Einsatzzeit der Pumpe kürzer im Vergleich zum Roboter.

Die Annahmen der fixen Kosten für die Entmistungsverfahren wurden auf Basis der Anschaffungskosten kalkuliert. Die fixen Kosten für die Applikationstechnik des Stationären Schieberverfahrens basierten dabei auf einem überschlägigen Kostenvorschlag der Firma AGROTOP (2006) (vgl. Tab. A 54), der anhand des Stallgrundrisses

(Abb. 13) aufgestellt wurde. Für das Roboterverfahren und das batteriebetriebene Schieberverfahren sind pauschale Werte vom Anschaffungspreis der entsprechenden Entmistungstechnik von 20 % beziehungsweise 50 % angesetzt worden (vgl. Tab. A 56 und Tab. A 58). Für das Roboterverfahren ergaben sich dadurch höhere Kosten für die Applikationstechnik, da durch die autonome Navigation des Stallroboters mit einer komplexeren Steuerung der Applikationseinrichtung gerechnet würde.

Die jährlichen Kapitalkosten wurden dabei getrennt sowohl für die Entmistungstechnik als auch für die Applikationstechnik ausgewiesen. Folgende kalkulatorischen Positionen wurden zur Ermittlung der jährlichen Kosten in Ansatz gebracht:

- Investitionskosten für das Verfahren (A_0);
- Abschreibung für Abnutzung (Afa) (Abschreibung Linear, Laufzeit 10 Jahre, ohne Restwert);
- Unterhaltung, Reparaturansatz (3 %);
- Versicherung (0,02 %);
- Zinsansatz (Z) (6 %).

(SCHEUERLEIN 1997; KTBL 2006)

Tab. 43: Formeln zur Berechnung der Kapitalkosten bei Maschinen (verändert nach SCHEUERLEIN 1997; KTBL 2006)

Afa =	$\frac{A_0}{N}$	(4.1)
Unterhaltung =	$A_0 \times i$	(4.2)
Versicherung =	$A_0 \times i$	(4.3)
Z =	$\frac{A_0 \times i}{2}$	(4.3)
Jährliche Kosten =	Afa + Unterhaltung + Versicherung + Z	(4.4)

i = Zinssatz in Dezimalschreibweise

N = Nutzungsdauer in Jahren

Kosten der Inhibitorapplikation und NH_3 -Minderungskosten

Zur Untersuchung ökonomischer Aspekte der Applikation von Ureaseinhibitoren auf Stallböden in der Rinderhaltung, wurden Produktionskosten für drei mögliche Applikationsverfahren (Stationäres Schieberverfahren (SSV), Roboterverfahren (RV) und Elektrospaltenschieberverfahren (ESV)) in Kombination mit vier Inhibitormodellpreissvarianten (LP, 0,50, 0,25 und USR) (Abb. 47) taxiert. Dabei blieben die variablen Kosten für Strom, Wasser und zusätzlicher Flüssigmistausbringung sowie die Festkosten für Lohnansatz, Entmistungstechnik und Applikationstechnik bei dem jeweili-

gen Verfahren konstant. Die variablen Kosten für den Ureaseinhibitor variierten in Abhängigkeit vom unterstellten Preisniveau.

Bei der teuersten Inhibitorpreisvariante (LP) ergab die Kalkulation für Entmistungssystem, Applikationssystem und Ureaseinhibitor bei täglich einmaliger Aufgabe des Ureaseinhibitors auf den Stallboden Gesamtkosten von rund 186 (SSV), 141 (RV) und 104 (ESV) Euro pro Kuhplatz und Jahr (vgl. Tab. A 55, Tab. A 57 und Tab. A 59). Der Inhibitor nahm dabei mit 37 %, 48 % und 66 % als variable Kostenposition den höchsten Anteil an den Produktionskosten ein, während der geringste Anteil mit rund 10 %, 5 % und 1 % auf die variablen Kosten Strom, Wasser und zusätzlicher Flüssigmistausbringung entfiel. Die Festkosten für Lohnansatz, Entmistungstechnik und Applikationstechnik nahmen 53 %, 47 % und 33 % ein. Während die Lohnkosten bei den Verfahren SSV und RV bedingt durch den fast automatischen Betrieb bei rund 7 % an den Gesamtkosten lagen, machten die Lohnkosten beim Verfahren ESV mit 26 % rund ein Viertel der Gesamtkosten aus. Je kg Milch ergaben sich in Abhängigkeit vom durchschnittlichen Leistungsniveau der Kuh Kosten zwischen 1,2 Cent je kg Milch und 3,1 Cent je kg Milch (vgl. Tab. A 60), wobei ungefähr 0,8 Cent je kg Milch bis 1,1 Cent je kg Milch auf den Inhibitor entfielen und circa 0,2 Cent je kg Milch bis 0,8 Cent je kg Milch auf die Applikationstechnik.

Bei der günstigsten Inhibitorpreisvariante (USR) ergab die Kalkulation für Entmistungssystem, Applikationssystem und Ureaseinhibitor bei täglich einmaliger Aufgabe des Ureaseinhibitors auf den Stallboden Gesamtkosten von rund 118 (SSV), 73 (RV) und 35 (ESV) Euro je Kuhplatz und Jahr. Der Inhibitor nahm dabei mit rund 1 % als variable Kostenposition nur noch einen ganz geringen Anteil an den Produktionskosten ein. Auf die variablen Kosten für Strom, Wasser und zusätzlicher Flüssigmistausbringung entfielen 16 %, 10 % und 3 %. Die Festkostenanteile für Lohnansatz, Entmistungstechnik und Applikationstechnik nahmen 84 %, 90 % und 96 % ein. Der hohe Lohnkostenanteil an den Gesamtkosten zeigte sich wie erwartet beim ESV. Je kg Milch ergaben sich in Abhängigkeit vom durchschnittlichen Leistungsniveau Kosten zwischen 0,6 Cent je kg Milch und 2,2 Cent je kg Milch (vgl. Tab. A 60), wobei in diesem Szenario der Anteil des Inhibitors in Cent je kg Milch vernachlässigbar gering war und etwa 0,2 Cent je kg Milch bis 0,8 Cent je kg Milch wie oben auf die Applikationstechnik entfielen.

In den beiden mittleren Inhibitor-Modellpreisvarianten (0,50 und 0,25) wurde der Modellpreis auf Basis von 0,5 Cent je kg Milch beziehungsweise 0,25 Cent je kg Milch bei einem Milchleistungsniveau von 6.000 kg je Kuh und Jahr für den Inhibitor definiert und die Auswirkung steigender Milchleistungen bis 9.000 kg je Kuh und Jahr auf die Veränderung der Verfahrenskosten mit kalkuliert (Tab. A 60). So entfielen neben den Gesamtverfahrenskosten von 148 beziehungsweise 133 Euro Kuhplatz⁻¹ Jahr⁻¹ (SSV), 103 beziehungsweise 88 (RV) Euro Kuhplatz⁻¹ Jahr⁻¹ und 65 beziehungsweise 50 (ESV) Euro Kuhplatz⁻¹ Jahr⁻¹, dann auf die eigentlichen Mehrkosten des Inhibitoreinsatzes wie erwähnt zwischen 0,5 Cent je kg Milch und 0,25 Cent je kg Milch auf

den Inhibitor und zwischen 0,2 Cent je kg Milch und 0,8 Cent je kg Milch auf die Applikationstechnik.

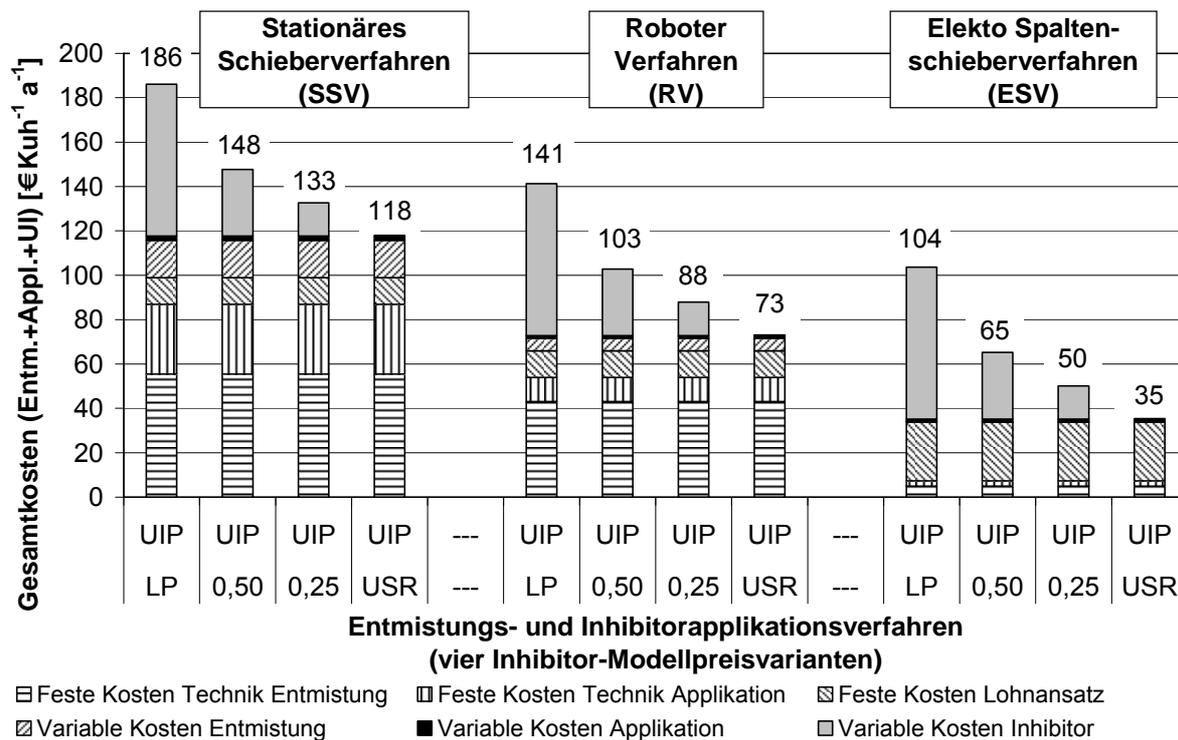


Abb. 47: Jährliche Gesamtkosten [Euro Kuh⁻¹ a⁻¹] von drei Entmistungs- und Inhibitorapplikationsverfahren bei vier unterstellten Inhibitor Modellpreisvarianten; UIP Laborpreis (LP); UIP 0,5 Cent kg⁻¹ Milch (0,50); UIP 0,25 Cent kg⁻¹ Milch (0,25) und US Referenzprodukt (USR); (vgl. Tab. A 55, Tab. A 57 und Tab. A 59)

Um die Mehrkosten für die Minderung von einem Kilogramm Ammoniak durch den Inhibitoreinsatz zu berechnen, wurden die für die drei Verfahren (SSV, RV und ESV) ermittelten Kosten bei täglich einmaliger Aufgabe von 2,5 mg m⁻² analog des Berechnungsansatzes (vgl. Gleichung 2.9) ermittelt. Dabei wurden nur die Kosten für die Applikationstechnik und den Ureaseinhibitor in Ansatz gebracht, denn die Entmistungstechnik wäre der Regel im Stall auch alternativ installiert gewesen (vgl. Tab. A 61). Die Mehrkosten (Euro kg⁻¹ NH₃) für den Inhibitoreinsatz (y-Achse) sind für drei Ammoniakminderungsszenarien (Abb. 48) von 20 %, 40 % und 60 % (x-Achse) kalkuliert worden. Auf Basis des Emissionsfaktors für Laufställe von 14,57 kg NH₃ Tierplatz⁻¹ a⁻¹ (Tab. 2) ergaben sich daraus absolute Minderungsmengen von 2,9, 5,8 und 8,7 kg NH₃ Tierplatz⁻¹ a⁻¹ (Abb. 48). Außerdem wurden die Kosten alternativer NH₃-Minderungsverfahren der Rinderhaltung wie das Rinnenbodensystem und die Stallbodenwasserspülung in Kombination mit deren Minderungspotential abgetragen (OGINK und KROODSMA 1996; EURICH-MENDEN et al. 2002).

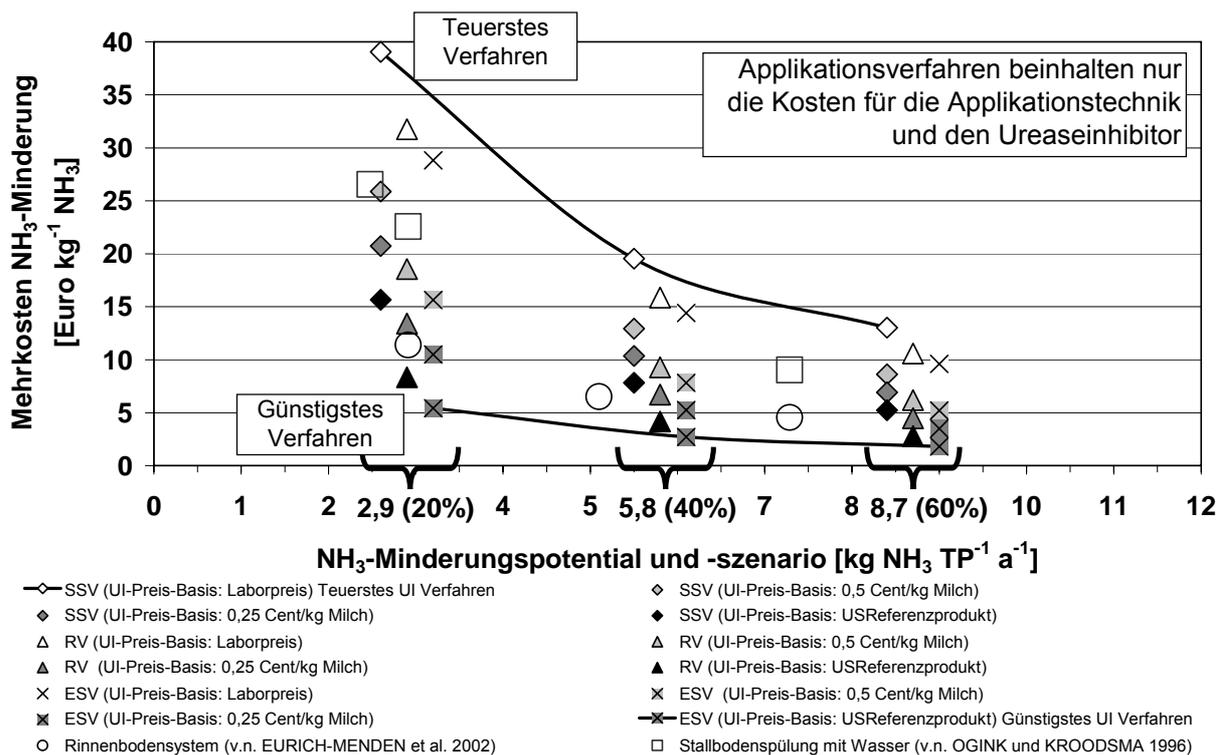


Abb. 48: Mehrkosten [Euro kg⁻¹ NH₃] zur Minderung von Ammoniak bei Maßnahmen in der Rinderhaltung im Vergleich zu Mehrkosten für Applikationsverfahren von Ureaseinhibitoren bei Minderungsszenarien von 20 %, 40 % und 60 % Ammoniak im Rinderstall; (vgl. Tab. A 61)

Mit zunehmender Ammoniakminderungsleistung entwickelten sich die Minderungsmehrkosten wie erwartet degressiv. Die mit der Linie verbundenen Applikationsverfahren stellen zum einen das teuerste Verfahren und zum anderen das günstigste Inhibitorapplikationsverfahren dar. Beim teuersten Verfahren mit dem Inhibitormodellpreisniveau (LP) beliefen sich die Minderungsmehrkosten auf etwa 39 Euro bis 13 Euro pro kg Ammoniak (SSV), 32 Euro bis 11 Euro pro kg Ammoniak (RV) bis 29 Euro und 10 Euro pro kg Ammoniak (ESV) (vgl. Tab. A 61). Bei der günstigsten Variante mit dem US-Referenzprodukt (USR) beliefen sich die Minderungsmehrkosten auf etwa 16 Euro bis 5 Euro pro kg Ammoniak (SSV), 8 Euro bis 6 Euro pro kg Ammoniak (RV) bis 5 Euro und 2 Euro pro kg Ammoniak (ESV). Die beiden Inhibitor-Modellpreisvarianten UIP 0,50 und UIP 0,25 bewegten sich im Mittelfeld.

Im Vergleich zu den alternativen Minderungsmaßnahmen wurde festgestellt, dass diese im Bereich der Kosten für das Inhibitorapplikationsverfahren liegen. Beim Rinnenboden nach SWIERSTRA et al. (2001) beliefen sich die Minderungsmehrkosten in Abhängigkeit des unterstellten Minderungspotentials von 20 %, 35 % und 50 % zwischen rund 11 Euro und 5 Euro je kg gemindertem Ammoniak (vgl. Tab. A 61). Bei der Wasserspülung analog zu Angaben von OGINK und KROODSMA (1996) führten hohe variable Kosten im Verbrauch von zusätzlichem Wasser, Strom und zusätzliche Ausbringkosten des Flüssigmistes bei einem relativ geringen Minderungspotential

von 17 % zu Minderungsmehrkosten von rund 27 Euro je kg gemindertem Ammoniak. Die Berechnungen ergaben eine zusätzliche Flüssigkeitsmenge von rund $474 \text{ m}^3 \text{ a}^{-1}$ für die prinzipiell außerdem noch zusätzliche Lagerkapazität geschaffen werden müsste.

Damit liegen die Kosten für die Applikation von Ureaseinhibitoren im Bereich der alternativen Minderungsansätze, so dass auch aus betriebswirtschaftlicher Sicht die Anwendung von Ureaseinhibitoren in Liegeboxenlaufställen als interessante Maßnahme zur Reduzierung von Ammoniakemissionen angesehen werden kann.

5 Diskussion

5.1 Bewertung der verwendeten Messmethoden

Um die Wirkung von Ureaseinhibitoren im Labormaßstab messen zu können, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein **Windtunnel-Wasserbad-Messsystem (WiWaSys)** entwickelt und aufgebaut. Im WiWaSys sollten ähnliche Bedingungen wie bei flachen Ammoniakfreisetzungsquellen auf dem Stallboden in der Praxis in einem Liegeboxenlaufstall und Schweinemaststall eingestellt werden können. Über die Simulation der Harnstoffhydrolyse und damit die Ammoniakfreisetzung sollte die Wirkung von Ureaseinhibitoren bestimmt werden.

Zur Validierung des Messsystems mussten umfangreiche **Voruntersuchungen** bezüglich der Konstanz und Reproduzierbarkeit der Randparameter, der Konstanz und Reproduzierbarkeit der Ammoniakfreisetzung, der Vorbehandlung der Versuchsbodenbeläge, der Berechnung der Inhibitorwirkung im Messsystem und der Validierung der Standardmethode zur Messung der Ureaseaktivität nach BRAAM und SWIERSTRA (1999) auf emittierenden Oberflächen durchgeführt werden. Jeder der einzelnen Aspekte konnte mit Blick auf das Projektziel hinreichend genau untersucht und eingestellt werden. Unter Berücksichtigung dieser komplexen Vorarbeiten wurde ein **Versuchsplan abgeleitet** auf dessen Basis die anschließenden Hauptuntersuchungen erfolgten. Der Versuchsplan war damit auf die Versuchsfragen (Kap. 1) abgestimmt.

Die in das Messsystem **installierte Messtechnik** zur Erfassung der Temperatur und Luftfeuchte eignete sich gut, um die Randbedingungen im WiWaSys beschreiben zu können. Die Temperaturen in der Zuluft, Abluft und auf der emittierenden Oberfläche variierten mit einem Variationskoeffizienten bis drei Prozent bei Standardabweichungen der Lufttemperatur bis 0,7 Kelvin (Tab. A 8). Eine mögliche Vollkonditionierung der Zuluft wurde nicht durchgeführt, so dass bei den eingestellten Versuchstemperaturen von 25 °C bis 30 °C im Vergleich zu Stallbedingungen nur eine relativ geringe Luftfeuchte im Mittel von rund 28 % bis 42 % während der Versuchsbedingungen herrschten. In der Konfiguration des Versuchsablaufs kam es aber nicht zur Abtrocknung der emittierenden Oberfläche während der Versuchsmessungen beziehungsweise für die zur Ergebnisauswertung herangezogenen Datensätze. Daher konnte die teilkonditionierte Zuluft als ein akzeptabler Kompromiss eingestuft werden (vgl. HARTUNG 1995).

Die **Strömungssensoren** dicht über der emittierenden Oberfläche im Windkanal zeichneten sich durch deren Unempfindlichkeit gegenüber der Strömungsrichtung der Luft aus (HARTUNG 1995). Sie dienten der Kontrolle der Geschwindigkeitsbedingungen (Strömungsbedingungen) und Gegenkontrolle der Volumenstromerfassung in der Abluftstrecke. Wegen der sehr hohen Genauigkeit, aber auch Empfindlichkeit der Strömungssensoren, reagierten diese auf Druckschwankungen im Versuchsraum, zum Beispiel beim Ver- und Entsorgen des Flüssigmistes im Behälter-Wasserbad-Messsystem von REINHARDT-HANISCH (2005). Insgesamt schwankte die

Luftgeschwindigkeit über der emittierenden Oberfläche mit einem Variationskoeffizienten bis sechs Prozent (vgl. Tab. A 8). Diese Geschwindigkeitsschwankungen hatten aber keinerlei Auswirkung auf das Messergebnis bei der Berechnung der Ammoniakemission, da hierfür nur die erfasste Luftgeschwindigkeit des Flügelradanemometers in der Abluftstrecke herangezogen wurde. Sie waren dennoch für den Abgleich und zur Gegenkontrolle der Luftvolumenströme zwischen Kanal und Abluftstrecke besonders wichtig. Außerdem beschreiben die schwankenden Luftgeschwindigkeiten die Turbulenzen beziehungsweise Strömungsverhältnisse dicht über der emittierenden Oberfläche.

Der **Volumenstrom** wurde über das Produkt der erfassten Luftgeschwindigkeit in der Abluftstrecke und dessen Querschnittsfläche berechnet. Der Volumenstrom schwankte mit einem Variationskoeffizienten bis drei Prozent (vgl. Tab. A 8) und wurde damit als sehr genau eingestuft. Durch Einbau des Flügelradanemometers in die Abluftstrecke, mit demselben Durchmesser der Abluftstrecke, in Kombination mit durch Rastermessungen optimal positionierte Strömungsgleichrichter konnte eine hohe Unempfindlichkeit des Flügelradanemometers gegenüber Druckschwankungen im Versuchsraum erzielt werden.

Die **Messung der Ammoniakkonzentration** mit Hilfe der Nichtdispersiven-Nahinfrarot-Spektroskopie (NDIR) war, wie auch schon durch Arbeiten von HARTUNG (1995), KECK (1997), BROSE (2000), GALLMANN (2003) und HÄUSSERMANN (2006) bestätigt, zur kontinuierlichen Konzentrationsbestimmung gut geeignet. Die wöchentliche Kalibrierung mit dem Prüfgas und der Nullpunktdrift mit dem Nullgas sorgte für eine kontinuierlich hohe Genauigkeit. Die Querempfindlichkeit der infrarotspektroskopischen Analysegeräte gegenüber Wasserdampf, die zu einer Überschätzung der Messwerte führen würde, wurde abgeglichen, aber mit einem Korrekturfaktor über alle Konzentrationsmessungen im Labor von im Mittel 0,07 ppm als vernachlässigbar klein eingestuft. Die Messung der Ammoniakkonzentration sowohl in der Zuluft als auch in der Abluft des Messsystems wurde als sehr wichtig erachtet, da die Hintergrundkonzentration im Versuchsraum generell auf einem Niveau zwischen einem ppm und zwei ppm lag. Die Zusammensetzung des Messzyklusses (Abb. 10) war darauf abgestimmt, das Konzentrationsmaximum im Zuluft- beziehungsweise Abluftpunkt zu erfassen. Während der Hauptversuche wurde letztendlich eine konstante Luftgeschwindigkeit von $0,1 \text{ m s}^{-1}$ durch einen saugend eingebauten und stufenlos regelbaren Axialventilator realisiert. Zunächst geplante höhere Luftgeschwindigkeiten bis $0,7 \text{ m s}^{-1}$ führten zu einer zu großen und nicht mehr messbaren Verdünnung der Ammoniakkonzentration in der Abluft. Bei $0,1 \text{ m s}^{-1}$ konnten somit mittlere NH_3 -Konzentrationen von etwa vier ppm und maximale NH_3 -Konzentrationen bis etwa 27 ppm im Windkanal gemessen werden. Der gerätespezifische Messfehler betrug laut Hersteller $\pm 1 \text{ ppm}$, das tatsächliche Rauschen der NH_3 -Konzentration um den Nullpunkt bei sauberen Oberflächen betrug $\pm 0,5 \text{ ppm}$. Unter Berücksichtigung der rauschenden Gaskonzentration und des rauschenden Luftvolumenstromes wur-

de ein maximales Rauschen der Emission mit einem Variationskoeffizienten bis etwa 29 % berechnet (vgl. Tab. A 7).

Die eingesetzte **Messwerterfassung** arbeitete während der gesamten Projektzeit einwandfrei.

Der modulare Aufbau und der klein dimensionierte Aufbau des Messsystems wurden als sehr praktikabel im täglichen Versuchsbetrieb beurteilt, da das Messsystem relativ schnell umgebaut werden konnte. Des Weiteren ließen sich die Versuchsböden aus Beton mit einem Gewicht von etwa 30 Kilogramm gerade noch von einer Person aus beziehungsweise in das Messsystem heben und sehr einfach mit der Hebebühne unter den Windkanal fahren. Auch die Flüssigmistmenge, die zur Vorkonditionierung auf die Versuchsbodenbeläge aufgegeben wurde, war in vertretbarem Umfang zu lagern. Die Temperierung der Versuchsbodenbeläge über das Wasserbad erwies sich als gut geeignet, um konstante Oberflächentemperaturen einzustellen.

Für zukünftige Arbeiten sollte darauf geachtet werden, dass das Windtunnel-Wasserbad-Messsystem in einem abgetrennten Bereich für sich und unabhängig vom Behälter-Wasserbad-Messsystem platziert wird. Darüber könnten Versuchseinstellungen flexibler und unabhängig vom allgemeinen Personenverkehr eingestellt werden. Randbeeinflussungen würden darüber minimiert.

Die **Vorkonditionierung der Versuchsbodenbeläge** waren zur Simulation einer reproduzierbaren Harnstoffspaltung und damit auch der Ammoniakfreisetzung im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem notwendig. Diese sollte zunächst abweichend von der Literatur (BRAAM et al. 1997b; BRAAM und SWIERSTRA 1999; PARKER et al. 2005) nicht mit Hilfe von Natururin, sondern zunächst nur mit synthetischer Harnstofflösung durchgeführt werden, um konstante und vergleichbare Versuchsbedingungen einzurichten. Erst nach intensivem Testen von unterschiedlichen Vorkonditionierungsvarianten gelang es schließlich, ein Rotationsverfahren aus Flüssigmistbehandlung, Aufgabe von überwiegend synthetischer Harnstofflösung mit einem Anteil von einem Viertel Natururin in Kombination mit optimierten Umgebungstemperaturen und einer Abtrocknung zu entwickeln, bei dem nach dem Einbau in den Windtunnel für den jeweiligen Versuch gesichert eine messbare Ammoniakfreisetzung erwartet werden konnte. In den Voruntersuchungen hatte sich gezeigt, dass die Vorkonditionierung mit frischem vom Stallboden entnommenen Exkrement im Gegensatz zu gelagertem Flüssigmist nicht zu einer entsprechenden Harnstoffspaltung und damit Ammoniakfreisetzung führte.

Eine Beeinflussung des Messergebnisses im eigentlichen Versuchsdurchlauf konnte durch die Vorbehandlung der Versuchsbodenbeläge nicht ausgeschlossen werden. Folgende **mögliche Fehlerquellen** wurden bei der **Vorkonditionierung** beobachtet:

1. Harnstoffrückstände auf der emittierenden Oberfläche aus der Vorkonditionierung zum Zeitpunkt der Versuchsdurchführung konnten vorhanden sein;

2. Durch die generell sehr heterogene Zusammensetzung des Flüssigmistes und des Flüssigmistbelages (Variabilität der Schichtdicke) konnte ein Harnstoffnachlieferungspotential vorhanden sein;
3. Nach einem Messintervall von vier Stunden waren etwa 40 % bis 100 % des zugeführten Stickstoffes in Form von synthetischer Harnstofflösung als Ammoniak abgeführt worden. So wurde gegebenenfalls noch nicht umgesetzter Harnstoff in weitere Messintervalle verschleppt (Tab. 44).

Damit war insgesamt auch für weiterführende Untersuchungen im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem ein standardisiertes Vorkonditionierungsverfahren entwickelt worden. Optimierungsmöglichkeiten werden hinsichtlich der Substratstandardisierung und Substratanalyse als sinnvoll erachtet, damit weitere Informationen über die Zusammensetzung des Flüssigmistbelages vor und nach einem Versuchsdurchlauf erfasst werden.

Die hohen Lufttemperaturen bei den **Hauptversuchen im Windkanalmesssystem** von 25 °C bis 30 °C wurden deshalb gewählt, um einerseits optimale Randbedingungen für die Harnstoffspaltung und damit auch eine hohe Ammoniakfreisetzung einzurichten (Simulation von Sommertemperaturen) und andererseits damit ungünstige Randbedingungen für den Ureaseinhibitor zu schaffen. Schichtdicken mit Flüssigmist von einem Millimeter, zwei Millimeter und sechs Millimeter sollten Oberflächenbedingungen wie auf dem befestigten Stallboden darstellen. Der Versuchsablauf im Windkanalmesssystem mit den Ammoniakfreisetzungintervallen war Ergebnis von intensiven Vorversuchen. Mit einer Intervalldauer von vier Stunden beziehungsweise neun Stunden konnten vier Intervalle je Versuchstag hintereinander durchlaufen werden und somit ein Versuchstag aus arbeitswirtschaftlichen Gesichtspunkten voll ausgenutzt. Da die Harnstofflösung und der Ureaseinhibitor von Hand aufgegeben werden musste, war kontinuierlich die Anwesenheit von Laborpersonal notwendig. Hier würde eine Automatisierung zum einen zu einer deutlichen Arbeitsentlastung führen und zum anderen könnte darüber die Anzahl der Messintervalle je Messtag erhöht werden. Des Weiteren erreichte die Ammoniakfreisetzung bereits nach etwa zwei Stunden, wie in der Literatur zu finden (vgl. Kap. 2.1.1), die höchste Ammoniakkonzentration. Somit war die Harnstoffhydrolyse nach vier Stunden fast vollständig durchlaufen und damit die wichtigsten Aspekte zur Messung der Inhibitorwirkung mit Blick auf das Projektziel berücksichtigt.

Zur Messung der Ureaseaktivität und Wirkung der Ureaseinhibitoren im Labor und in der Praxis wurde die **Standardmessmethode nach Braam und Swierstra (1999)** nach dem Funktionsprinzip der statischen Kammer zusätzlich zur kontinuierlichen Ammoniakmessung im Windkanal und ausschließlich auf dem Stallboden in der Praxis eingesetzt. Dabei wird das, über einen Zeitraum von 30 Minuten, gebildete Ammonium in einer definierten Menge Harnstofflösung gemessen (Simulation des Urinierens des Tieres auf den Stallboden), dass indirekt als Maßstab für die so genannte Ureaseaktivität dient (vgl. Kap. 3.2). Die Anwendung der Standardmessmethode

zur Messung der Ureaseaktivität auf emittierenden beziehungsweise mit Exkrement verschmutzten Oberflächen war dazu geeignet, sowohl im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem als auch im Praxisstall die Ammoniumbildung als Zwischenprodukt der Harnstoffhydrolyse in der wässrigen Lösung und Vorstufe zum Ammoniak zu quantifizieren und damit auch die Wirkung eines Ureaseinhibitors zu messen. Die hohe Variabilität der Ureaseaktivitäten auf den emittierenden Oberflächen bei den Versuchsarbeiten und bei der Laboranalyse gab einen Hinweis auf die Ubiquität der Urease und Dynamik dieses biologischen Systems. Die Kontrolluntersuchungen durch das Labor der Universität in Wageningen (Abb. A 2) und die kontinuierlich durchgeführten Kontroll- und Aufstockungsanalysen (Tab. 22; Abb. A 3) im institutseigenen Labor sicherten ein hohes Maß der Genauigkeit der Untersuchungen.

Die Anwendung der Standardmessmethode nach dem Funktionsprinzip der statischen Kammer parallel im Windkanal und deren mögliche Beeinflussung auf die kontinuierlich gemessene NH_3 -Freisetzung, konnte nur qualitativ beurteilt und abgeschätzt werden. Folgende **mögliche Einflüsse** wurden bei Anwendung der **Standardmessmethode** beobachtet:

1. Die statische Kammer konnte gegenüber der emittierenden Oberfläche über den Zeitraum von 30 Minuten nicht abgedichtet werden (besonders bei krustiger Oberflächenbeschaffenheit im trockenen Zustand der vorkonditionierten Versuchsbodenoberfläche). Als Folge dessen lief die Harnstofflösung unter den Gummidichtungsringen auf die Versuchsbodenoberfläche aus und erhöhte dadurch die absolute Harnstoffmenge auf der Versuchsbodenoberfläche zusätzlich zur definierten Menge Harnstofflösung, die zum Einleiten eines NH_3 -Freisetzungsintervalls appliziert wurde;
2. Nach Messung der Ureaseaktivität (nach 30 Minuten), wurde die in der Statischen Kammer verbliebene Harnstofflösung (Gemisch aus Exkrement und Harnstofflösung) mit einem Schwamm aufgesaugt. Damit blieb auch eine minimale Menge Harnstofflösung auf der Oberfläche zurück. Des Weiteren wurde auch Urease von der emittierenden Oberfläche entfernt.

Folgende **maximale Fehlerbeurteilung** (Tab. 44) wurde für die Ausführungen in Punkt drei (Vorkonditionierung) sowie eins und zwei (Standardmessmethode) vorgenommen.

Tab. 44: Qualitative Fehlerbeurteilung des Einflusses der parallel durchgeführten Ureaseaktivitätsbestimmung mittels Standardmessmethode auf das Messergebnis im Windkanal

<u>Verschleppung des nicht hydrolysierten Harnstoffes</u>	
Möglicher Effekt	< 100% des zugeführten Stickstoffes wurden in vier Stunden über NH ₃ abgeführt, Restmenge Stickstoff verteilte sich auf weitere Messintervalle
Folge	Die Restmenge reicherte die weiteren Messintervalle mit zusätzlichem N an
Beurteilung	Die Berechnung der UI-Wirkung (Kap. 4.1.6) durch Bilanzierung beinhielt diesen Effekt nicht. Deshalb unterlag das berechnete NH ₃ -Minderungsergebnis einer Unterschätzung
<u>Maximales Auslaufen der Statischen Kammern</u>	
Möglicher Effekt	Die Statische Kammer lief während der Messzeit aus (Probe T ₀ (5 ml) wurde zu Versuchsbeginn noch gezogen) 4 Statische Kammern (à = 55 ml HSL) 2 Statische Kammern (à = 55 ml Wasser)
Folge	4 • 50 ml = 200 ml (10 g l ⁻¹) oder mit 2 • 50 ml H ₂ O = 100 ml (H ₂ O) Zur definierten HSL Aufgabemenge (100 ml mit 20 g l ⁻¹) kam noch einmal dieselbe Menge HSL (200 ml mit 10 g l ⁻¹) oder mit H ₂ O (300 ml mit 6,7 g l ⁻¹) hinzu
Beurteilung	Eine Verdopplung der Aufgabekonzentration führte auch zu einer etwa zweifachen NH ₃ -Freisetzung (Kap. 4.1.2). Die Berechnung der UI-Wirkung (Kap. 4.1.6) durch Bilanzierung beinhielt diesen Effekt nicht. Deshalb unterlag das berechnete NH ₃ -Minderungsergebnis einer Unterschätzung. Während der UA-Messung war der Windkanal geöffnet und der Ventilator in Betrieb. Mögliches gebildetes Ammoniak wurde in der Zwischenzeit abgeführt
<u>Maximales Absaugen von Substrat (Urease)</u>	
Möglicher Effekt	Nach der UA-Messung wurde die verbliebene HSL mit einem Schwamm aus der Statischen Kammer gesaugt; dabei wurde auch Urease (Substrat) mit entfernt. Bei vollständigem Absaugen von Urease bei Entleerung an den Messpunkten, das heißt des kompletten Belages an der Messstelle würde dies bedeuten:
Folge	6 Statische Kammern (abgedeckte Fläche = 244,2 cm ² = 9,4 %) der Gesamtfläche von 2.600 cm ²) Die UI-Wirkung wäre nicht auf 2.600 cm ² erzielt worden, sondern nur auf 2.355,6 cm ²
Beurteilung	Die Berechnung der UI-Wirkung (Kap. 4.1.6) durch Bilanzierung würde die UI-Wirkung um ca. 9,4 % besser bewerten als sie tatsächlich war

UA $\hat{=}$ Ureaseaktivität

UI $\hat{=}$ Ureaseinhibitor

Die eventuelle Stickstoffverschleppung konnte im Windkanal nicht quantifiziert werden. Durch den offenen Windkanal und den laufenden Ventilator während der Ureaseaktivitätsmessung zwischen den Intervallen Nr. 4 und Nr. 5 über einen Zeitraum von einer Stunde, wurden keine wesentlichen Abweichungen erkennbar. Bei maximalem beziehungsweise teilweise maximalem Auslaufen der statischen Kammern wurden die ausgelaufenen Proben der Ureaseaktivitätsmessung generell verworfen und waren

nicht bei der Ergebnisauswertung enthalten. Beim Absaugen der verbliebenen Menge Harnstofflösung in der statischen Kammer nach der Ureaseaktivitätsmessung wurde darauf geachtet, dass möglichst keine oder nur minimale Mengen Substrat mit abgeführt worden sind. Damit wurde der mögliche Entzug von Urease als gering beeinflussend eingestuft.

Die Standardmessmethode war im Vergleich zu Stoffbilanz- und Tracergasmessmethoden, mobil und praktikabel einsetz- und handhabbar und mit relativ geringem Messaufwand durchzuführen (Tab. 45). Des Weiteren konnte der normale Stallbetrieb im Liegeboxenlaufstall weitgehend ungestört fortgesetzt werden.

Die Mobilität der statischen Kammer und die Möglichkeit der Messung direkt auf der emittierenden Oberfläche an wechselnden Orten, dort wo die eigentliche Harnstoffhydrolyse „am Ort des Geschehens“ stattfindet, wird als positiv bewertet. Des Weiteren muss der relativ einfach handhabbare Messaufwand, deren Unabhängigkeit vom Lüftungsverfahren und die wirklich notwendige Messgenauigkeit des Versuchsergebnisses mit berücksichtigt werden.

Tab. 45: Bewertung der Standardmessmethode zur Messung von Ureaseaktivität auf Basis der Forschungsarbeiten

Vorteil	Nachteil
<ul style="list-style-type: none"> • Unabhängigkeit vom Lüftungsverfahren und Volumenstrom (freie Lüftungssysteme) • Einfache Handhabung • Mobil und flexibel auf einer weitgehend ebenen und befestigten Oberfläche in unterschiedlichen Stallbereichen einsetzbar • Relativ einfache Laboranalyse mittels Küvettentest 	<ul style="list-style-type: none"> • Abdichtung der Statischen Kammer gegenüber der emittierenden Oberfläche sollte optimiert werden • Einheitliche Oberflächenbonitur notwendig (Oberflächenfeuchte und Schichtdicke des Exkrementbelages)

Grenzen für die Anwendung der Standardmessmethode werden bezüglich der Beschaffenheit der emittierenden Oberfläche gesehen. Auf unebenen und wasserdurchlässigen Böden kann die Methode gegebenenfalls nicht eingesetzt werden. Ein Einsatz unter tretmistähnlichen Bedingungen (VAREL et al. 1999) kann zur Anreicherung der statischen Kammer mit Substrat führen. Hier wären weitere Untersuchungen zur Einsetzbarkeit und Optimierungen sinnvoll. Des Weiteren könnten weiterführende Untersuchungen im Labor und in der Praxis genaueren Aufschluss über den Zusammenhang von Ureaseaktivität (NH_4^+ -Bildung) und Ammoniakfreisetzung beziehungsweise Ammoniakemission geben.

5.2 Bewertung der Laborergebnisse

In den **Laboruntersuchungen** wurde die Wirkung von Ureaseinhibitoren bei unterschiedlichen Versuchseinstellungen untersucht (Tab. A 25). Dabei wurde die kontinuierlich gemessene Ammoniakemission im Durchschnitt aller vorgestellten Versuchseinstellungen um 44 % und die diskontinuierlich gemessene Ureaseaktivität um 76 % gemindert. Die Ureaseaktivität und deren Minderung wiesen eine hohe Variabilität auf. Im Streudiagramm (Abb. A 15) zeigte sich in der Gesamtübersicht aller Versuche zwischen kontinuierlich gemessener Ammoniakemission und der diskontinuierlich gemessenen Ureaseaktivität (NH_4^+ -Bildung) nur ein geringer Zusammenhang ($R^2 = 0,06$ ohne Inhibitor und $R^2 = 0,28$ mit Inhibitor). Es ließ sich in allen Versuchen eine deutliche Wirkung des Ureaseinhibitors sowohl durch eine Minderung der Ammoniakemission und als auch der Ureaseaktivität feststellen, die dort wo ein Signifikanztest (T-Test für abhängige Stichproben) angewendet werden konnte, sowohl bei der Minderung der Ammoniakemission als auch der Ureaseaktivität signifikant ($p < 0,05$) war. Es zeigte sich in den Laborversuchen (vgl. Kap. 4.2), dass der Ureaseinhibitor auch bei sommerlichen Temperaturen (25 °C bis 30 °C) sowohl die Ammoniakemission als auch die Ureaseaktivität deutlich reduzierte. Überraschend war bei den Schichtdickenversuchen (vgl. Abb. 26), dass die Ammoniakemission bei Schichtdicken von einem Millimeter (sauber abgekratzter Gummiboden) trotz der geringen Substratauflage im Vergleich zur Ammoniakemission bei größeren Schichtdicken, genauso hoch war. Hingegen wurde eine deutlich geringere Ureaseaktivität von etwa $600\text{ mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2}\text{ h}^{-1}$ gemessen. Bei diesem Aspekt korrespondierten die beiden Messmethoden nicht eindeutig. Die höchste Inhibitorwirkung wurde bei sauberen Oberflächen in Kombination mit einem gleichmäßigen Inhibitorbedeckungsgrad von 100 % erzielt und wurde auf ein optimales Verhältnis von Substratauflage und Inhibitormenge zurückgeführt. Die erneute Inhibitoraufgabe nach acht Stunden (Erhöhung der Aufgabefrequenz) konnte bei abgestuften Temperaturen und Schichtdicken einen Wiederanstieg der Harnstoffspaltung und damit der Ammoniakemission unterbinden.

Der Inhibitor Typ D zeigte im Vergleich zum Inhibitor Typ E eine länger anhaltende Wirkung. Materialspezifische Unterschiede bei Belägen aus Gummi und Beton hinsichtlich der Ammoniakfreisetzung und der Wirkung des Ureaseinhibitors konnten während der Versuchsreihen im Labor nicht eindeutig festgestellt werden. Auch bei mit Schweineflüssigmist verschmutzten Oberflächen wurde eine Minderung der Ammoniakfreisetzung und Ureaseaktivität erzielt, jedoch bei höheren Inhibitoraufwandmengen.

Über die gesamten Versuchsreihen mit Inhibitoraufgabe lagen sowohl Ureaseaktivität als auch Ammoniakemission im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem nach Inhibitoraufgabe auf einem signifikant geringeren Niveau (Abb. 49).

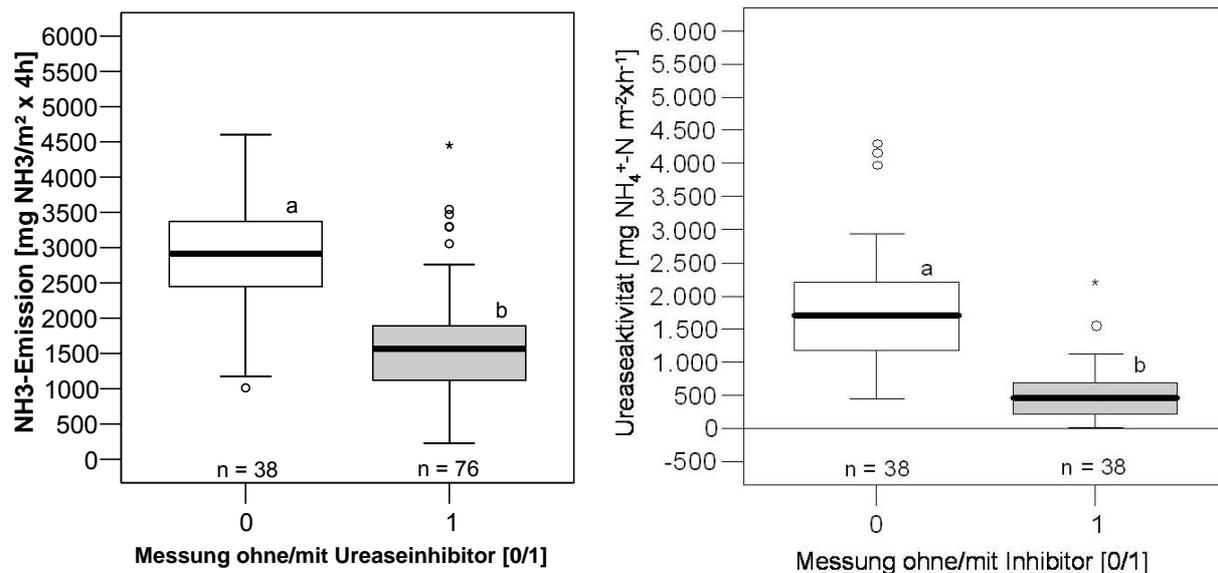


Abb. 49: Alle Versuche im WiWaSys zusammengefasst, kontinuierlich gemessene Ammoniakemission [$\text{mg NH}_3 \text{m}^{-2} 4\text{h}^{-1}$] (links) und diskontinuierlich gemessene Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+ \text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] (rechts) vor und nach Inhibitoraufgabe; (vgl. Tab. A 26)

Dabei wurde die Ureaseaktivität von rund 1842 auf ein Niveau von 532 $\text{mg NH}_4^+ \text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (- 71 %) und die Ammoniakemissionen von rund 2882 auf ein Niveau von 1591 $\text{mg NH}_3 \text{m}^{-2} 4\text{h}^{-1}$ (- 44 %) gemindert (vgl. Tab. A 26).

Der Oberflächen-pH-Wert fiel bei den Versuchen mit Rinderflüssigmist sowohl ohne als auch mit Inhibitor von einem höheren alkalischen Niveau von etwa pH neun bis zehn zum Versuchsende ab auf pH-Werte zwischen pH 8,5 und pH 9,5. Dieser Abfall würde von den Ausführungen von MONTENY (2000) abweichen. Genau entgegengesetzt verhielt sich der Oberflächen-pH-Wert bei mit Schweineflüssigmist verschmutzten Oberflächen. Hierbei stiegen die pH-Werte ausgehend von etwa pH 7,5 bis pH 8 bis zum Versuchsende auf pH-Werte von pH 8,5 und pH 9 und decken sich damit mit den Ergebnissen von MONTENY (2000) und AARNINK und ELZING (1997) (vgl. Kap. 2.1.1). Vor dem Hintergrund der Ureaseinhibitoranwendung und seines möglichen Einflusses auf das Substrat bleibt aber wichtig festzuhalten, dass die Anwesenheit des Inhibitors selbst nicht zu einem pH-Wert Abfall auf dem Rinderflüssigmistbelag führte, denn der Abfall setzte schon im Vorfeld der Applikation ein.

Bei Vergleich (Rückrechnung) des **theoretischen Harnstoffspaltungspotentials im Modell** (Tab. 10) mit der tatsächlich im Windkanal erzielten Harnstoffspaltung und damit der Ammoniakfreisetzung (Tab. A 62) ergaben sich in den Laborversuchen (WiWaSys) für die aufgegebene Menge Flüssigmist und der darin enthaltenden Mikroflora eher unterdurchschnittliche Mengen der theoretischen Annahmen von Ureasemenge und Anzahl ureolytischer Bakterien. Während bei mittleren Annahmen (0,005 ng Ureasemenge; 50 Mio. ureolytische Bakterien) im Modell bei 64 g TM (32 g TM) (entspricht etwa der Substratmenge auf dem Versuchsbodenbelag im WiWaSys) eine Ammoniakfreisetzung von 32,5 $\text{g NH}_3 \text{h}^{-1}$ (16,2 $\text{g NH}_3 \text{h}^{-1}$) theoretisch

realisierbar gewesen wäre, wurden in den Vorversuchen lediglich (Tab. A 62) bis $0,3 \text{ g NH}_3 \text{ h}^{-1}$ ($0,6 \text{ g NH}_3 \text{ h}^{-1}$) auf dem Versuchsbodenbelag freigesetzt. Das bedeutet, dass im WiWaSys etwa 100-fach (27-fach) geringere Ammoniakfreisetzungsbedingungen bezüglich der theoretischen Mikroflorazusammensetzung vorlagen. Tabelle 10 spiegelt aber auch die Schwankungsbreite der möglichen Annahmen wider. Für den Inhibitoreinsatz würde dies bedeuten, dass bei einer aktiveren Mikroflora auch ein höherer Inhibitoraufwand notwendig werden könnte um den gleichen Minderungseffekt auf einem dünnen Exkrementbelag zu erzielen.

5.3 Bewertung der Praxisergebnisse

Während der **Praxismessungen im Liegeboxenlaufstall** zeigte sich in allen Untersuchungsbereichen eine Minderung der stark variierenden Ureaseaktivität durch den applizierten Ureaseinhibitor. Dabei wurde der Ureaseinhibitor im Warteraum, im Fressbereich und im Bereich der Schieberentmischung in ausgewählten Versuchsfeldern appliziert. Die Applikation des Inhibitors in kleinen Versuchsfeldern (vgl. Kap. 3.3.1) erwies sich als vorteilhaft, da zunächst nur wenig Ureaseinhibitor angewendet wurde und somit unterschiedliche Konzentration und Aufgabefrequenzen flexibler angesetzt werden konnten. Das der normale Stallbetrieb (Tierverkehr und Stallpersonal) nach den Messungen wieder bis zum nächsten Messtag normal weitergeführt werden konnte, wird als positiv bewertet. Dieser Versuchsaufbau beinhielt gewollte Beeinflussungen der Messergebnisse (Tierverkehr, Fütterung, Stallpersonal, tagesverlaufsbedingte und jahreszeitlich bedingte Stallklimaschwankungen), die nur eingeschränkt oder nur mit großem Aufwand zu eliminieren gewesen wären beziehungsweise dann wiederum deren Praxistauglichkeit hinterfragbar gewesen wäre. Nur so konnte ein größtmöglicher Praxisbezug zur Realisierung der Prinziplösung zur Applikation für die Praxis hergestellt werden. In dieser Konstellation zeigte der Inhibitor auch bei ungünstigen aber praxistypischen Verhältnissen seine Minderungswirkung auf die Harnstoffspaltung beziehungsweise Ureaseaktivität. In nächsten Schritten weiterer Forschungsvorhaben sollte hier angesetzt und die Applikation von Ureaseinhibitor im Großmaßstab durchgeführt werden (vgl. Kap. 6.2).

Die Versuchsfelder im Praxisstall wurden in vier Feldkategorien eingeteilt. Nullvarianten Referenzfelder (Nr. 0) und Nullvarianten Inhibitorfelder (Nr. 1) waren dabei die Felder zu Versuchsbeginn, in denen die Ureaseaktivität vor der Inhibitoraufgabe gemessen wurde. In diesen konnte folglich keine Beeinflussung durch den Inhibitor vorgelegen haben. Nach Aufgabe von Inhibitor wurden die Felder Referenzfelder (Nr. 2) und Inhibitorfelder (Nr. 3) benannt. Die deutlich reduzierte Ureaseaktivität in den Inhibitorfeldern wurde dabei zur Berechnung der Inhibitorwirkung herangezogen (Kap. 3.3.3). Die Ureaseaktivität in den Referenzfeldern wurde in den Versuchen kontinuierlich weiter gemessen, weil darüber ersichtlich wurde, dass der Inhibitor wirkte und zum Teil auch in die Referenzfelder verschleppt wurde und dort die Ureaseaktivität reduzierte.

Die Ureaseaktivität ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor verhielt sich dabei temperaturabhängig und wurde sowohl bei hohen Temperaturen (20 °C bis 30 °C) als auch bei niedrigen Temperaturen (0 °C bis 10 °C) über den gesamten Versuchszeitraum signifikant gemindert (U-Test) (Kap. 4.3.1). Die Temperaturabhängigkeit der inhibierten Urease zeigte (Abb. A 22), dass der Inhibitor die Ureaseaktivität auch im Stall nicht vollständig unterdrückt hatte. Dies war ein wichtiger Gesichtspunkt vor dem Hintergrund der zu wählenden Aufwandmenge und um in Bereiche zu gelangen, in denen sich Grenz-Wirkungseffekte zeigten.

Der Ureaseinhibitor Typ D zeigte im Vergleich zum Typ E auch im Stall tendenziell eine bessere Wirkung analog zu den Laborversuchen. Oberflächenfeuchte und Oberflächenverschmutzung beeinflussten die Ureaseaktivität und damit die Wirkung des Ureaseinhibitors wie bei Laborversuchen im Windkanal. Es zeigte sich aber auch, dass selbst bei den unterschiedlichsten Oberflächenbedingungen in den Funktionsbereichen Fressbereich, Schieberentmistung und Warteraum, die Ureaseaktivität in den mit Inhibitor beaufschlagten Feldern deutlich gemindert wurde. Anzumerken sei hier, dass die bonitierten Schichtdicken eher gering waren. Ob die Inhibitormenge von 2,5 mg m⁻² auch für extrem verschmutzte Oberflächen (tendenziell in Richtung Tretmistaufgedicken wie bei VAREL et al. 1999 ausgeführt) ausreicht, müsste in weiterführenden Untersuchungen erfasst werden. Ein unklares Wirkverhalten des Ureaseinhibitors im Vergleich zu MISSELBROOK et al. (2004) konnte nicht beobachtet werden. Gründe hierfür könnten darin liegen, dass MISSELBROOK et al. (2004) die Ammoniakfreisetzung auf Laufhöfen im Freien mit Hilfe von kleinen dynamischen Kammern ermittelten und hierbei eventuell Abtrocknungsprozesse einsetzten oder aber auch die Aufwandmenge an Inhibitor nicht ausreichte.

Im Vergleich zum Betonboden lag eine geringfügig aber signifikant höhere Ureaseaktivität auf dem Gummiboden, im Gegensatz zu Ergebnissen von SMITS (2007) vor, die auf die höhere Profiltiefe und damit einem etwas höheren Verschmutzungspotential beim Gummiboden zurückgeführt wurde.

Im Liegeboxenlaufstall wurden zwei Applikationsstrategien in der Regel über einen Versuchszeitraum von vier Tagen getestet: Zum einen eine geringe Aufgabefrequenz von Ureaseinhibitor bei hohen Aufgabekonzentrationen (einmal am ersten Versuchstag appliziert) im Vergleich zu einer hohen Aufgabefrequenz bei minimierten Aufgabekonzentrationen (jeweils einmalig am ersten, zweiten und dritten Versuchstag appliziert). Über einen Versuchszeitraum von vier Tagen konnte bei hohen Aufgabefrequenzen und geringen Aufgabekonzentration die Ureaseaktivität auf dem Stallboden gleichmäßig (signifikant) gering gehalten werden, während bei nur einmaliger Inhibitorapplikation spätestens am vierten Versuchstag wieder eine angestiegene Ureaseaktivität gemessen wurde. Bei dreimaliger Inhibitorapplikation wurde die Ureaseaktivität im Mittel über den Versuchszeitraum zwischen 74 % und 88 % gemindert. Es zeigte sich für eine kontinuierlich anhaltende Minderung der Ureaseaktivität, das es wichtiger war, den Inhibitor täglich zu applizieren im Vergleich zur eigentlichen Aufgabemenge. Ein Einfluss der Inhibitorapplikation auf den Oberflächen-

pH-Wert konnte nicht festgestellt werden. Die Oberflächen-pH-Werte von mit Inhibitor behandelten Versuchsfeldern unterschieden sich nicht signifikant von unbehandelten Versuchsfeldern (Abb. A 22). Insgesamt wurde die Ureaseaktivität in den Versuchsfeldern über den gesamten Versuchszeitraum von rund 1476 auf ein Niveau von $466 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (- 68 %) signifikant gemindert (Abb. 50).

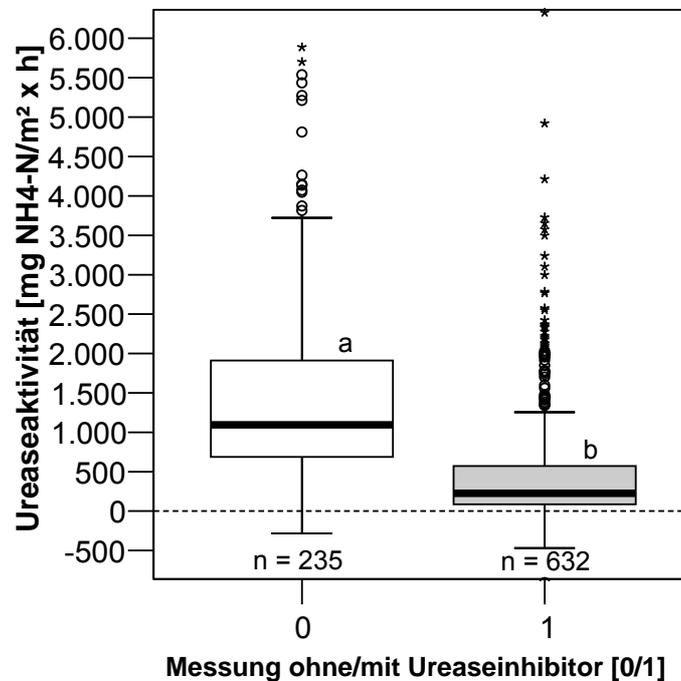


Abb. 50: Alle Versuche im Rinderstall zusammengefasst, diskontinuierlich gemessene Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+ \text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] vor und nach Inhibitoraufgabe; (Nullvarianten Referenzfelder, Nullvarianten Inhibitorfelder, Inhibitorfelder)

Die vorliegenden Ergebnisse lassen einen Vergleich zu Ergebnissen der bisherigen Literatur (vgl. Tab. 12) einerseits nur bedingt zu. Dies liegt darin begründet, dass jeweils spezifische Versuchsbedingungen vorherrschten die nicht miteinander vergleichbar sind oder der Inhibitoreinsatz zum Teil nur ein Randaspekt in der jeweiligen Versuchsfragestellung darstellte. Andererseits zeigten sich bei fast allen Arbeiten eindeutige Hinweise auf ein hohes Ammoniakminderungspotential durch den Einsatz von Ureaseinhibitoren. Die Minderungspotentiale unterlagen ebenfalls starken Variationen aber auch ebenso im Bereich von etwa 50 % Ammoniakminderung (Tab. 12).

Durch die Applikation von Ureaseinhibitoren auf Stallböden im Liegeboxenlaufstall wird auf Basis der durchgeführten Praxisversuche und der Ergebnisse im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem ein Ammoniakminderungspotential von 40 % bis 50 % im Praxisstall erwartet.

Die Arbeiten im **Schweinemaststall** dienen der Sondierung und Orientierung. Es sollten erste Erfahrungen bezüglich der Versuchsanstellung im Schweinebereich erlangt und erste Sondierungsmessungen durchgeführt werden. Somit konnten über

die Höhe und Variabilität der Ureaseaktivität auf Böden im Schweinestall und den Einsatz von Ureaseinhibitoren erste Erkenntnisse gewonnen werden.

Über alle Versuche wurde die Ureaseaktivität im arithmetischen Mittel (Median) von rund 1262 (723) mg $\text{NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ auf ein Niveau von 1109 (496) mg $\text{NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ signifikant gemindert (Abb. 51).

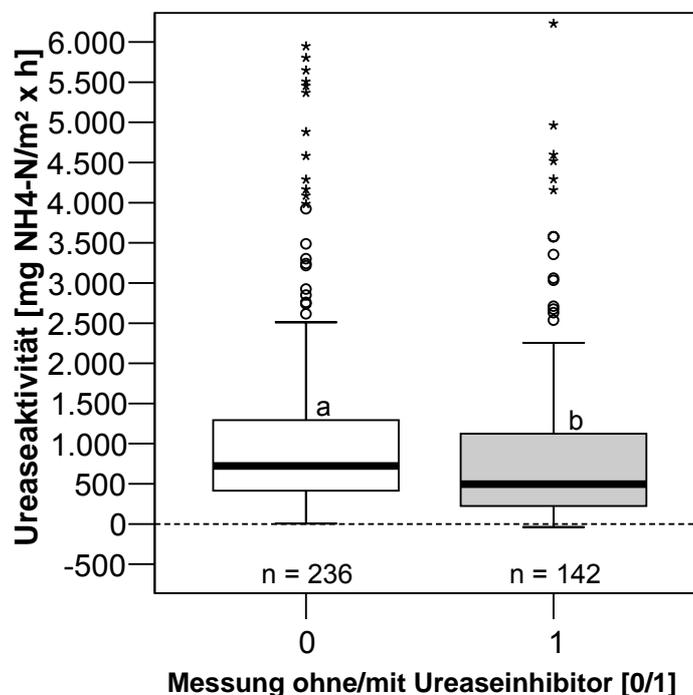


Abb. 51: Alle Versuche im Schweinemaststall zusammengefasst, diskontinuierlich gemessene Ureaseaktivität [mg $\text{NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] vor und nach Inhibitoraufgabe; (Nullvarianten Referenzfelder, Nullvarianten Inhibitorfelder, Inhibitorfelder)

Im Schweinestall wurde ausschließlich der Ureaseinhibitor Typ D auf dem Stallboden aus Beton appliziert. Wie bei den Versuchen im Liegeboxenlaufstall wurde mit der einmaligen Aufgabe und dreimaligen Aufgabe des Inhibitors gearbeitet (vgl. Tab. 40). In der zweiten Versuchsphase kam es trotz weitgehend identischer Randbedingungen (Tiermaterial, Fütterung und Temperaturen) zu nicht erklärbaren Ausreißern bis 28000 mg $\text{NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Höhere Wassermengen zur Applikation des Ureaseinhibitors auf den eher trockenen Bodenflächen schienen sich tendenziell nicht in einer dementsprechend geringeren Ureaseaktivität auszuwirken. Durch die Applikation von Inhibitor Typ D konnte die Ureaseaktivität bei den getesteten Aufgabekonzentrationen und Aufgabefrequenzen dennoch signifikant (U-Test) bis zu 86 % (Tab. A 49 und Tab. A 50) gemindert werden.

Insgesamt wurden auf dem Betonboden in den Buchten im Vergleich zur Rinderhaltung gänzlich andere (zum Teil sehr trockene Oberflächen, fester Kot, dünne Exkremmentschicht) Oberflächenbedingungen beobachtet, die eine Ergebnisinterpretation

erschweren. Die Exkremente waren zum Teil sehr fest verdichtet und auf dem Boden angeklebt. Auch SMITS (2007) beobachtete dies bei seinen Messungen mit der Standardmessmethode im Schweinestall.

Bei ersten Sondierungsmessungen zur Applikation von Ureaseinhibitoren auf Böden im Schweinemaststall konnte eine mindernde Wirkung des Inhibitors auf die Ureaseaktivität wie im Rinderbereich gemessen werden. Daher sollten weitere Arbeiten zur Untersuchung des Ammoniakminderungspotentials und zu verfahrenstechnischen Ansätzen einer praktikablen Applikation durchgeführt werden.

5.4 Bewertung der beispielhaft kalkulierten Applikationsverfahren

Bei der Entwicklung von neuen Verfahren spielten die Kosten für eine mögliche Implementierung in der Praxis, neben nicht monetär bewertbaren Aspekten, eine maßgebliche Rolle (vgl. Kap. 4.4). Es sollten für die Inhibitorapplikation Verfahrenskosten potentialorientiert abgeschätzt werden. Dabei setzten sich die Kosten aus drei Komponenten, den Kosten für die Entmistungstechnik, den Kosten für die Applikationstechnik und den Kosten für den Ureaseinhibitor zusammen. Um eine neue Ammoniakminderungsmaßnahme für eine Implementierung interessant werden zu lassen und eine Vergleichbarkeit zu anderen Minderungsmaßnahmen herzustellen, wurden die Verfahrenskosten in Kosten zur Minderung von einem Kilogramm Ammoniak umgerechnet.

Die unterstellten Verfahrenskosten für **Entmistungs- und Applikationstechnik** wurden von Herstellerangaben und Kalkulationsdaten nach KTBL (2006) abgeleitet. Die **vier Modellpreisvarianten für den Ureaseinhibitor** leiteten sich in den beiden Extremvarianten (LP und USR) von Herstellerangaben für Laborware ANONYMUS (2004) und PARKER et al. (2005) ab. Die teuerste Inhibitorvariante schien dabei eine mögliche Anwendung in der Praxis mit dessen gesamten Inhibitorapplikationsverfahren deutlich zu übersteigen. Bei der günstigsten Variante des Inhibitors ergaben sich hingegen so gut wie gar keine Kosten aufgrund der veranschlagten geringen Inhibitoraufwandmenge pro Jahr und Stall (Abb. 47). Deswegen schien die Annahme von zwei weiteren mittleren Inhibitorpreisvarianten, abgeleitet auf Basis eines Milchleistungsniveaus von $6000 \text{ kg Milch Kuh}^{-1} \text{ a}^{-1}$, im Bereich von $0,50 \text{ Cent kg}^{-1}$ erzeugter Milch (Variante 0,50) oder $0,25 \text{ Cent kg}^{-1}$ erzeugter Milch (Variante 0,25), als realistischere Größen. So wären Mehrkosten von ungefähr einem Cent kg^{-1} erzeugter Milch für Entmistungs-, Applikationstechnik und Ureaseinhibitor durchaus realisierbar mit Abweichungen nach oben und unten (Abb.52).

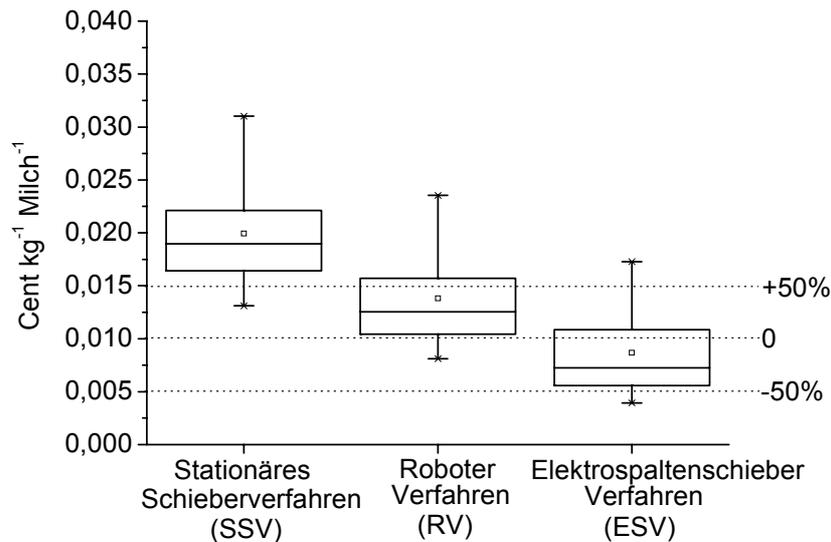


Abb. 52: Geschätzte Verfahrenskosten [Cent kg⁻¹ Milch] von drei Inhibitorapplikationsverfahren (Entmistungs- und Applikationstechnik, Ureaseinhibitor) [vier unterstellte Inhibitor-Modellpreisvarianten, UIP Laborpreis (LP), UIP 0,5 Cent kg⁻¹ Milch (0,50), UIP 0,25 Cent kg⁻¹ Milch (0,25) und US Referenzprodukt (USR)]

Wichtig bei allen Verfahren wäre, dass die Stallbodenoberfläche vor der Applikation des Ureaseinhibitors gereinigt beziehungsweise abgeschoben und eine qualitativ hohe Benetzung des Stallbodens erzielt würde, damit eine optimale Wirkung des Inhibitors einsetzen könne. Bei Betrachtung der Ammoniakminderungskosten war dieser Aspekt von hoher Wichtigkeit, denn wie erwartet setzte mit zunehmendem Minderungspotential eine Kostendegression ein (Abb. 53). Dabei entwickelte sich der Preis für den Inhibitoreinsatz in Richtung vergleichbarer Kosten für andere Minderungsmaßnahmen, wie zum Beispiel dem Rinnenbodensystem (Abb. 48). Damit würde der Inhibitoreinsatz im Vergleich der Alternativen gerade für Laufställe interessant.

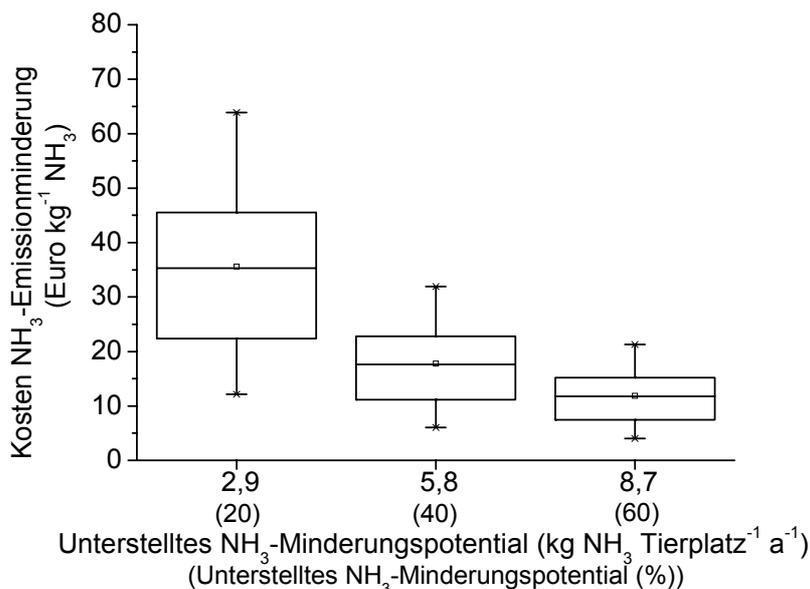


Abb. 53: Geschätzte Ammoniakminderungskosten [Euro kg⁻¹ NH₃] für Ureaseinhibitorapplikationsverfahren (Entmistung- und Applikationstechnik, Ureaseinhibitor) bei unterstellten Minderungsszenarien von 20 %, 40 % und 60 % [vier unterstellte Inhibitor-Modellpreisvarianten, UIP Laborpreis (LP), UIP 0,5 Cent kg⁻¹ Milch (0,50), UIP 0,25 Cent kg⁻¹ Milch (0,25) und US Referenzprodukt (USR)]

Dieser potentialorientierte Berechnungsansatz macht deutlich, dass die Applikation von Ureaseinhibitoren in Kombination mit automatischen Entmistungs- und Applikationsverfahren für einen Cent kg⁻¹ erzeugter Milch realisierbar wäre. Damit liegt zunächst ein Schritt für die Verfahrensbewertung vor, der die Inhibitorapplikation aus Kostengründen nicht von vornherein ausschließt.

Es ist bei dieser Potentialabschätzung zu berücksichtigen, dass die Berechnung auf den Annahmen in Tabelle 42 beruht. Dabei wurde die Berechnung anhand des Liegeboxenlaufstalles für 65 Milchkühe bei einem Tierplatzangebot von fünf Quadratmetern pro Tier (Abb. 13) beispielhaft berechnet. Zugrunde lag die täglich einmalige Inhibitorapplikation von 2,5 mg m⁻² mit einer Wassermenge von 200 ml m⁻². Dabei würden 297 g Inhibitor in Kombination mit zusätzlichen etwa 24 m³ Wasser für den gesamten Kuhstall pro Jahr benötigt. Würde ein mehrmaliger Einsatz des Inhibitors pro Tag notwendig werden, würden sich die variablen Kosten dementsprechend verändern.

Um aber exakte Verfahrensdaten und Abschätzungen vornehmen zu können, müssten, ausgehend von den vorgestellten Planungsbeispielen, Messungen im Praxisstall für einen gesamten Milchviehstall in Form eines ganzheitlichen Ansatzes (MONTENY et al. 2004; AMON und FRÖHLICH 2006) über einen längeren Versuchszeitraum durchgeführt werden.

6 Schlussfolgerungen

6.1 Grundsätzlicher Maßnahmenkatalog zur Inhibitorapplikation

Die Untersuchungen zur Anwendung von Ureaseinhibitoren in der Nutztierhaltung wurden im Labor mit dem Windtunnel-Wasserbad-Messsystem und in der Praxis mit der Standardmessmethode angelegt und durchgeführt. Es kann folgende **Prinzipiö-
sung und Potentialabschätzung zur Applikation von Ureaseinhibitoren in Nutztierställen** abgeleitet werden:

- Bei hohen Temperaturen (25 °C bis 30 °C; optimale NH₃-Freisetzungsbedingungen) und Schichtdicken bis rund 6 mm im **Windtunnel-Wasserbad-Messsystem** blieb die NH₃-Freisetzung bis mindestens acht Stunden nach Inhibitoraufgabe vermindert. Eine zweite Inhibitoraufgabe nach acht Stunden verhinderte den Wiederanstieg der NH₃-Freisetzung. Vor Inhibitoraufgabe sollte die Oberfläche gereinigt beziehungsweise abgeschoben werden, denn bei geringer Oberflächenverschmutzung zeigte der Inhibitor das höchste Wirkpotential. Eine gleichmäßige Aufgabe des Ureaseinhibitors (Bedeckungsgrad von 100 %) ist Grundvoraussetzung für das Ausschöpfen des hohen Wirkungspotentials. Die Ammoniakemission wurde in den vorgestellten Hauptversuchsreihen durch den applizierten Ureaseinhibitor um durchschnittlich 44 % gemindert. Die diskontinuierlich und parallel gemessene Ureaseaktivität wurde dabei um durchschnittlich 76 % reduziert. Dies entspricht einem Minderungsverhältnis von NH₃ Minderung : NH₄⁺-N Minderung = 1 : 1,7.
- Die tägliche Aufgabe von Ureaseinhibitor (hohe Aufgabefrequenz) im **Rinderstall** erbrachte in Kombination mit einer geringen Aufgabekonzentration (2,5 mg m⁻²) eine anhaltend signifikante Minderung der Ureaseaktivität über den Versuchszeitraum. Sowohl bei hohen Temperaturen (20 °C bis 30 °C), mittleren Temperaturen (10 °C bis 20 °C) und geringeren Temperaturen (0 °C bis 10 °C) konnte die Ureaseaktivität insgesamt über den Versuchszeitraum signifikant um 68 % gemindert werden. Bei einem Platzanspruch von 5 m² pro Tier würde ein Inhibitoraufwand von ungefähr 4 g a⁻¹ bis 5 g a⁻¹ erforderlich. Eine Aufgabemenge von 200 ml pro Quadratmeter Inhibitorlösung reichte im Rinderstall aus, um einen Quadratmeter Stallboden mit Inhibitorlösung zu benetzen. Bei einem Platzanspruch von 5 m² pro Tier würde ein zusätzlicher Wasseraufwand von 365 Litern Kuh⁻¹ a⁻¹ erforderlich.
- Auf Basis der erzielten Minderung der Ureaseaktivität im Rinderpraxisstall und der Laborergebnisse wird ein Ammoniakminderungspotential von 40 % bis 50 % in der Praxis erwartet.
- Im **Schweinestall** zeigte sich eine sehr unterschiedliche Oberflächenverschmutzung durch die angelegten Funktionsbereiche der Schweine. Es wurden im Schweinestall partiell die höchsten Ureaseaktivitäten aller durchgeführten Versuche gemessen. Wegen des höheren N-Gehaltes der Exkremente und Temperaturen von rund 20 °C erzielte erst eine höhere Aufgabemenge von dreimalig 4 mg m⁻² und dreimalig 8 mg m⁻² mit 200 ml m⁻² Aufgabemenge signifikante Minderun-

gen. Höhere Wassermengen (400 ml m^{-2}) zur Applikation des Inhibitors führten nicht zu höheren Minderungspotentialen.

- Auf Basis erster Erkenntnisse zur erzielten Minderung der Ureaseaktivität im Schweinemaststall und bei den Laborergebnissen wird das Ammoniakminderungspotential im Schweinestall auf 30 % bis 40 % geschätzt.
- **Kosten für die beispielhaft kalkulierten Applikationsverfahren** (Variable Kosten und Feste Kosten) setzten sich zusammen aus den Kosten für die Entmistungstechnik, der Applikationstechnik und dem Ureaseinhibitor. Je nach Modellverfahren und unterstelltem Inhibitorpreis ergaben sich Produktionskosten auf Basis der Kalkulationsgrundlagen (Kap. 4.4) im Mittel von rund $104 \text{ Euro Kuh}^{-1} \text{ a}^{-1}$ (von etwa $35 \text{ Euro Kuh}^{-1} \text{ a}^{-1}$ bis $186 \text{ Euro Kuh}^{-1} \text{ a}^{-1}$). In Abhängigkeit vom Milchleistungsniveau einer Kuh ergab sich dabei ein Preis im Mittel von $1,4 \text{ Cent kg}^{-1}$ Milch (von $0,4 \text{ Cent kg}^{-1}$ Milch bis $3,1 \text{ Cent kg}^{-1}$ Milch).
- Die berechneten **Kosten für die Minderung von Ammoniak** bei komplettem Verfahren aus Entmistungstechnik, Applikationstechnik und Ureaseinhibitor auf Basis der unterstellten Kalkulationsgrundlagen (Kap. 4.4) lagen im Mittel je nach NH_3 -Minderungspotential (20 %, 40 %, 60 %) bei $22 \text{ Euro kg}^{-1} \text{ NH}_3$ (von $4 \text{ Euro kg}^{-1} \text{ NH}_3$ bis $64 \text{ Euro kg}^{-1} \text{ NH}_3$). Auf die Applikationstechnik und den Ureaseinhibitor entfielen dabei im Mittel rund $12 \text{ Euro kg}^{-1} \text{ NH}_3$ (von 2 bis $39 \text{ Euro kg}^{-1} \text{ NH}_3$).
- Bei Übertragung des im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem durch den Ureaseinhibitoreinsatz gemessenen Minderungspotentials für Ammoniak auf die **bisherigen Emissionsfaktoren für Ammoniak**, würden sich diese um etwa 44 % bis 50 % reduzieren (Tab. 46).

Tab. 46: Veränderung aktueller Emissionsfaktoren der Rinderhaltung auf Basis der Messergebnisse im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem (verändert nach UBA 2001; KTBL 2005)

<u>NH₃-Emission Windkanal</u>				<u>NH₃-Emissionsfaktoren Praxis und mögliche Veränderung</u>				
		<u>gemessen</u> <u>auf Versuchsboden</u> <u>0,26m²</u>	<u>hochgerechnet</u> <u>auf Tierplatz</u> <u>Anspruch^{1,2)}</u>	<u>Emissions</u> <u>Niveau</u>	<u>Anbindehaltung</u>		<u>Liegeboxenlaufstall</u>	
		<u>Mittelwert (Min-Max)</u>	<u>Mittelwert (Min-Max)</u>		<u>Literatur</u>	<u>hochgerechnet</u>	<u>Literatur</u>	<u>hochgerechnet</u>
<u>NH₃-Freisetzung</u>	<u>Intervall [Nr.]</u>	<u>[n]</u>	<u>[g NH₃ 0,26m² h⁻¹]</u>	<u>[g NH₃ 5m² h⁻¹]</u>	<u>[g NH₃ TP⁻¹ h⁻¹]³⁾</u>	<u>[kg NH₃ TP⁻¹ a⁻¹]</u>	<u>[g NH₃ TP⁻¹ h⁻¹]³⁾</u>	<u>[kg NH₃ TP⁻¹ a⁻¹]</u>
4 [ohne UI]	26	0,16 (0,07 - 0,25)	3,2 (1,3 - 4,9)	100	0,55 (0,42 - 0,69) ³⁾	4,82	1,66 (1,25 - 2,08) ³⁾	14,54
5 [0-4h; mit UI]	26	0,09 (0,03 - 0,18)	1,8 (0,5 - 3,4)	56	0,31	2,70	0,93	8,14
6 [4-8h; mit UI]	26	0,08 (0,01 - 0,18)	1,5 (0,3 - 3,5)	50	0,28	2,41	0,83	7,27

¹⁾ 1GV = 500kg Tierlebensmasse

¹⁾ 1 GV = 1,2 Kühe und Rinder > 2 Jahre

²⁾ 5m² je Milchkuh, bei Beantragung der Agrarförderung von umwelt- und tiergerechten Haltungsverfahren

^{1,2)} (verändert nach KTBL 2005)

³⁾ 1 Tierplatz (TP) = 1 Milchkuh = 1,2 GV (verändert nach UBA 2001)

- Für den angesetzten **partiellen Emissionsfaktor** für Liegeboxenlaufställe zur Berechnung des nationalen Emissionsinventars nach dem Stoffflussverfahren würde dies eine Veränderung von $0,236 \text{ kg kg}^{-1} \text{ TAN}$ (DÄMMGEN 2007a) um etwa 44 % bis 50 % auf $0,132 \text{ kg kg}^{-1} \text{ TAN}$ beziehungsweise $0,118 \text{ kg kg}^{-1} \text{ TAN}$ bedeuten.

6.2 Weiterführende Untersuchungen und Forschungsbedarf

In weiteren Arbeiten sollten die noch offenen Fragen untersucht werden:

- Im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem sollte eine automatische elektropneumatisch gesteuerte Applikationseinrichtung für Harnstofflösung und Ureaseinhibitor entwickelt und installiert werden, um weitere Applikationsstrategien zu untersuchen, um längere Versuchszyklen flexibler durchlaufen zu können und damit die Versuchswiederholungen zu erhöhen;
- Simulation von Langzeiteffekten im Wechselspiel von Harnstoffaufnahme und Hemmung der Harnstoffhydrolyse durch den Inhibitor und dem damit verbundenen Einfluss auf die Stickstoffbilanz;
- Weitere Grundlagenuntersuchungen mit Messaufbau A (Abb. 9) mit perforiertem Boden und Flüssigmistkanal, zur Simulation der Ammoniakfreisetzung und Wechselwirkung beziehungsweise Luftaustausch zwischen Flüssigmistkanal, Spaltenboden und emittierender Oberfläche;
- Auswirkung der Inhibitorenapplikation bei perforiertem Boden auf die Ammoniakfreisetzung und den Flüssigmist unterhalb der emittierenden Oberfläche;
- Grundlagenuntersuchungen zur temperaturabhängigen Ureaseaktivität von frischen und alten tierartabhängigen Exkrementen;
- Bei Anwendung der Standardmessmethode weitere Optimierung der Abdichtung gegenüber der Messfläche und Fokus auf eine standardisierte Bonitur von Oberflächenfeuchte und Exkrementauflage;
- Weitere Untersuchung des Zusammenhangs von Ammoniakfreisetzung und Ureaseaktivität;
- Im Rinderstall in der Praxis sollte die Applikation des Ureaseinhibitors auf dem gesamten Stallboden (Großmaßstab) sowohl mit parallel begleitenden Ureaseaktivitätsmessungen als auch dem Aufbau eines Windtunnelmesssystems zur kontinuierlichen Ammoniakmessung auf dem mit Inhibitor beaufschlagten Stallboden oder Ammoniakmessung über Tracergasmessmethoden durchgeführt werden;
- Aufbau eines automatischen Applikationssystems für den Praxisbetrieb auf Basis der vorgestellten Applikationsverfahren (Kap. 4.4);

- Erstellung einer umfassenden Stickstoffbilanz (Input/Output-Analyse), über eingehendem Stickstoff über die Fütterung, Stickstoffgehalt der Ausscheidungen, Stickstoffverbleib während der Lagerung im Stall und Außenlager, der Ausbringung und deren Auswirkung auf pflanzenbauliche Systeme;
- Im Schweinestall in der Praxis weiterführende Grundlagenuntersuchungen zur Dosis-Wirkungsbeziehung von Inhibitoren auf dem Stallboden unter besonderer Berücksichtigung der heterogenen Oberflächenbeschaffenheit;
- Insbesondere die Entwicklung von Lösungsansätzen und der technischen Umsetzung zur automatischen Applikation von Ureaseinhibitoren auf dem Stallboden in der Schweinehaltung.

Innerhalb der Verfahrenskette ergeben sich des Weiteren offene Fragen:

- Wie verändert sich zum Beispiel bei Verringerung der Ammoniakemissionen aus dem Stall der Stickstoffgehalt im Flüssigmist. Der höhere Stickstoffgehalt würde dann zu einem höheren Düngewert führen und darüber zusätzliche Leistungen in die Verfahrensbewertung mit einbringen;
- Können die bisherigen alternativen Verfahren im Vergleich zur Inhibitoranwendung überhaupt gleich hohe mittlere NH_3 -Minderungen erzielen, da in der Literatur nur die maximalen Reduktionspotentiale angegeben sind;
- Betriebswirtschaftliche Betrachtung der Inhibitorapplikation anhand der gesamten Verfahrenskette;
- Sind in die Berechnung der gesamten Verfahrenskosten für die Inhibitorapplikation auch die Kosten für das Entmistungssystem mit einzubeziehen beziehungsweise zu welchem Anteil;
- Wer trägt die Kosten der Applikation von Ureaseinhibitoren auf Betriebsebene.

Wirkungsverhalten von Ureaseinhibitoren (Typ D) in anderen Klimazonen unter anderen klimatischen Bedingungen:

- Untersuchung der Dosis-Wirkungsbeziehungen im Freien auf Laufhöfen und Feedlots;
- Entwicklung darauf abgestimmter Messverfahren;
- Berücksichtigung von Verdunstung und Abtrocknung der emittierenden Oberfläche, der Inhibitorwirkung bei intensiven Verschmutzungen auf befestigten und unbefestigten Böden, der Stabilität des Ureaseinhibitors gegenüber der UV-Strahlung bei intensiver Sonneneinstrahlung;
- Wirkung des Ureaseinhibitors bei hoher Staubentwicklung;
- Entwicklung von praxistauglichen Applikationsverfahren.

7 Zusammenfassung

Die momentanen und zukünftig zu erwartenden Entwicklungen der internationalen und nationalen Rahmenbedingungen zur Minderung von klima- und umweltrelevanten Quellen in der Landwirtschaft zeigen sehr deutlich auf, dass ein essentieller Bedarf und hohes öffentliches Interesse an effizienten, finanziell tragbaren und praxistauglichen Maßnahmen zur Reduzierung von Ammoniakemissionen aus Nutztierställen besteht.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung einer Prinziplösung zur Senkung von Ammoniakemissionen aus Nutztierställen mit Hilfe von Ureaseinhibitoren. Durch die Applikation neuartiger Ureaseinhibitoren auf Stallböden sollte über eine geminderte Harnstoffhydrolyse eine maximale Minderung der Ammoniakemission erreicht werden. Es ergaben sich folgende Teilziele: Entwicklung und Aufbau einer Labormessmethode, die Untersuchung der Wirkung von Ureaseinhibitoren auf die Ammoniakfreisetzung im Labor und auf dem Stallboden in einem freibelüfteten Liegeboxenlaufstall sowie zur Sondierung in einem Schweinemaststall. Über die Ableitung eines grundsätzlichen Maßnahmenkataloges und einer Kostenabschätzung von beispielhaften Applikationsverfahren sollte diese Minderungsmaßnahme bewertet werden.

Zur Durchführung von Laboruntersuchungen wurde ein Windtunnel-Wasserbad-Messsystem aufgebaut, in dem stallähnliche Bedingungen eingestellt werden können. Im Rahmen von Voruntersuchungen wurden das Messsystem und die genutzten Messmethoden validiert. Danach konnte ein Versuchsplan zur Messung der Wirkung von Ureaseinhibitoren auf die Ammoniakfreisetzung abgeleitet werden.

Im Labormesssystem zeigten die Versuche bei flachen Ammoniakfreisetzungsquellen von Rinderflüssigmist, eine signifikante Wirkung ($p < 5\%$) des Ureaseinhibitors Typ D in Abhängigkeit von der Lufttemperatur, der Oberflächenverschmutzung, dem Bedeckungsgrad, der Aufgabemenge und der Aufgabehäufigkeit. Sowohl die Ammoniakemission als auch die Ureaseaktivität konnten um etwa 44 % beziehungsweise 76 % gemindert werden. Auch bei mit Schweineflüssigmist verschmutzten Oberflächen wurde eine vergleichbare Minderung der Ammoniakemissionen und Ureaseaktivität erzielt, jedoch bei höheren Inhibitoraufwandmengen.

Während der Praxismessungen im Liegeboxenlaufstall zeigte sich in allen Untersuchungsbereichen eine signifikante ($p < 5\%$) Minderung der zum Teil stark variierenden Ureaseaktivität durch den applizierten Ureaseinhibitor. Dabei wurde der Ureaseinhibitor im Warteraum, im Fressbereich und im Bereich der Schieberentmistung in ausgewählten Versuchsflächen appliziert. Es zeigte sich für eine kontinuierlich anhaltende Minderung der Ureaseaktivität, dass es wichtiger war, den Inhibitor täglich zu applizieren im Vergleich zur eigentlichen Aufgabemenge. Bei einmaliger Inhibitorgabe und hohen Aufgabemengen zu Versuchsbeginn wurde die Ureaseaktivität im Durchschnitt aller Versuche über einen Versuchszeitraum von vier Tagen um 66 % gemindert, wobei ein Wiederanstieg der Ureaseaktivität partiell schon wieder nach dem ersten Versuchstag zu verzeichnen war. Hingegen konnte bei täglich einmaliger

Inhibitoraufgabe am ersten, zweiten und dritten Versuchstag und minimierten Aufwandsmengen die Ureaseaktivität im Durchschnitt aller Versuche über einen Versuchszeitraum von vier Tagen um 88 % gemindert werden. Dabei war die Ureaseaktivität über den gesamten Versuchszeitraum deutlich gemindert. In Kombination zu den im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem erzielten Minderungen, wird ein Ammoniakminderungspotential auf befestigten Stallböden von 40 % bis 50 % erwartet.

Im Schweinemaststall sollten erste Erfahrungen bezüglich der Versuchsanstellung erlangt und erste Sondierungsmessungen durchgeführt werden. Es zeigten sich insgesamt auf dem Betonboden in den Buchten im Vergleich zur Rinderhaltung gänzlich andere (zum Teil sehr trockene Oberflächen, fester angeklebter Kot, dünne Exkremmentschicht) Oberflächenbedingungen, die eine Ergebnisinterpretation erschwerten. Durch die Applikation des Ureaseinhibitors konnte die Ureaseaktivität bei den getesteten Aufgabekonzentrationen und Aufgabefrequenzen dennoch stellenweise signifikant bis zu 86 % gemindert werden. In Kombination zu den im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem erzielten Minderungen, wird auf Basis erster Erkenntnisse das Ammoniakminderungspotential im Schweinestall auf 30 % bis 40 % geschätzt.

Für drei beispielhaft geplante Entmistungs- und Applikationsverfahren wurden Verfahrenskosten einschließlich der Kosten für den Inhibitoreinsatz anhand eines Liegeboxenlaufstalles für 65 Milchkühe potentialorientiert kalkuliert. Auf Basis eines unterstellten Milchleistungsniveaus von 6000 kg Milch Kuh⁻¹ a⁻¹, wäre eine Inhibitorapplikation für etwa einen Cent kg⁻¹ erzeugter Milch realisierbar. Abweichungen bewegten sich dabei in einer Spanne von 0,6 Cent kg⁻¹ erzeugter Milch für die günstigste Variante und 3,1 Cent kg⁻¹ erzeugter Milch für die teuerste Variante. Mit steigender Milchleistung würden die Verfahren über die Kostendegression günstiger.

Die Minderungskosten je gemindertem Kilogramm Ammoniak, wurden für drei Minderungsszenarien von 20 %, 40 % und 60 % auf Basis der Modellverfahren berechnet. Mit zunehmendem Minderungspotential fielen ebenfalls die Minderungskosten. Bei einer mittleren Annahme von 40 % Ammoniakminderung durch die Ureaseinhibitorapplikation auf Stallböden, ergaben sich für die Entmistungstechnik, Applikationstechnik und den Ureaseinhibitor Kosten von etwa 6,07 Euro kg⁻¹ gemindertem Ammoniak bei der günstigsten Variante und etwa 31,90 Euro kg⁻¹ gemindertem Ammoniak bei der teuersten Variante. Kosten alternativer Verfahren lagen ähnlich hoch.

Weiterer Forschungsbedarf besteht bei der technischen Implementierung in den Großmaßstab eines Milchviehstalls, der Untersuchung der Auswirkungen auf die Verfahrenskette sowie weiterführenden Untersuchungen zur Realisierung des Inhibitoreinsatzes im Bereich der Schweinehaltung.

Zusammenfassend lässt sich aufgrund der im Rahmen dieses Forschungsvorhaben durchgeführten Untersuchungen festhalten, dass für alle Teilziele umfangreiche Ergebnisse erarbeitet wurden. Danach stellt die Applikation von Ureaseinhibitoren auf befestigten Stallböden in Rinderlaufställen eine wirkungsvolle Maßnahme zur Minderung von Ammoniakemissionen dar.

8 Summary

Recently the national and international regulatory frameworks have been concerned with decreasing environmentally relevant pollutant sources in agriculture. Current developments emphasize that there is a strong need and a high public interest in finding efficient, affordable and practicable methods to reduce ammonia emissions from livestock buildings.

The objective of this study was to develop a potential solution to reduce ammonia emissions using urease inhibitors. It is assumed that the application of novel urease inhibitors on stable floors will result in a diminished hydrolysis of urea and consequently reduce ammonia emission. The following goals were set for this study:

To develop and set up of a measuring system in the laboratory; to study the effect of urease inhibitors on ammonia volatilization in the laboratory, as well as on stable floors in a ventilated cubicle housing system for dairy cows and in a pig fattening stable and to evaluate application methods with cost estimations and the compilation of a catalogue of measures.

A wind tunnel – water bath – system was set up for the laboratory experiments, which allowed for the simulation of the conditions in a stable. This measurement system and the measuring methods were validated in a pilot study. From this, an experimental schedule was derived to study the effect of urease inhibitors on ammonia emissions.

The laboratory experiments showed a significant effect of the urease inhibitor type D ($p < 5\%$) in shallow sources of ammonia volatilization (liquid cattle manure), influenced by air temperature, degree of surface contamination and coverage, as well as the application rate and application frequency of the inhibitor. Ammonia emissions and urease activity were reduced by 44% and 76% respectively. A comparable effect was demonstrated with higher inhibitor concentrations for surfaces contaminated with liquid pig manure.

The measurements in the dairy building showed a significant decrease ($p < 5\%$) in urease activity (with partially strong variations) on all investigated floor areas in which the inhibitor was applied. Selected sampling spots for application were located in the waiting room area as well as in the feeding and manure scraping area. The results indicate that a daily repeated application of the inhibitor has a stronger influence on a continuous emission control than the actual amount of inhibitor applied. A single application of a high concentration of inhibitor at the start of a four day long experiment showed an average decrease in urease activity of 66%. An increase of urease activity was already measured again on day two of the experiment. In contrast, a daily application of a lower concentration of the inhibitor was able to reduce the urease activity by 88% on average. In this case the urease activity stayed low during the entire four period.

Considering the results of the wind tunnel - water bath - system and those of the stable experiments, we predict a urease inhibitor potential to reduce ammonia emissions in dairy buildings by 40% to 50%.

The goal of the experiments in the pig fattening stables was a first testing of practicality. Since the surface conditions in the pig stables were very different from the dairy housing system (thin, very dry layers of excrements stuck on concrete), an interpretation of the results is challenging. However, it was possible to reduce urease activity by up to 86% on specific floor areas with certain application frequencies and concentrations of urease inhibitors. Considering the results of the wind tunnel - water bath - system and those of the stable experiments we estimate a urease inhibitor potential to reduce ammonia emissions in pig stables by 30% to 40%.

We calculated the total costs for three exemplary methods of excrement removal and inhibitor application for a cubicle house with 65 dairy cows. On a basis of a production level of 6,000 kg milk cow⁻¹ a⁻¹ an inhibitor application cost of one Euro cent per kg⁻¹ milk would be possible. The estimation varies between 0.6 Euro cent kg⁻¹ and 3.1 Euro cent kg⁻¹ depending on the production level.

The mitigation costs per kilogram ammonia were calculated for three scenarios of 20%, 40% and 60% of emission reduction. The mitigation costs decrease with increasing mitigation potential. In case of a reduction of 40%, the costs for excrement removal, application technique and urease inhibitor including those three exemplary methods vary from approximately 6.07 Euro per kg⁻¹ of reduced ammonia to 31.90 Euro per kg⁻¹ reduced ammonia. The costs for alternative methods were comparable.

Further research is needed for the technical implementation of this method for a large scale dairy house as well as for the influence of the method on the procedural linkage. Furthermore, the realization of inhibitor use in pig production needs further investigations.

In summary, it can be concluded that useful results for all the objectives of this study were achieved. The application of urease inhibitors on cattle stable floors represents an effective method for the reduction of ammonia emissions.

9 Literatur

- AARNINK, A. J. A. (1997): Ammonia emission from houses for growing pigs as affected by pen design, indoor climate and behaviour. Ph.D. Thesis, Univ. Wageningen, Netherlands
- AARNINK, A. J. A. & A. ELZING (1997): Dynamic model for ammonia volatilization in housing with partially slatted floors, for fattening pigs. In: Ammonia emission from houses for growing pigs as affected by pen design, indoor climate and behaviour. Ph.D. Thesis, Univ. Wageningen, Netherlands
- AARNINK, A. J. A., H. H. ELLEN, J. F. M. HUIJSMAN, M. C. J. SMITS & D. A. J. STARMANS (2007): Emission abatement in practical solutions. In: Ammonia the Case of The Netherlands, STARMANS, D. A. J. & K. W. VAN DER HOEK (eds.), Wageningen Academic Publishers, The Netherlands, 2007, p. 69 - 102
- AGROTOP (2006): Persönliche Mitteilung durch H. Renner, Telefonat 11.12.2006, 8:45 bis 9:23 Uhr
- AID (2003): Ammoniak-Emissionen in der Landwirtschaft mindern, Gute fachliche Praxis. Hannover: Druckhaus Benatzky GmbH, 74 S.
- ALAND, A., L. LIDFORS & I. EKESBO (2002): Diurnal distribution of dairy cow defecation and urination. Applied Animal Behaviour Science 78, p. 43 - 54
- AMON, B. & M. FRÖHLICH (2006): Ammoniakemissionen aus frei belüfteten Ställen und Wirtschaftsdüngerlagerstätten für Rinder. In: KTBL-Schrift 449, Kuratorium für Technik und Bauwesen e.V. (KTBL), Darmstadt, S. 49 - 64
- AMTUL, Z., A. RAHMAN, R. A. SIDDIQUI & M. I. CHOUDHARY (2002): Chemistry and mechanism of urease inhibition. Current Medical Chemistry, Vol. 9, p. 1323 - 1348
- ANONYMUS (2004): Telefonische Preisanfrage bei einem Hersteller für Laborware von NBTPT, März 2004
- BARNES, E. M. (1986): Anaerobic bacteria of the normal intestinal microflora of animals. In: Barnes E. M. & Mead, G. C., Anaerobic bacteria in habitants other than man. Blackwell scientific publications, Oxford, London, Edinburgh, Boston, Palo Alto, Melbourne
- BAUMBACH, G. (1990): Luftreinhaltung. Entstehung, Ausbreitung und Wirkung von Luftverunreinigungen - Meßtechnik, Emissionsminderung und Vorschriften. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York, ISBN 3-540-52677-3
- BENINI, S., W. RYPNIEWSKI, K. S. WILSON, S. MILETTI, S. CUIRLI & S. MANGARI (1999): A new proposal for urease mechanism based on crystal structures of native and inhibited enzyme from bacillus pasteurii: why urea hydrolysis costs two nickels. Structure, Vol. 7, No. 2, p. 205 - 216
- BENZ, B. (2002): Elastische Beläge für Betonspaltenböden in Liegeboxenlaufställen. Dissertation Universität Hohenheim, Forschungsbericht Agrartechnik der VDI-MEG Nr. 394
- BERG, W. & M. TÜRK (1997): Emission reduction by acidification of slurry-investigations and assessment. In: Ammonia and odour control from animal production facilities, AgEng International Symposium, Vinkeloord: p. 459 - 466

- BERG, W. G. HÖRNIG & U. WANKA (2001): Ammoniak-Emissionen bei der Lagerung von Fest- und Flüssigmist sowie Minderungsmaßnahmen. In: Emissionen der Tierhaltung, Kuratorium für Technik und Bauwesen e.V. (KTBL) (Hrsg.). Reinheim: Lokay Druckerei, KTBL-Schrift 406, S. 151 - 162
- BERG, W. M. TÜRK & H. J. HELLEBRAND (2006): Effects of Acidifying Liquid Manure with Nitric or Lactic Acid on Gaseous Emissions. Workshop on Agricultural Air Quality: State of the Science, June 5-8 2006, Maryland, USA, p. 492 - 498
- BETEBE (2006): Persönliche Mitteilung. EuroTier 2006, Hannover, 14.-17.11.2006
- BLEIJENBERG, R., W. KROODSMA & N. W. M. OGINK (1995): Techniques for the reduction of ammonia emissions from a cubicle house with slatted floor. Report 94-35, Institute of Agricultural and Environmental Engineering, Wageningen, Netherlands
- BOGNER H. & A. GRAUVOGL (1984): Verhalten landwirtschaftlicher Nutztiere. Verlag Eugen Ulmer, S. 107, 180, 306
- BRAAM, C. R., J.J.M.H. KETELAARS & M.C.J. SMITS (1997a): Effects on floor design and floor cleaning on ammonia emission from cubicle houses for dairy cows. Netherlands Journal of Agricultural Science, 45, p. 49 - 69
- BRAAM, C. R., M.C.J. SMITS, H. GUNNIK & D. SWIERSTRA (1997b): Ammonia Emission from a Double-Sloped Solid Floor in a Cubicle House for Dairy Cows. Journal of Agricultural Engineering Res, 68, p. 375 - 386
- BRAAM, C. R. & D. SWIERSTRA (1999): Volatilization of ammonia from dairy housing floors with different surface characteristics. Journal of Agricultural Engineering Res, 72, p. 59 - 69
- BRENT, B., A. ADEPOJU & F. PORTELA (1971): In vitro inhibition of rumen urease with acetohydroxamic acid. J. Anim. Sci. 32, p. 794 - 798
- BREMNER, J. M. & H. S. CHAI (1986): Evaluation of N-butyl phosphorothioic triamide for retardation of urea hydrolysis in soil. Communications Soil Science and Plant Analysis 17, p. 337 - 351
- BROSE, G. (2000): Emission von klimarelevanten Gasen, Ammoniak und Geruch aus einem Milchviehstall mit Schwerkraftlüftung. Dissertation Universität Hohenheim, Forschungsbericht Agrartechnik der VDI-MEG Nr. 362
- BÜHL, A. & P. ZÖFEL (2006): SPSS 14 – Einführung in die moderne Datenanalyse. München: Pearson Studium, 10. überarb. und erw. Auflage, ISBN 3-8273-7203-8
- BÜSCHER, W., S. NESER & A. GRONAUER (2001): Messmethoden zur Volumenstromermittlung in zwangsbelüfteten Ställen. In: Messmethoden für Ammoniak-Emissionen, Kuratorium für Technik und Bauwesen e.V. (Hrsg.). Darmstadt: Lokay Druckerei, KTBL-Schrift 401, S. 110 - 121
- BYRNES, B. H. & J. R. FRENEY (1995): Recent developments on the use of urease inhibitors in the tropics. Fertilizer Research, No. 42, p. 251 - 259
- CANH, T. T., M. W. A. VERSTEGEN, A. J. A. AARNINK & J. W. SCHRAMA (1996): Influence of dietary factors on nitrogen partitioning and composition of urine and faeces of fattening pigs. In: Ammonia emission from houses for growing pigs as affected by pen design, indoor climate and behaviour. Ph.D. Thesis, Univ. Wageningen, Netherlands

- Casey, K. (2007): Persönliche Mitteilung. Texas A & M University, International Ammonia Conference in Agriculture. Ede/Wageningen, Niederlande, 19. - 21.03.2007
- CHRISTIANSON, L. L., R. H. ZHANG, D. L. DAY & G. L. RISKOWSKI (1993): Effects of building design, climate control, housing system, animal behaviour and manure management at farm levels on N-losses to the air. In: Nitrogen flow in pig production and environmental consequences. (Hrsg.): M. W. A. VERSTEGEN, L. A. DEN HARTOG, G. J. M. VAN KEMPEN & J. H. M. METZ, 280-285. Pudoc, Wageningen
- COKER, C., O. O. BAKARE & H. L. T. MOBLEY (2000): H-NS is a repressor of the *Proteus mirabilis* urease transcriptional activator gene UreR. *Journal of Bacteriology* 182, p. 2649 - 2653
- D'ORAZIO, S. E., V. THOMAS & C. M. COLLINS (1996): Activation of transcription at divergent urea-dependent promoters by the urease gene regulator UreR. *Molecular Microbiology* 21, p. 643 - 655
- DÄMMGEN, U. (2001): Konzentrationsbestimmungen mit Denudern. In: Messmethoden für Ammoniak-Emissionen, Kuratorium für Technik und Bauwesen e.V. (Hrsg.). Darmstadt: Lokay Druckerei, KTBL-Schrift 401, S. 49 - 60
- DÄMMGEN, U., M. LÜTTICH, H. D. HAENEL, H. DÖHLER, B. EURICH-MENDEN & B. OSTERBURG (2006): Landwirtschaftliche Emissionsinventare in Deutschland. In: Emissionen der Tierhaltung, Kuratorium für Technik und Bauwesen e.V. (KTBL) (Hrsg.). Reinheim: Lokay Druckerei, KTBL-Schrift 449, S. 24 - 36
- DÄMMGEN, U. (2007a): Emissionen aus der deutschen Landwirtschaft-Nationaler Emissionsbericht (NIR) 2007 für 2005. Einführung, Methoden und Daten, Landbauforschung Völkenrode, SH 304
- DÄMMGEN, U. (2007b): Emissionen aus der deutschen Landwirtschaft-Nationaler Emissionsbericht (NIR) 2007 für 2005. Tab.n, Landbauforschung Völkenrode, SH 304
- DIN 38406 (1974): Teil E 5: Bestimmung des Ammonium-Stickstoffes. Berlin: Beuth Verlag
- DIN 24163 (1985): Ventilatoren, Normenausschuss Maschinenbau (NAM) im DIN. Berlin: Beuth Verlag
- DIN 38402 (1987): Untersuchungen zur Gleichwertigkeit von Analyseverfahren. Berlin: Springer Verlag, ISSN 0937-06333
- DIN 18908 (1992)-05: Fußböden für Stallanlagen, Spaltenböden aus Stahlbetonfertigteilen oder aus Holz, Maße, Lastannahmen, Bemessung, Einbau. Berlin: Beuth Verlag
- DIN EN 12599 (2000): Prüf- und Messverfahren für die Übergabe eingebauter raumlufttechnischer Anlagen. Technisches Komitee CEN/TC 156. Berlin: Beuth Verlag
- DIN EN ISO 5167-1 (2003): Durchflussmessung von Fluiden mit Drosselgeräten in voll durchströmten Leitungen mit Kreisquerschnitt. Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Anforderungen, Normenausschuss Technische Grundlagen (NATG) im DIN. Berlin: Beuth Verlag

- DITTBERNER, P. (1996): Untersuchungen zur Physiologie und Biochemie des Harnstoff-Hydrolyse-Systems bei Ammoniak oxidierenden Bakterien. Dissertation Universität Hamburg, Forschungsbericht 14.016.10 / 31.327.08
- DÖHLER, H., H. MENZI & M. SCHWAB (2001): Emissionen bei der Ausbringung von Fest- und Flüssigmist und Minderungsmaßnahmen. Emissionen der Tierhaltung, Kuratorium für Technik und Bauwesen e.V. (KTBL) (Hrsg.). Reinheim: Lokay Druckerei, KTBL-Schrift 406, S. 163 - 178
- DÖHLER, H., U. DÄMMGEN, B. EURICH-MENDEN, B. OSTERBURG, M. LÜTTICH, W. BERG, A. BERG-SCHMIDT & R. BRUNSCH (2002): Anpassung der deutschen Methodik zur rechnerischen Emissionsprognose der Ammoniak-Emissionen der deutschen Landwirtschaft und Szenarien zu deren Minderung bis zum Jahre 2010. Bericht im Auftrag von BMVEL und UBA. UBA-Texte 05/02, <http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-k/2071.pdf>
- DUNN, B. E., G. P. CAMPBELL, G. I. PEREZ-PEREZ & M. J. BLAZER (1990): Purification and Characterization of Urease from *Helicobacter Pylori*. The Journal of Biological Chemistry, Vol. 265, No. 16, Issue of June 5, pp. 9464 - 9469
- EIPPCB (2007): Activities of the EIPPCB. (European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau). <http://eippcb.jrc.es/pages/Factivities.htm>, 01.04.2007, 21:06 Uhr
- ELZING, A., W. KROODSMA, R. SCHOLTENS & G. H. UENK (1992a): Ammoniakemissiemetingen in een modelsysteem van een rundveestal: Theoretische beschouwingen. IMAG-DLO-Rapport 3
- ELZING, A., D. SWIERSTRA, G. H. UENK & W. KROODSMA (1992b): Ammoniakemissiemetingen in een modelsysteem van een rundveestal: De invloed van vloervarianten. IMAG-DLO-Rapport 10
- ELZING, A., & D. SWIERSTRA (1993): Ammonia emission measurements in a model system of a pig house. In: Proceedings of the Congress of Nitrogen Flow in Pig Production and Environmental Consequences, eds. M. W. A. VERSTEGEN, L. A. DEN HARTOG, G. J. M. VAN KEMPEN & J. H. M. METZ, 280-285. Pudoc, Wageningen
- ELZING, A. & G. J. MONTENY (1997): Modelling and experimental determination of ammonia emission rates from a scale model of a dairy-cow house. Transactions of ASAE, Vol. 40, p. 721 - 726
- EU (2001): Directive 2001/81/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2001 on national emission ceilings for certain atmospheric pollutants/Richtlinie 2001/81/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober über nationale Emissionshöchstmenge für bestimmte Luftschadstoffe. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften L130, p. 1 - 20
- EURICH-MENDEN, B., H. DÖHLER, S. FRITZSCHE & M. SCHWAB (2001): Kosten ausgewählter Ammoniak-Emissionsminderungsmaßnahmen. In: Emissionen der Tierhaltung, Kuratorium für Technik und Bauwesen e.V. (KTBL) (Hrsg.). Reinheim: Lokay Druckerei, KTBL-Schrift 406, S. 179 - 191

- EURICH-MENDEN, B., W. ACHILLES, J. FRISCH, S. FRITZSCHE, M. FUNK, E. GRIMM, W. HARTMANN, A. HIELSCHER, H. LUTZ, S. MELZER, K. KLINDT WORTH, P. LAUBACH, M. MÜBLICK, G. TREI, S. ZIMMER-RÜHLE, L. SCHRADER, B. BÜNGER, M. MARAHRENS, I. MÜLLER-ARNKE, C. OTTO, D. SCHÄFFER & F. ZERBE (2006): Nationaler Bewertungsrahmen Tierhaltungsverfahren. Kuratorium für Technik und Bauwesen e.V. (KTBL). Reinheim: Lokay Druckerei, KTBL Schrift 446
- FISCHER, H.-M., R. JENISCH, H. KLOPFER, H. FREYMUTH, E. RICHTER & K. PETZOLD (1997): Lehrbuch der Bauphysik. Stuttgart: B. G. Teubner, 4. neubearb. und erw. Auflage
- FULLER, J. M. (1928): Some physical and physiological activities of dairy cows under conditions of modern herd management. N. Hampshire Agric. Exper. Stat. Tech. Bull. 35, p. 2 - 30
- GATES, R. S. (2007): Persönliche Mitteilung. University of Kentucky, International Ammonia Conference in Agriculture. Ede/Wageningen, Niederlande, 19. - 21.03.2007
- GALLMANN, E. (1997): Bewertung eines Windtunnelsystems zur Messung von Ammoniakemissionen nach der Ausbringung von Flüssigmist. Diplomarbeit Universität Hohenheim, Institut für Agrartechnik, D 148 H
- GALLMANN, E. (2003): Vergleich von zwei Haltungssystemen für Mastschweine mit unterschiedlichen Lüftungsprinzipien – Stallklima und Emissionen. Dissertation Universität Hohenheim, Forschungsbericht Agrartechnik der VDI MEG Nr. 404
- GIESECKE, D. & H. K. HENDERICKX (1973): Biologie und Biochemie der mikrobiellen Verdauung. BLV Verlagsgesellschaft, München, Bern, Wien
- GILHEPSY, S., V. CAMP, A. RETTER, T. H. MISSELBROOK & J. WEBB (2004): Measurement and abatement of Ammonia Emissions from hard standings used by livestock. Power Point Präsentation persönlich zur Verfügung gestellt. 2004
- GLUNK, C. (2004): Methoden zur Bestimmung der Höhe der Ureaseaktivität und der Wirksamkeit von Ureaseinhibitoren. Diplomarbeit der Agrarbiologie, Fachrichtung Nutztierbiologie, Institut für Agrartechnik der Universität Hohenheim, Verfahrenstechnik der Tierhaltungssysteme
- GRIMM, E. (2006): Internationale und europäische Regelungen zur Luftreinhaltung und deren Auswirkung auf die Landwirtschaft. In: Emissionen der Tierhaltung, Kuratorium für Technik und Bauwesen e.V. (KTBL) (Hrsg.). Reinheim: Lokay Druckerei, KTBL-Schrift 449, S. 9 - 23
- GRONAUER, A. (1993): Einflußfaktoren auf die Ammoniakfreisetzung aus Flüssigmist als Grundlage verfahrenstechnischer Verbesserungen. Dissertation Technische Universität München, Gelbes Heft Nr.47 des Bayerischen Staatsministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, München
- HANDBUCH ZUR PHOTOMETRISCHEN BETRIEBSANALYTIK (1996): Fa. Dr. Bruno Lange GmbH, Düsseldorf
- HARTUNG, E. (1995): Entwicklung einer Messmethode und Grundlagenuntersuchung zur Ammoniakfreisetzung aus Flüssigmist. Dissertation Universität Hohenheim, Forschungsbericht Agrartechnik der VDI-MEG Nr. 275

- HARTUNG, E. (2001a): Konzeption, Realisierung und Evaluierung einer Versuchseinrichtung zur Entwicklung und differenzierten Beurteilung von Haltungssystemen für Mastschweine. Habilitationsschrift Universität Hohenheim, Forschungsbericht Agrartechnik der VDI-MEG Nr. 392
- HARTUNG, E. (2001b): Ammoniak-Emissionen der Rinderhaltung und Minderungsmaßnahmen. In: Emissionen der Tierhaltung, Kuratorium für Technik und Bauwesen e.V. (KTBL) (Hrsg.). Reinheim: Lokay Druckerei, KTBL-Schrift 406, S. 63 - 72
- HASAN, H. A. H. (2000): Ureolytic Microorganism and soil fertility: a review. Botany Department, Faculty of Science, Assiut University, Assiut, Egypt, p. 2565 – 2589
- HAUSINGER, R. P. & P. A. KARPLUS (2001): Urease. In: MESSERSCHMITD, A., R. HUBER, T. POULOS & K. WEIGHARDT. Handbook of Metalloproteins, Vol. 2, John Wiley & Sons, LTD, Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, p. 867 - 879
- HÄUSSERMANN, A. (2006): Stallklimaregelung und Emissionen-Entwicklung und Evaluierung sensorgestützter komplexer Regelstrategien für die Mastschweinehaltung. Dissertation Universität Hohenheim, Forschungsbericht Agrartechnik der VDI-MEG Nr. 443
- HEITMANN (2006): Persönliche Mitteilung. Eurotier 2006, Hannover, 14.-17.11.2006
- HERR, H. (1994): Wärmelehre. Technische Physik. Haan-Gruiten: Verlag Europa Lehrmittel, Band 3, 2. Auflage
- HILL, M. J. (1986): Microbial metabolism in the digestive tract. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida
- HILL, M. J. & A. R. COOK (1986): Nitrogen metabolism in the animal gut. In: Barnes E. M. & Mead, G. C., Anaerobic bacteria in habitants other than man. Blackwell scientific publications, Oxford, London, Edinburgh, Boston, Palo Alto, Melbourne
- HRUBANT, G. R., R. V. DAUGHTERY & R. A. RHODES (1972): Enterobacteria in Feedlot Waste and Runoff. Applied Microbiology, Vol. 24, No. 3, p. 378 - 383
- HRUBANT, G. R. (1973): Characterisation of the dominant aerobic microorganism in cattle feedlot waste. Applied Microbiology, Vol. 26, No. 4, p. 512 – 516
- HUCKE, A. (2005): Wie entsteht ein agrochemischer Wirkstoff? Power Point Präsentation, SKW Stickstoffwerke Piesteritz GmbH, 03.02.2005, (unveröffentlicht)
- HUCKE, A. (2007): Persönliche Mitteilung. SKW Stickstoffwerke Piesteritz GmbH, 19.02.2007
- HYDRO AGRI (1993): Faustzahlen für Landwirtschaft und Gartenbau. HYDRO AGRI Dülmen (Hrsg.). Münster-Hiltrup: Landwirtschaftsverlag, 12. überarb., erg. und erw. Auflage
- ISLAND, M. D. & H. L. T. MOBLEY (1995): Proteus mirabilis urease: operon fusion and linker insertion analysis of ure gene organization, regulation, and function. Journal of Bacteriology 177, p. 5653 - 5660
- JEROCH, H., W. DROCHNER & O. SIMON (1999): Ernährung landwirtschaftlicher Nutztierre. Stuttgart: Eugen Ulmer Verlag GmbH

- JONES, G. A. & J. D. MILLIGAN (1975): Influence on some rumen and blood parameters of feeding acetohydroxamic acid in a urea containing ration for lambs. *Can. J. Anim. Sci.* 55, p. 39 - 47
- JOZTECH (2006): Persönliche Mitteilung. Eurotier 2006, Hannover, 14.-17.11.2006
- JUNGBLUTH, T., W. BÜSCHER & M. KRAUSE (2005): Technik Tierhaltung. Stuttgart: Verlag Eugen Ulmer
- KARPLUS, P. A., M. A. PEARSON & R. P. HAUSINGER (1997): 70 years of crystalline urease. What have we learned? *Accounts of chemical research*, Vol. 30, No. 8, p. 331 - 337
- KECK, M. (1997): Beeinflussung von Raumluftqualität und Ammoniakemissionen aus der Schweinehaltung durch verfahrenstechnische Maßnahmen. Dissertation Universität Hohenheim, Forschungsbericht Agrartechnik der VDI-MEG Nr. 299
- KECK, M., S. SCHADE & M. ZÄHER (2006): Minderungsmaßnahmen in der Milchviehhaltung. In: *Emissionen der Tierhaltung*, Kuratorium für Technik und Bauwesen e.V. (KTBL) (Hrsg.). Reinheim: Lokay Druckerei, KTBL-Schrift 449, S. 211 - 227
- KEIDEL, W. D. (1973): Kurzgefaßtes Lehrbuch der Physiologie. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 3. überarb. Auflage
- KIRCHGEBNER, M. (1997): Tierernährung. Frankfurt am Main: DLG-Verlags GmbH, 10. neubearb. Auflage
- KISS, S. & M. SIMIHAIAN (2002): Improving efficiency of urea fertilizers by inhibition of soil urease activity. *Kluwer academic publishers*, Dordrecht / Boston / London
- KÖHLER, W., H. J. EGGERS, B. FLEISCHER, R. MARRE, H. PFISTER & G. PULVER (2001): *Medizinische Mikrobiologie*. München / Jena: Urban & Fischer
- KROODSMA, W., J. W. H. HUIS IN'T VELD & R. SCHOLTENS (1993): Ammonia emission and its reduction from cubicle houses by flushing. *Livestock Production Science* 35 (1993), S. 293 - 302
- KTBL (2001): Messmethoden für Ammoniak-Emissionen. KTBL-Schrift 401, Darmstadt
- KTBL (2005): Faustzahlen für die Landwirtschaft. Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e. V. (Hrsg.). Reinheim: Lokay Druckerei, 13. Auflage
- KTBL (2006): Betriebsplanung Landwirtschaft 2006/07. Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e. V. (Hrsg.). Reinheim: Lokay Druckerei, 20. Auflage
- LEINKER, M., A. REINHARDT-HANISCH, E. VON BORELL & E. HARTUNG (2007): Application of urease inhibitors in dairy facilities to reduce ammonia volatilization. In: *Ammonia emissions in agriculture* (eds. G.-J. Monteny, E. Hartung), Wageningen Academic Publishers, The Netherlands 2007, S.105-107, ISBN 978-90-8686-029-6
- LOEHR, R. C. (1977): *Pollution Control for Agriculture*. Academic Press. New York

- LUDDEN, P. A., D. L. HARMON, B. T. LARSON & D. E. AXE (2000a): Influence of the novel Urease inhibitor N(n-butyl)thiophosphoric triamide on ruminant nitrogen metabolism: I. In vivo urea kinetics and substrate digestion. *J. Anim. Sci.* 78, p. 181 – 187
- LUDDEN, P. A., D. L. HARMON, G. B. HUNTINGTON, B. T. LARSON & D. E. AXE (2000b): Influence of the novel Urease inhibitor N(n-butyl)thiophosphoric triamide on ruminant nitrogen metabolism: II. Ruminant nitrogen metabolism, diet digestibility and nitrogen balance in lambs. *J. Anim. Sci.* 78, p. 188 – 189
- MARTENS, D. A. & J. M. BREMNER (1984): Urea hydrolysis in soils: Factors influencing the effectiveness of phenylphosphorodiamidates as a retardant. *Soil Biology & Biochemistry* 16, p. 515 - 519
- MARTINEC, M. (2001): Optimierung von Biofiltern in der Landwirtschaft. Dissertation Universität Hohenheim, Forschungsbericht Agrartechnik der VDI-MEG Nr. 377
- MC CARTY, C. W., J. M. BREMNER & J. S. LEE (1990): Inhibition of plant and microbial ureases by phosphoramides. *Plant and Soil*, 127, p. 269 - 283
- MC CARTY, G. W., D. R. SHOGREN & J. M. BREMNER (1991): Regulation of urease production in soil by microbial assimilation of nitrogen. *Biology and Fertility of soils* No. 12, p. 261 - 264
- MERRICK, M. J. & R. A. EDWARDS (1995): Nitrogen Control in Bacteria. *Microbial Reviews*, Vol. 59, No. 4, p. 604 - 622
- METZ, J. H. M., N. W. M. OGINK & M. C. J. SMITS (1995): Research on housing systems and manure treatment to reduce ammonia emissions in dairy husbandry. In: LUTEN, W., H. SNOEL, S. SCHUKKING & M. C. VERBOON (eds.), *Applied Research for Sustainable Dairy Farming. Research for Cattle, Sheep and Horse Husbandry*, Lelystad: p. 36 - 39
- MICHEL, H. (2004): Persönliche Mitteilung. SKW Stickstoffwerke Piesteritz GmbH, 7. Statusseminar im Verbundprojekt Ureaseinhibitoren in der Landwirtschaft, Universität Hohenheim, 23.11.2004
- MISSELBROOK, T. H., B. F. PAIN, D. R. CHADWICK & D. H. HEASON (2004): Gaseous emissions from dairy cattle collecting yards. Institute of Grassland and Environmental Research (IGER), North Wyke, Okehampton, Devon, EX20 2SB, UK, pp. 257 - 267
- MISSELBROOK, T. H. & J. M. POWELL (2005): Influence of Bedding Material on ammonia Emissions from Cattle Excreta. In: *Journal of Dairy Science*. 88: 4304 - 4312
- MOBLEY, H. L. T. & R. P. HAUSINGER (1989): Microbial ureases: significance, regulation, and molecular characterisation. *Microbiological Reviews*, Vol. 53, No. 1, p. 85 - 108
- MOBLEY, H. L. T., M. D. ISLAND & R. P. HAUSINGER (1995): Molecular biology of microbial ureases. *Microbiological Reviews*, Vol. 59, No. 3, p. 451 - 480
- MOBLEY, H. L. T. (2001): Urease. In: *Helicobacter Pylori: Physiology and Genetics*. Chapter 16, ASM Press, Washington D C, p. 180 - 191
- MONTENY, G. J. (1997): Ureaseaktivitäten im Liegeboxenlaufstall in den Niederlanden-1997. Persönlich zur Verfügung gestellte Daten, Juni 2005

- MONTENY, G. J. (1998): Untersuchungen zum Urinerverhalten von Milchkühen in Liegeboxenlaufställen 1998. Persönlich zur Verfügung gestellte Daten, 11.11.2006
- MONTENY, G. J. & J. W. ERISMAN (1998): Ammonia emission from dairy cow buildings: a review of measurement techniques, influencing factors and possibilities for reduction. *Netherlands Journal of Agricultural Science* (46), p. 223 - 247
- MONTENY, G. J. (2000): Modelling of ammonia emissions from dairy cow houses. Ph.D. Thesis, Univ. Wageningen, Netherlands. Grafisch Service Centrum van Gils B. V., Wageningen
- MONTENY, G. J., A. BANNINK & D. CHADWICK (2004): Greenhouse gas abatement strategies for animal husbandry. Persönlich vom Autor überreicht, 04.05.2004
- MOTZ, I. (2003): Einfluß von Bodenbearbeitung, Düngung und Fruchtfolge auf die Lachgasemissionen aus Ackerflächen. Dissertation Universität Hohenheim, Forschungsbericht Agrartechnik der VDI-MEG Nr. 410
- MOYO, C. C., D. E. KISSEL & M. L. CABRERA (1989): Temperature effects on soil urease activity. *Soil Biology & Biochemistry*, Vol. 21, No. 7, p. 935 - 938
- MUCK, R. E. & T. S. STEENHUIS (1981): Nitrogen losses in free stall dairy barns. In: Anonymous (Ed.) *Livestock Wastes: A Renewable Source*. American Society of Agricultural Engineers, St. Joseph, pp. 406 - 409
- MUKHTAR, S. (2006): Persönliche Mitteilung. Texas A & M University, World Congress Agricultural Engineering for a Better World, AgEng 2006 in Bonn, 03. - 07.09.2006
- MUNZERT, M. (1992): Einführung in das pflanzenbauliche Versuchswesen. Berlin und Hamburg: Verlag Paul Parey
- MUSIANI, F., E. ARNOFI, R. CASADIO & S. CIURLI (2001): Structure-based computational study of the catalytic and inhibition mechanisms of urease. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 6, p. 300 - 314
- NICLAS, H.-J., H.-J. MICHEL., C. SCHUSTER, A. HUCKE & T. PALMER (2007): Ureaseinhibitoren zur Senkung von Ammoniakemissionen in der Landwirtschaft. Schlussbericht Verbundprojekt Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), verfügbar über Technische Informationsbibliothek Hannover, Universitätsbibliothek Hannover, 77 S.
- NIEBAUM, A. (2001): Quantifizierung gasförmiger Emissionen aus quer gelüfteten Außenklimaställen für Mastschweine mit Hilfe der Tracergas-Technik. Forschungsbericht Agrartechnik VDI-MEG Schrift 370, Dissertation Georg-August Universität Göttingen, ISSN 0931-6264
- OGINK, N.W.M. & W. KROODSMA (1996): Reduction of Ammonia Emission from a Cow Cubicle House by Flushing with Water or a Formalin Solution. *Journal of Agricultural Engineering Res*, 63, p. 197 - 204
- PALMIERI, F. (1970): the hydrolysis of urea in typical soils of South Italy. *Ann. Fac. Agriculture*, Vol. 3, p. 325 - 330
- PARKER, D. B., S. PANDRANGI, L. W. GREENE, L. ALMAS, N. A. COLE, M. B. RHOADES & J. A. KOZIEL (2005): Rate and frequency of urease inhibitor application for minimizing ammonia emissions from beef cattle feedyards. *Transactions of ASAE*, Vol. 48, No. 2, p. 787 - 793

- PEARSON, M. A., I. S. PARK, R. A. SCHALLER, L. O. MICHEL, A. KARPLUS & R. P. HAUSINGER (2000): Kinetic and structural characterisation of urease active site variants. *Biochemistry* 39, p. 8575 - 8584
- PERTIT N. M., H. R. SMITH, R. B. FREEDMAN & R. G. BURNS (1976): Soil Urease: activity, stability and kinetic properties. *Soil Biology & Biochemistry*, 8, p. 479 - 484
- PFADLER, W. (1981): Ermittlung optimaler Funktionsmaße von Spaltenböden in Milchviehlaufställen. Dissertation, Technische Universität München, Institut für Landtechnik
- POORE, C. A. & H. L. T. MOBLEY (2003): Differential regulation of the *Proteus mirabilis* urease gene cluster by *UreR* and *H-NS*. *Microbiology*, 149, p. 3383 - 3394
- RATHMER, B. (2002): Vergleich klima- und umweltrelevanter Emissionen aus Haltungssystemen für Mastschweine. Forschungsbericht Agrartechnik VDI-MEG Schrift 386, Dissertation Technische Universität München, ISSN 0931-6264
- REITZ, P. (2000): Untersuchungen zur Reduzierung der Ammoniakemissionen nach der Ausbringung von Rinderflüssigmist auf Grünland. Dissertation Universität Hohenheim, Forschungsbericht Agrartechnik der VDI-MEG Nr. 350
- REINHARDT-HANISCH, A., M. LEINKER, E. HARTUNG & E. VON BORELL (2005): Wirksamkeit von Ureaseinhibitoren in der Milchviehhaltung. In: Tagungsband. Hrsg.: Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V.. 7. Tagung Bau, Technik und Umwelt 2005 in der landw. Nutztierhaltung, Münster-Hiltrup: KTBL-Schriftenvertrieb im Landwirtschaftsverlag GmbH, 2005, S. 301 - 306
- REINHARDT-HANISCH, A & E. HARTUNG (2006): Comparison of novel urease inhibitors to reduce ammonia emissions under laboratory conditions. In: Proceedings CIGR World Congress in Bonn, 03. to 07.06.2006. Düsseldorf: VDI-Verlag GmbH, VDI-Bericht Nr. 1958, p. 469 - 470
- REINHARDT-HANISCH (2007): Grundlagenuntersuchungen zur Wirkung von Ureaseinhibitoren auf die Ammoniakfreisetzung in Folge der Harnstoffhydrolyse in Flüssigmist. Dissertation Universität Hohenheim, Forschungsbericht Agrartechnik der VDI-MEG (im Druck)
- SACHS, L. (1996): *Angewandte Statistik*. Berlin: Verlag Springer, 8. Auflage
- SAHRAWAT, K. L. (1984): Effects of temperature and moisture on urease activity in semi-arid tropical soils. *Plant and Soil*, 78, p. 401 - 408
- SAMBRAUS, H. H. (1978): *Nutztierethologie*. Berlin: Verlag Paul Parey
- SCHEUERLEIN, A. (1997): *Finanzmanagement für Landwirte*. München: BLV Verlagsgesellschaft mbH
- SCHOU, J. S., O. HERTEL, L. MARTINSEN & K. BIRR-PEDERSEN (2006): Effects of Technologies for Reducing Ammonia Pollution from Agriculture: Outline of an Environmental-Economic Framework. Workshop on Agricultural Air Quality: State of the Science, June 5-8 2006, Maryland, USA, p. 732 - 735
- SCHUSTER, C. (2007): Persönliche Mitteilung. SKW Stickstoffwerke Piesteritz GmbH, 19.02.2007
- SHI, W. Y., C. J. L. CHENG & G. R. MA (1994): Effect of Cl^- on behavior of fertilizer nitrogen, number of microorganisms and enzyme activities in soils. *Pedosphere*, Vol. 4, p. 357 - 361

- SINGH, A., W. D. KING, K. D. CASEY, R. S. GATES & T. PESCATORE (2006): Effect of Urease Inhibitor on Ammonia emissions in Layer Houses. Workshop on Agricultural Air Quality: State of the Science, June 5-8 2006, Maryland, USA, p. 1138
- SMITS, M. C. J., H. VALK, G. J. MONTENY & A. M. VAN VUREN (1997): Effect of protein nutrition on ammonia emission from cow houses. In: S.C. Jarvis & B. F. Pain (Eds.). Gaseous Nitrogen Emissions from Grassland, CAB International, Wallingford, p. 101 - 107
- SMITS, M. C. J. (2007): Persönliche Mitteilung. International Ammonia Conference in Agriculture. Ede/Wageningen, Niederlande, 19. bis 21.03.2007
- SONNENBORN, U. & R. GREINWALD (1991): Beziehungen zwischen Wirtsorganismus und Darmflora unter Berücksichtigung von Physiologie und Funktion der normalen Escherichia-Coli-Flora. Schattauer Stuttgart – New York
- STREETER, C. L., R. R. OLTJEN, L. L. SLYTER & W. N. FISHBEIN (1969): Urea utilization in wethers receiving the urease inhibitor, acetohydroxamic acid. J. Anim. Sci. 29, p. 88 - 93
- STROGIES, M. (2007): Herausforderungen der Emissionsberichterstattung für die Bundesrepublik Deutschland-Stand und Anforderungen an die Berechnung land- und forstwirtschaftlicher Emissionen. In: Emissionen aus der deutschen Landwirtschaft-Nationaler Emissionsbericht (NIR), U. DÄMMGEN (Hrsg.), Landwirtschaftsforschung Völkensrode, SH 304, S. 1 - 4
- STUBBE, A. (2000): Entwicklung Beurteilung einer Beschäftigungsmöglichkeit für Mastschweine in intensiven Haltungssystemen. Dissertation Universität Hohenheim, Forschungsbericht der VDI-MEG Nr. 358
- SWIERSTRA, D., M. C. J. SMITS & W. KROODSMA (1995): Ammonia emission from cubicle houses for cattle with slatted and solid floors. Journal of Agricultural Engineering Research 62: p. 127 - 132
- SWIERSTRA, D., C. R. BRAAM & M. C. J. SMITS (2001): Grooved Floors System for Cattle Housing: Ammonia Emission Reduction and Good Slip Resistance. Applied Engineering in Agriculture. Vol. 17(1): 85 - 90
- TA LUFT (2002): Erste allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft) vom 24. Juli 2002, 239 S.
- TODD, T. J. & R. HAUSINGER (1987): Purification and Characterization of the Nickel-containing Multicomponent Urease from Klebsiella aerogenes. In: The Journal of Biological Chemistry. The American Society of Biological Chemists, Inc. (eds.), Vol. 262, No. 13, Issue of May 5, pp. 5963 - 5967
- TODD, C. R. & Z. F. MING (2001): Efficiency of various microbial urease inhibitors on controlling ammonia emission from swine manure slurry. Project final report to Ontario Pork HEMS Program Canadian Pork Council
- UBA (2001): Abschlussbericht zum Projekt: Anpassung der deutschen Methodik zur rechnerischen Emissionsermittlung an internationale Richtlinien sowie Erfassung und Prognose der Ammoniak-Emissionen der deutschen Landwirtschaft und Szenarien zu deren Minderung bis zum Jahre 2010. UBA F+E Vorhaben 000249, FKZ 299 42 245/02, BLE Vorhaben 99HS022

- UN (1992): Rahmenübereinkommen der Vereinten Nationen über Klimaveränderungen / United Nation Framework Convention on Climate Change-UNFCCC. <http://unfccc.int/resource/docs/convkp/convger.pdf>
- UN (1997): Protokoll von Kyoto zum Rahmenübereinkommen der Vereinten Nationen über Klimaveränderungen. <http://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpger.pdf>
- UN/ECE (1979): Protocol to the 1979 Convention on long-range transboundary air pollution (CLRTAP 1979), <http://www.unece.org/env/lrtap/>
- UN/ECE (1999): Protocol to the 1979 Convention on long-range transboundary air pollution to abate acidification, eutrophication and ground level ozone. Göteborg
- UN/ECE (2001): UNECE Framework Code for good Agricultural Practice for Reducing Ammonia. United Nation Economic and social Council, EB.AIR/WG.5/2001/7. <http://www.unece.org/env/documents/2001/eb/wg5/eb.air.wg.5.2001.7.e.pdf>
- UN/ECE (2007): Kyoto Protocol Reference Manual on Accounting of Emissions and Assigned Amounts. UNFCCC secretariat. http://unfccc.int/files/national_reports/accounting_reporting_and_review_under_the_kyoto_protocol/application/pdf/rm_final.pdf
- VAREL, V. H., J. A. NIENHABER & B. H. BYRNES (1997): Urease inhibitors reduce ammonia emissions from cattle manure. In: Ammonia and odour emissions from animal production facilities, Proceedings. (ed. A. Heber), Nederlandse Vereniging Techniek Landbouw, Rosmalen, pp. 721 - 728
- VAREL, V. H., J. A. NIENHABER & H. C. FREELY (1999): Conservation of nitrogen in cattle feedlot waste with urease inhibitors. *Journal of Animal Science*, 77, p. 1162 - 1168
- VAN VLIET, A. H. M., E. J. KUIPERS, B. Waidner, B. J. DAVIES, N. VRIES DE, C. W. PENN, C. M. VANDENBROUCKE-GRAULS, M. KIST, S. BERESWILL & J. G. KUSTERS (2001): Nickel-responsive induction of urease expression in *Helicobacter pylori* is mediated at the transcriptional level. *Infection and Immunity* 69, No. 8, p. 4891 - 4897
- VOIGT, J., B. PIATKOWSKI & J. BOCK (1980a): Studies on the effect of phosphoric phenyl ester diamide as inhibitor of the rumen urease of dairy cows. 1. Influence on urea hydrolysis, ammonia release and fermentation in the rumen. *Arch. Tierernaehr.* 30, p. 811 - 823
- VOIGT, J., K. KRAWIELITZKI & B. PIATKOWSKI (1980b): Studies on the effect of phosphoric phenyl ester diamide as inhibitor of the rumen urease of dairy cows. 3. Digestibility of the nutrients and bacterial protein synthesis. *Arch. Tierernaehr.* 30, p. 825 - 834
- VON SCHMETTOW, R. & R. FUNK (2007): Persönliche Mitteilung am 16.03.2007
- WANDEL, H. (2003): Ausführung und Sanierung von Laufflächen-Weiche Laufflächen. Arbeitsgemeinschaft Landtechnik und ländliches Bauwesen Baden-Württemberg e.V., Fachgespräch, 27. November 2003 in Roßberg
- WANDEL, H. (2007): Persönliche Mitteilung. 13. März 2007, 09:13 Uhr
- WESTERMANN (2007): Mein lieber Schieber. In: Profi (Hrsg.). Münster: Landwirtschaftsverlag GmbH, 01/2007, S. 70 - 74

- WHEELER, E. F. (2006): Persönliche Mitteilung. Pennsylvania State University, Congress Agricultural Engineering for a Better World, AgEng 2006 in Bonn, 03.-07.09.2006
- WHITELAW, F. G., J. S. MILNE & S. A. WRIGHT (1991): Urease (E. C. 3.5.1.5) inhibition in the sheep rumen and its effect on urea and nitrogen metabolism. *Br. J. Nutr.* 66, p. 209 - 225
- WORTHINGTON BIOCHEM.COM (2004): Urease. <http://www.biochem.com/URC/default.html>, 21.05.2004, S. 1 - 7
- WÖRNER, E., E. GALLMANN & P. REITZ (1997): Ammonium-Stickstoff-Bestimmungen bei der landwirtschaftlichen Emissionsmessung. In: *CLB Chemie in Labor und Biotechnik*, 48. Jahrgang, Heft 9/1997, S. 386 - 388
- ZANTUA, M. I. & J. M. BREMNER: (1977): Stability of urease in soils. *Soil Biol. Biochem.* 9:135 - 140
- ZÄH, H. (2007): Bild im Artikel, Mein lieber Schieber. In: *Profi* (Hrsg.). Münster: Landwirtschaftsverlag GmbH, 01/2007, S. 70 - 74

10 Anhang

Stationäre Schieberentmistung



(verändert nach BETEBE 2006)



(verändert nach BETEBE 2006)

Autonomer Stallreinigungsroboter



(verändert nach JOZ TECH 2006)



(verändert nach JOZ TECH 2006)

Batteriebetriebener Spaltenreiniger



(verändert nach ZÄH 2007)



(verändert nach HEITMANN 2006)

Abb. A 1: Entmistungssysteme für Rinderställe; Stationäre Schieberentmistung (oben), Stallreinigungsroboter (Mitte) und Batteriebetriebener Spaltenreiniger (unten); (verändert nach BETEBE 2006; JOZ TECH 2006; HEITMANN 2006 und ZÄH 2007)

Tab. A 1: Unterstellte Parameter zur Berechnung von Harnstoffhydrolyseraten in Rinderexkrementen

Modell Annahmen		Randbedingungen	Literatur
1 g Urease spaltet bei 20°C in 1 min ca. 60 g Harnstoff	Lineare Beziehung zwischen Bakterienzahl und Ureaseaktivität und -menge		AMTUL et al. (2002) PEARSON et al. 2000) KARPLUS et al. (1997)
Zwischen $1.1 \cdot 10^8$ und $3.6 \cdot 10^8$ Bakterienzellen/TS Kot	Zwischen $1.1 \cdot 10^8$ und $3.6 \cdot 10^8$ Bakterienzellen/TS Kot		HRUBANT et al. (1972)
Gut 1/3 des menschlichen Stuhls Bakterien	Zwischen $1.1 \cdot 10^8$ und $3.6 \cdot 10^8$ Bakterienzellen/TS Kot		SONNENBORN und GREINWALD (1991)
Zusammensetzung der Kotmikroflora	$1.0 \cdot 10^6$ bis $1.0 \cdot 10^8$ ureasepositive Zellen/TS Kot	20 °C	---
Proteingehalt einer Bakterienzelle	Proteingehalt einer Zelle 0,1 ng		---
Urease bis zu 10 % des Zellproteins von <i>Helicobacter pylori</i>	Urease zwischen 1 und 10 % des Gesamtproteins der Zelle		MOBLEY (2001)
TS Rinderflüssigmist von 6 bis 10 %, 7,5% TS Rinderfestmist 22 %, 25 %	TS Rindermist 22 %, TS Rindergülle 10 %,		HYDRO AGRI(1993) KTBL (2005)

Tab. A 2: Im Stall kontinuierlich und diskontinuierlich erfasste Randparameter

Parameter	Position	Fabrikat	Genauigkeit	Messbereich
Kontinuierliche Erfassung				
Temperatur Luftfeuchte	1 • Außen Nord 1 • Traufe Ost	testo® 175-H2	± 3 % rF (kapazitiv) ± 0,5 K (NTC-Widerstand)	0 bis 100 % rF -20 bis +70 °C
	2 • Stall Innen	testo® 177-H1	± 2 % rF (kapazitiv) ± 0,5 K (NTC-Widerstand)	0 bis 100 % rF -20 bis +70 °C
	2 • Stall Innen	testo® 175-T2	± 0,5 K (NTC-Widerstand)	
Oberflächentem- peraturfühler	2 • Beton 2 • Gummi	testo® 177-H1 testo® 175-T2	± 0,2 K (Thermoelement Typ T)	-50 bis +80 °C
Temperatur ¹ Luftfeuchte ¹	Datenlogger in Oberflächenhöhe aufgestellt	Rotronic® Hy- groclip-S	± 0,3 K (PT 100, Widerstand) ± 1,5 % rF (kapazitiv)	0 bis 100 % rF -40 bis +85 °C
Belagdicke ¹	An den Messposi- tionen	Visuell	---	0 bis 3 mm
Bodenfeuchte ¹	An den Messposi- tionen	Visuell	---	Naß, Feucht, Tro- cken
Diskontinuierliche Erfassung				
Oberflächen pH- Wert ¹	Ausgewählte Bo- denbereiche	- WtW-Multi 340i mit - SenTix® Sur Oberflächen- messkette	- ± 0,01 pH - Flachmembran, Ring- spaltdiaphragma	0 bis 14
Infrarot- Oberflächentem- peratur ¹	Im Bereich der mobilen Mess- kammern	Scan Temp 0-1353	± 1 K Auflösung 0,1 °C	-32 bis 600 °C
Temperatur- und Luftfeuch- teabgleich		testo® 645 und Präzisionsfüh- ler mit Zertifi- kat	± 1 % rF ± 0,4 K	0 bis 100 % rF -20 bis +70 °C

¹ Erfasste Randparameter und verwendete Messgeräte im Schweinemaststall

Tab. A 3: Datenzusammensetzung im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem

44 Hauptversuche	Datensätze (Dynamische Konzentrationsverläufe)	Aggregierte Datensätze ^{1, 2)} (Summenbildung)
Insgesamt	41418, davon 33238 Rind 8180 Schwein	384, davon 308 Rind 76 Schwein
Grundzusammenhänge der Freisetzung (Intervalle 1 bis 7)	33438, davon 27358 Rind 6080 Schwein	308, davon 252 Rind 56 Schwein
Analyse der Inhibitorwirkung (Intervalle 4 bis 7)	18478, davon 15118 Rind 3360 Schwein	176, davon 144 Rind 32 Schwein

¹⁾ Aggregierte Summen für Intervalle Nr. 1, Nr. 2, Nr. 4, Nr. 5 und Nr. 6 bestehen aus jeweils 80 Datensätzen

²⁾ Aggregierte Summen für Intervalle Nr. 3 und Nr. 7 bestehen aus jeweils 180 Datensätzen

44 Hauptversuche	Ureaseaktivitätsmessung im WiWaSys				
Messposition	UA 1 [n]	UA 3 [n]	UA 4 [n]	UA 5 [n]	Gesamt
Nr. 1 (hintere Hälfte)	25	35	14	37	
Nr. 2 (hintere Hälfte)	25	38	18	40	
Nr. 3 (vordere Hälfte)	31	39	15	39	
Nr. 4 (vordere Hälfte)	25	36	13	41	
Anzahl Messwerte	106	148	60	157	<u>471</u> ¹
Anzahl Mittelwerte ²	38	44	18	44	

¹ Für einen Messwert mussten 2 Proben (t_0 und t_{30}) auf dem Boden genommen werden

² Jeder Mittelwert in einem Versuchsdurchlauf setzte sich aus bis zu vier Einzelmessungen zusammen. Ausgelaufene Proben wurden generell eliminiert.

Tab. A 4: Datenzusammensetzung im Praxisstall

	Feldbezeichnung (Ureaseaktivitätsmessung)				Gesamt [n]
	0	1	2	3	
Liegeboxenlaufstall	125	112	507	637	1381
Schweinemaststall	188	50	89	142	469
Gesamt [n]	313	162	596	779	<u>1850</u> ¹

¹ Für einen Messwert mussten 2 Proben (t_0 und t_{30}) auf dem Stallboden genommen werden

Tab. A 5: Ammoniakemission je Subintervall [$\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] auf mit Rinder- und Schweineflüssigmist verschmutzten Oberflächen (exemplarisch)

Hauptversuche (HV) Rind-ohne Ureaseinhibitor-Versuch 98+99 [n = 2]

 NH_3 -Aktivität je Subintervall [$\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$]

Intervallnr.	Subintervall [1-5]	N	Mittelwert	Abweichung vom Mittelwert [%]	Median	Minimum	Maximum	Standard Abweichung	Varianz	Standardfehler des Mittelwertes
Nr. 1	Nr. 1	2	226,2	54,2	226,2	215,0	237,5	15,9	251,8	11,2
	Nr. 2	2	340,3	81,5	340,3	314,1	366,5	37,1	1374,3	26,2
	Nr. 3	2	528,5	126,6	528,5	456,2	600,7	102,1	10433,4	72,2
	Nr. 4	2	574,4	137,6	574,4	493,0	655,8	115,2	13263,4	81,4
Mittelwert			417,4	100,0						
Nr. 2	Nr. 1	2	455,3	57,7	455,3	408,5	502,0	66,2	4377,5	46,8
	Nr. 2	2	661,3	83,8	661,3	611,2	711,4	70,8	5019,7	50,1
	Nr. 3	2	986,9	125,1	986,9	838,4	1135,3	209,9	44072,8	148,4
	Nr. 4	2	1052,9	133,4	1052,9	854,5	1251,3	280,6	78711,8	198,4
Mittelwert			789,1	100,0						
Nr. 3	Nr. 5	2	1242,4		1242,4	1046,6	1438,2	276,9	76672,2	195,8
Nr. 4	Nr. 1	2	925,1	89,8	925,1	797,9	1052,3	179,9	32353,5	127,2
	Nr. 2	2	1740,0	168,8	1740,0	1707,2	1772,8	46,4	2149,3	32,8
	Nr. 3	2	1077,9	104,6	1077,9	1012,2	1143,6	92,9	8631,5	65,7
	Nr. 4	2	379,5	36,8	379,5	354,8	404,3	35,0	1224,7	24,7
Mittelwert			1030,6	100,0						
Nr. 5	Nr. 1	2	714,1	74,3	714,1	691,1	737,1	32,5	1057,7	23,0
	Nr. 2	2	1338,7	139,3	1338,7	1336,2	1341,1	3,4	11,8	2,4
	Nr. 3	2	1164,4	121,2	1164,4	1142,8	1185,9	30,5	928,1	21,5
	Nr. 4	2	625,5	65,1	625,5	541,5	709,6	118,9	14130,3	84,1
Mittelwert			960,7	100,0						
Nr. 6	Nr. 1	2	815,2	75,0	815,2	787,6	842,8	39,0	1518,9	27,6
	Nr. 2	2	1444,1	132,8	1444,1	1341,6	1546,5	144,9	20987,5	102,4
	Nr. 3	2	1352,3	124,4	1352,3	1246,9	1457,7	149,0	22212,3	105,4
	Nr. 4	2	737,1	67,8	737,1	695,2	779,0	59,3	3515,7	41,9
Mittelwert			1087,2	100,0						
Nr. 7	Nr. 5	2	330,9		330,9	326,5	335,4	6,3	39,8	4,5

Hauptversuche (HVS) Schwein-ohne Ureaseinhibitor-Versuch 104+105 [n = 2]

 NH_3 -Aktivität je Subintervall [$\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$]

Intervallnr.	Subintervall [1-5]	N	Mittelwert	Abweichung vom Mittelwert [%]	Median	Minimum	Maximum	Standard Abweichung	Varianz	Standardfehler des Mittelwertes
Nr. 1	Nr. 1	2	507,5	67,0	507,5	460,2	554,9	66,9	4476,9	47,3
	Nr. 2	2	1035,6	136,8	1035,6	998,8	1072,4	52,1	2709,4	36,8
	Nr. 3	2	1032,7	136,4	1032,7	1019,4	1046,0	18,8	353,4	13,3
	Nr. 4	2	452,2	59,7	452,2	434,0	470,3	25,6	657,0	18,1
Mittelwert			757,0	100,0						
Nr. 2	Nr. 1	2	822,8	87,2	822,8	820,0	825,6	4,0	15,9	2,8
	Nr. 2	2	1534,4	162,6	1534,4	1480,4	1588,4	76,3	5829,1	54,0
	Nr. 3	2	1000,2	106,0	1000,2	956,6	1043,7	61,6	3789,5	43,5
	Nr. 4	2	418,1	44,3	418,1	415,7	420,5	3,4	11,6	2,4
Mittelwert			943,9	100,0						
Nr. 3	Nr. 5	2	158,9		158,9	149,0	168,8	14,0	196,8	9,9
Nr. 4	Nr. 1	2	855,2	98,9	855,2	827,7	882,6	38,8	1505,8	27,4
	Nr. 2	2	1656,1	191,5	1656,1	1627,7	1684,5	40,1	1609,9	28,4
	Nr. 3	2	717,6	83,0	717,6	694,7	740,6	32,4	1052,9	22,9
	Nr. 4	2	231,0	26,7	231,0	220,7	241,2	14,5	209,9	10,2
Mittelwert			865,0	100,0						
Nr. 5	Nr. 1	2	767,5	91,5	767,5	748,0	786,9	27,5	756,1	19,4
	Nr. 2	2	1488,5	177,5	1488,5	1379,0	1598,1	154,9	23988,6	109,5
	Nr. 3	2	794,5	94,7	794,5	783,8	805,2	15,2	230,0	10,7
	Nr. 4	2	304,5	36,3	304,5	279,7	329,3	35,1	1231,7	24,8
Mittelwert			838,8	100,0						
Nr. 6	Nr. 1	2	874,3	96,2	874,3	793,4	955,2	114,4	13089,8	80,9
	Nr. 2	2	1510,4	166,2	1510,4	1491,1	1529,8	27,3	747,6	19,3
	Nr. 3	2	903,5	99,4	903,5	854,9	952,2	68,8	4737,6	48,7
	Nr. 4	2	347,1	38,2	347,1	326,8	367,4	28,8	827,0	20,3
Mittelwert			908,8	100,0						
Nr. 7	Nr. 5	2	121,6		121,6	113,8	129,4	11,0	121,9	7,8

Tab. A 6: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] auf sterilen Glasplatten, fabrikneuen Versuchsbodenbelägen und hochdruckgereinigten Versuchs- und Stallböden

Sauberkeit Messort Bodenmaterial	Sterile Glasplatte		Fabrikneuer Versuchsboden		Hochdruckgereinigter		
			Beton	Gummi	Versuchsboden Beton-Gummi	Stallboden Beton	Gummi
Temperatur [°C]	17	33	23	23	22	25	25
Anzahl [n]	28	21	8	8	7	6	6
UA Mittelwert	1	6	5	13	76	142	245
UA Min – Max	-27 – 23	-37 - 63	-8 - 18	-12 -46	-9 – 194	28 - 495	41 - 626
UA 25 – 75 % Perzentil	-5 - 5	-2 - 7	-8 - 10	-9 - 21	19 – 109	48 - 139	42 – 417
UA Standard abweichung	11	20	10	19	69	177	225

UA $\hat{=}$ Ureaseaktivität

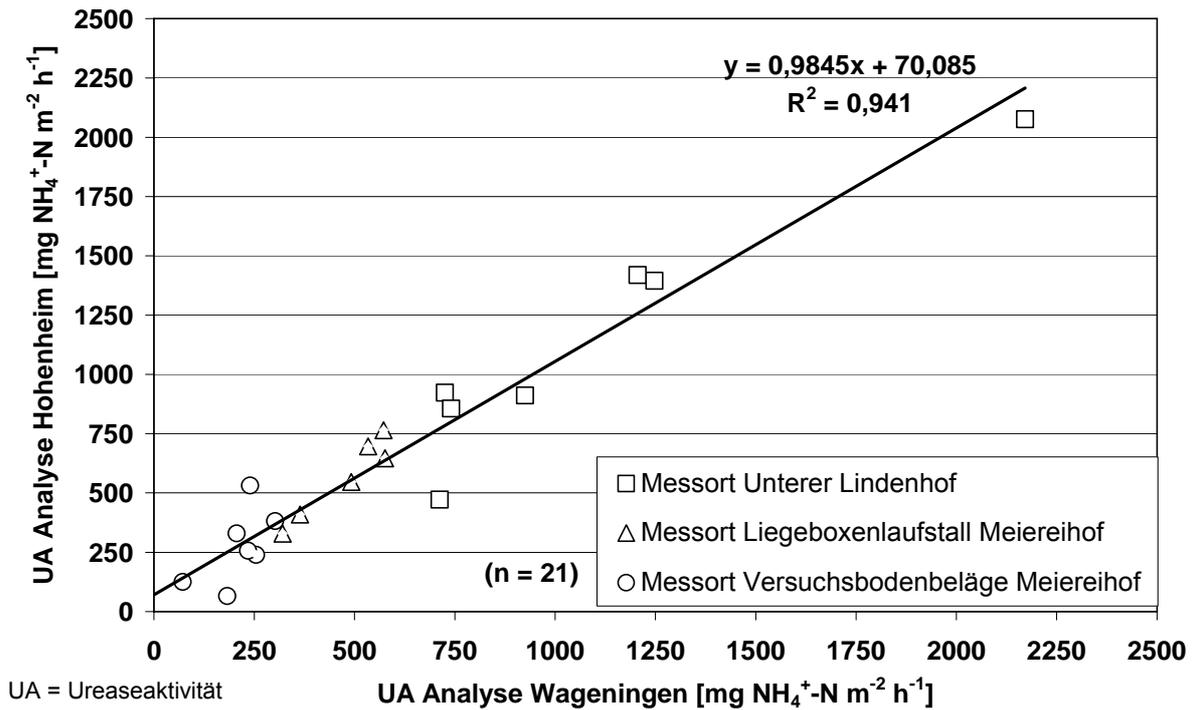


Abb. A 2: Kontrolle der Analyse der Ureaseaktivitätsbestimmung durchgeführt in Wageningen und Hohenheim

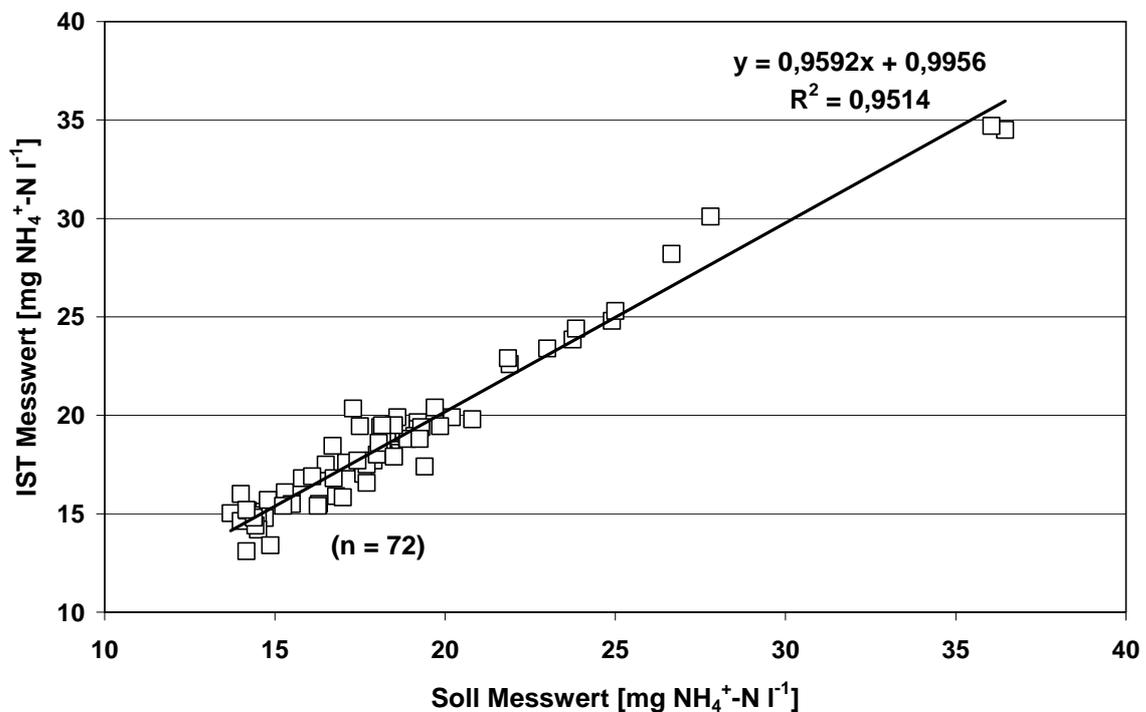


Abb. A 3: Kontrolle der Ureaseaktivitätsbestimmung auf probenspezifische Störungen bei der Laboranalyse in Hohenheim



Abb. A 5: Windtunnel-Wasserbad-Messsystem (oben), Aufbau der mobilen statischen Messkammern im Stall (Mitte) und Einwegspritze zur Applikation von Harnstoff- und Ureaseinhibitorlösung (unten)

Tab. A 7: Natürliche Variationsbreite der Hauptmessparameter und Randparameter aus der Summe der Standardabweichungen in Zuluft und Abluft bei abgestuften Luftgeschwindigkeiten im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem

Hauptmessparameter Randparameter	[n]	Soll	\bar{x}	Σ $s_{Zuluft} + s_{Abluft}$	VK [%]	Abweichung [%]
NH ₃ -Konzentration [ppm]	300	---	1,7	0,5	---	0,5
Lufttemperatur _{Windkanal} [°C]	300	---	21,9	0,2	0,9	0,9
Relative Luftfeuchte _{Windkanal} [%]	300	---	20,6	0,6	2,9	2,9
$v_{Sensor I}$ [m s ⁻¹]	300	0,10	0,08	0,004	4,9	5
$v_{Sensor II}$ [m s ⁻¹]	300	0,10	0,07	0,005	6,9	7
Temperatur _{Oberflächensensor I} [°C]	300	---	19,0	0,1	0,3	0,3
Temperatur _{Oberflächensensor II} [°C]	300	---	19,3	0,1	0,3	0,3
Volumenstrom [m ³ min ⁻¹]	300	---	0,77	0,007	0,9	0,9
NH ₃ -Emission [mg h ⁻¹]	300	---	55,3	s = 15,9	28,8	28,8
NH ₃ -Konzentration [ppm]	400	---	1,4	0,4	---	0,4
Lufttemperatur _{Windkanal} [°C]	400	---	21,6	0,3	1,4	1,4
Relative Luftfeuchte _{Windkanal} [%]	400	---	23,3	1,0	4,3	4,3
$v_{Sensor I}$ [m s ⁻¹]	400	0,20	0,17	0,016	9,2	9
$v_{Sensor II}$ [m s ⁻¹]	400	0,20	0,15	0,011	7,4	7
Temperatur _{Oberflächensensor I} [°C]	400	---	22,3	0,1	0,3	0,3
Temperatur _{Oberflächensensor II} [°C]	400	---	20,3	0,1	0,3	0,3
Volumenstrom [m ³ min ⁻¹]	400	---	1,56	0,008	0,5	0,5
NH ₃ -Emission [mg h ⁻¹]	400	---	92,8	s = 26,1	28,1	28,1
NH ₃ -Konzentration [ppm]	130	---	1,8	0,5	---	0,5
Lufttemperatur _{Windkanal} [°C]	130	---	22,4	0,3	1,3	1,3
Relative Luftfeuchte _{Windkanal} [%]	130	---	31,9	1,3	4,1	4,1
$v_{Sensor I}$ [m s ⁻¹]	130	0,40	0,45	0,036	8,0	8
$v_{Sensor II}$ [m s ⁻¹]	130	0,40	0,43	0,030	6,9	7
Temperatur _{Oberflächensensor I} [°C]	130	---	22,6	0,1	0,3	0,3
Temperatur _{Oberflächensensor II} [°C]	130	---	21,6	0,1	0,3	0,3
Volumenstrom [m ³ min ⁻¹]	130	---	3,38	0,040	1,2	1,2
NH ₃ -Emission [mg h ⁻¹]	130	---	258,6	s = 68,8	26,6	26,6
NH ₃ -Konzentration [ppm]	160	---	2,2	0,5	---	0,5
Lufttemperatur _{Windkanal} [°C]	160	---	24,0	0,3	1,3	1,3
Relative Luftfeuchte _{Windkanal} [%]	160	---	21,6	0,5	2,3	2,3
$v_{Sensor I}$ [m s ⁻¹]	160	0,70	0,71	0,039	5,5	5
$v_{Sensor II}$ [m s ⁻¹]	160	0,70	0,68	0,032	4,7	5
Temperatur _{Oberflächensensor I} [°C]	160	---	21,3	0,1	0,3	0,3
Temperatur _{Oberflächensensor II} [°C]	160	---	20,6	0,1	0,3	0,3
Volumenstrom [m ³ min ⁻¹]	160	---	4,78	0,052	1,1	1,1
NH ₃ -Emission [mg h ⁻¹]	160	---	447,0	s = 96,7	21,6	21,6

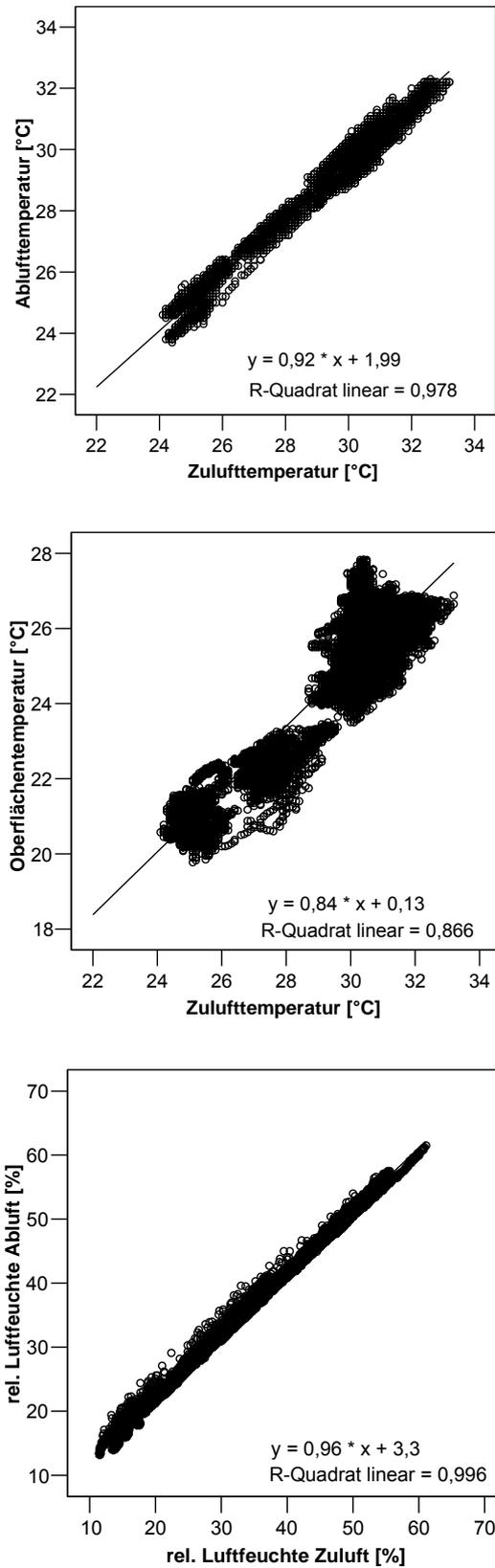


Abb. A 6: Regression und Bestimmtheitsmaße von Hauptmessparametern im Windkanal

Tab. A 8: Randparameter bei Versuchen im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem im NH₃-Freisetzungsintervall Nr. 1 bis Nr. 7

Soll Lufttemperatur Windkanal	Statistische Lagemaße	Zuluft		Abluft		Oberflächen		Labor Temperatur [°C]	Luft Geschwindigkeit [m s ⁻¹]	Volumenstrom [m ³ h ⁻¹]
		Temperatur [°C]	Feuchte [%]	Temperatur [°C]	Feuchte [%]	Temperatur [°C]	Temperatur [°C]			
25°C	Anzahl	4560	4560	4560	4560	4560	4560	4560	4560	4560
	Mittelwert	25,1	42,2	25	44,1	21	24,9	0,089	42,4	
	Standardabweichung	0,4	10,1	0,5	9,6	0,5	0,5	0,0052	1,1	
	Minimum - Maximum	24,1-26,5	25,3-61,1	23,7-28,4	28,1-61,5	19,8-22,4	23,9-26,7	0,08-0,17	40,5-45,0	
	25% - 75% Perzentil	24,9-25,3	30,3-50,8	24,6-25,3	32,8-52,6	20,7-21,3	24,5-25,2	0,085-0,090	41,7-43,8	
	Variationskoeffizient [%]	2	24	2	22	2	2	6	3	
27°C	Anzahl	3040	3040	3040	3040	3040	3040	3040	3040	3040
	Mittelwert	27,5	32,1	27,3	35	22,3	26,5	0,092	42,1	
	Standardabweichung	0,6	2,9	0,6	9,2	0,5	0,6	0,0046	0,8	
	Minimum - Maximum	24,8-29,6	24,1-40,0	24,5-29,1	14,6-52,7	20,1-23,5	24,0-28,4	0,09-0,12	40,5-43,8	
	25% - 75% Perzentil	27,1-27,8	29,7-34,8	27,0-27,6	32,4-37,6	22,1-22,6	26,1-26,7	0,090-0,095	41,4-42,9	
	Variationskoeffizient [%]	2	9	2	26	2	2	5	2	
30°C	Anzahl	21618	21618	21618	21618	21618	21618	21618	21618	21618
	Mittelwert	30,7	28,5	30,2	30,7	25,6	29,9	0,092	41,8	
	Standardabweichung	0,6	9,6	0,6	9,2	0,7	0,7	0,0051	0,9	
	Minimum - Maximum	28,7-33,2	11,8-51,1	28,0-32,3	14,6-52,7	23,5-27,5	27,9-32,5	0,08-0,14	39,6-44,7	
	25% - 75% Perzentil	30,3-31,3	21,2-35,5	29,9-30,6	23,1-37,3	25,1-26,2	29,4-30,3	0,090-0,095	41,1-42,3	
	Variationskoeffizient [%]	2	34	2	30	3	2	6	2	

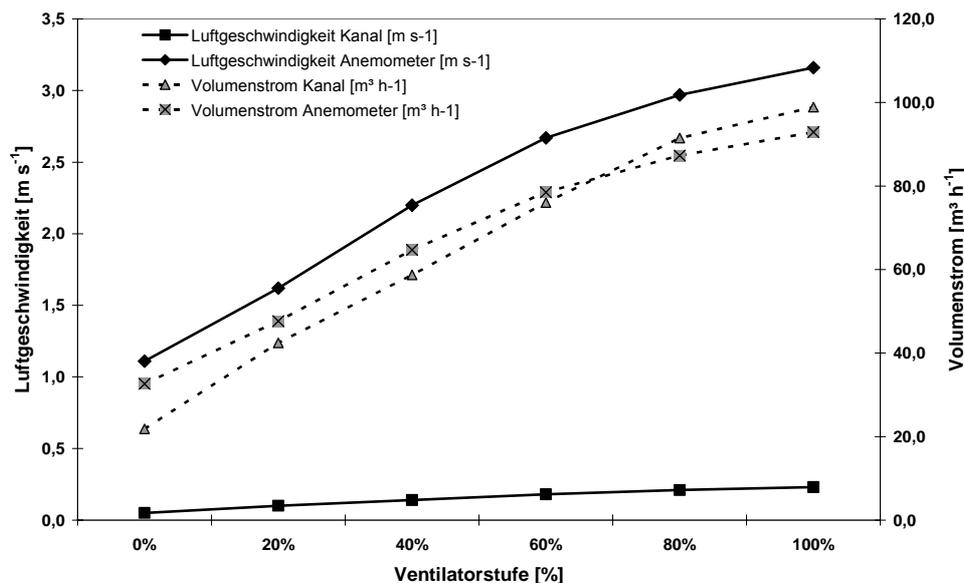


Abb. A 8: Durch Rastermessungen gemessene Strömungsgeschwindigkeiten und abgeleitete Volumenströme im Windkanal und in der Beruhigungstrecke bei planbefestigtem Betonboden

Tab. A 9: Durch Bilanzierung gemessene Strömungsgeschwindigkeiten und abgeleitete Volumenströme im Windkanal und in der Beruhigungstrecke für planbefestigtem Betonboden exemplarisch (oben) und weiteren Bodenmaterialien (unten)

Planbefestigter Betonboden (exemplarisch)

Messaufbau B (planbef. Betonboden)	Ventilatorstufe					
	0%	20%	40%	60%	80%	100%
Luftgeschwindigkeit Kanal [m s ⁻¹]	0,05	0,10	0,14	0,18	0,21	0,23
Volumenstrom Kanal [m ³ h ⁻¹]	21,8	42,5	58,7	76,0	91,5	98,9
Luftgeschwindigkeit Anemometer [m s ⁻¹]	1,1	1,6	2,2	2,7	3,0	3,2
Volumenstrom Anemometer [m ³ h ⁻¹]	32,6	47,6	64,7	78,5	87,3	92,9
Diff. Volumenstrom Kanal-Anemometer [m³ h⁻¹]	-10,8	-5,2	-6,0	-2,5	4,2	6,0
Volumenstrom Kanal/Abweichung Anemometer (%)	-33,1	-10,9	-9,3	-3,1	4,8	6,4

Volumenstromabweichung für weitere Bodenmaterialien

Messaufbau	Ventilatorstufe					
	0%	20%	40%	60%	80%	100%
A Gummispalte (grosses Segment)	-35,1	-18,5	-4,4	-2,0	6,8	6,4
A Gummispalte (ohne Segment)	-26,8	-19,0	-4,4	-3,2	-0,1	6,4
A Betonspalte quer (grosses Segment)	-28,6	-18,2	-5,7	2,2	1,2	3,3
A Betonspalte quer (ohne Segment)	-29,8	-19,9	-12,1	-1,0	0,1	7,1
A Betonspalte längs (grosses Segment)	-34,1	-12,7	-8,7	-4,0	4,2	-2,8
A Betonspalte längs (ohne Segment)	-41,4	-16,3	-3,8	2,3	3,8	4,4
B Planbefestigter Betonboden	-33,1	-10,9	-9,3	-3,1	4,7	6,4
B Planbefestigter Gussasphalt	-37,1	-21,0	-6,3	-0,8	1,1	7,4
B Planbefestigter Gummi (Raute)	-20,9	-27,5	-10,3	-4,6	6,2	8,6
B Planbefestigter Gummi (Hammer)	-37,2	-21,0	-4,6	2,1	6,4	10,8
Mittelwert Volumenstrom Abweichung Kanal/Anemometer [%]	-32,4	-18,5	-6,9	-1,2	3,4	5,8
Standardabweichung [± %]	6,0	4,6	2,9	2,6	2,7	3,6
Variationskoeffizient [%]	-18,4	-25,0	-42,1	-215,9	77,7	62,8

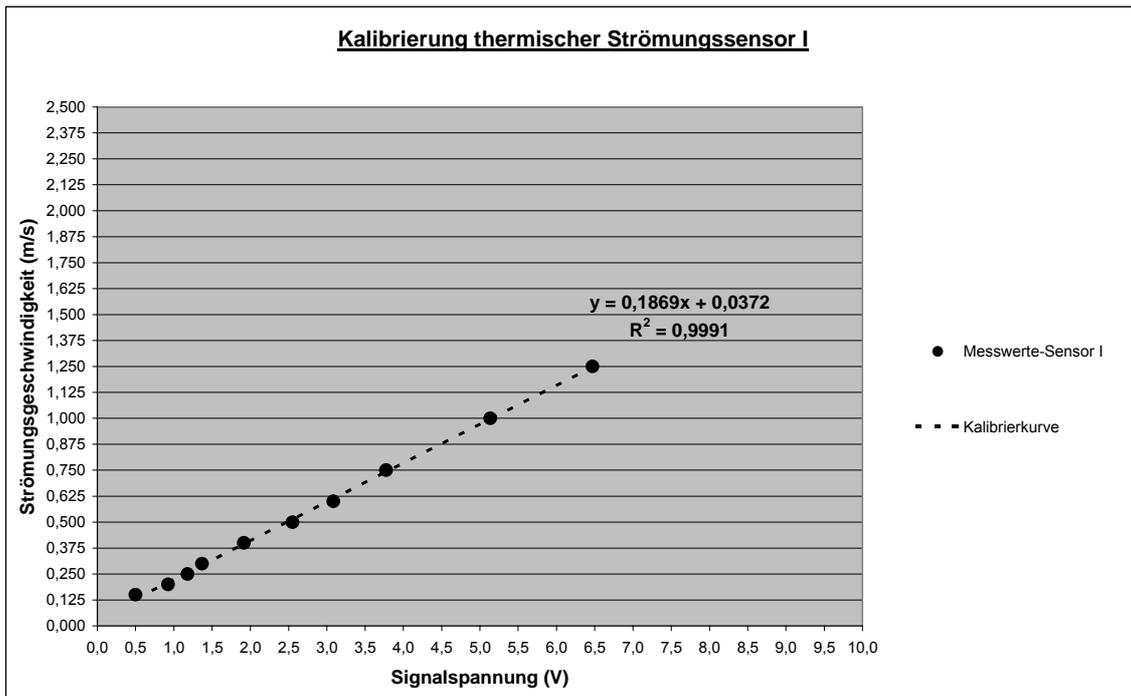


Abb. A 9: Kalibrierkurve für Strömungssensor I, ermittelt im Prüfkanal des Instituts für Agrartechnik

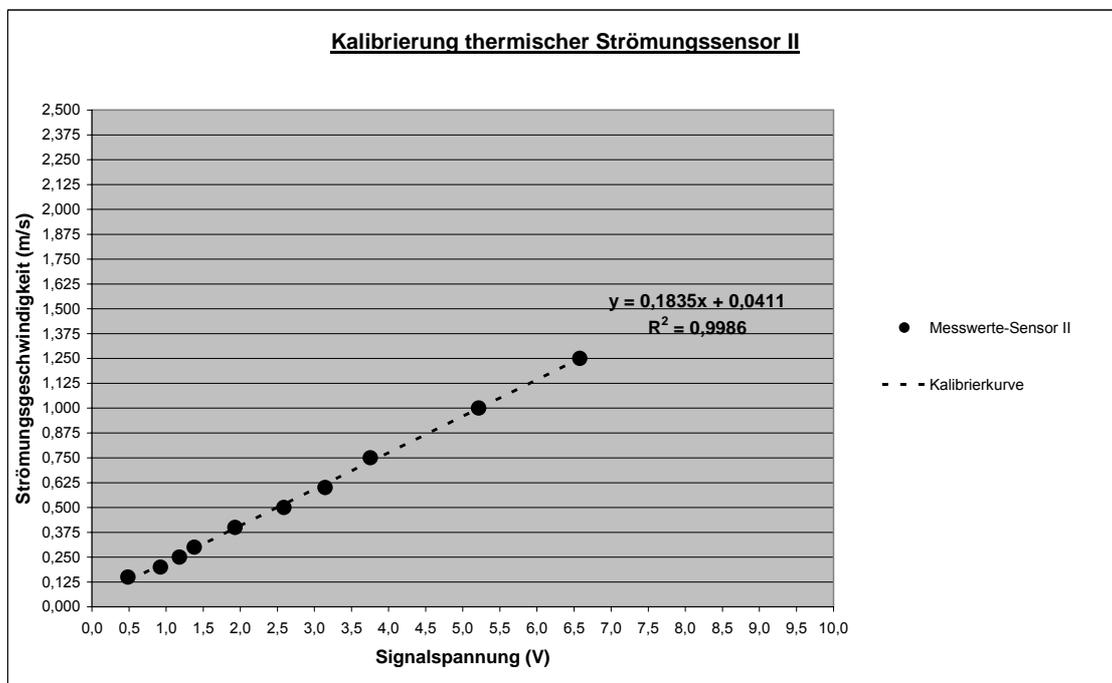
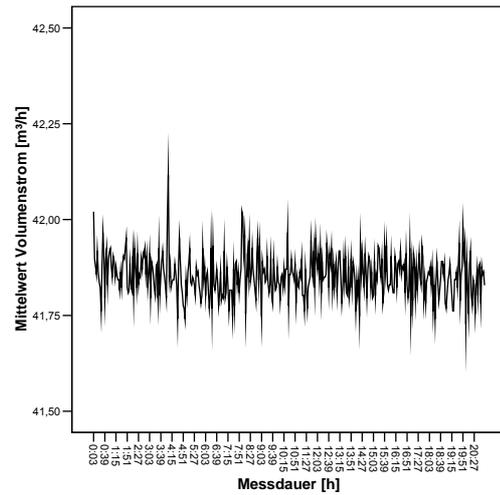
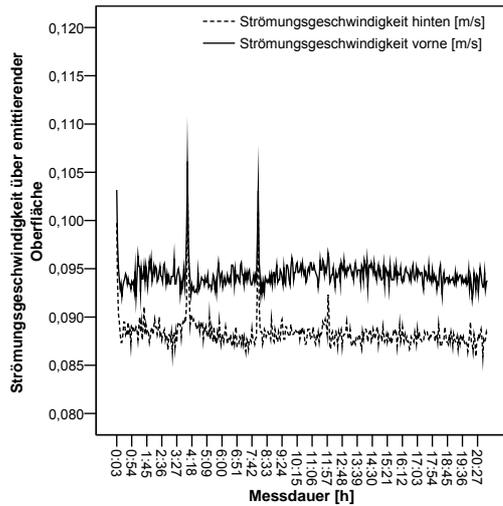
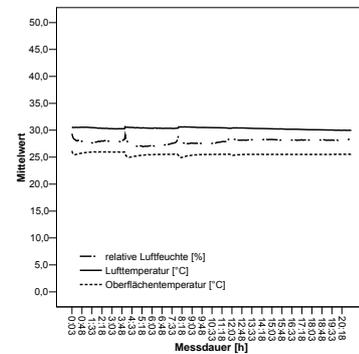
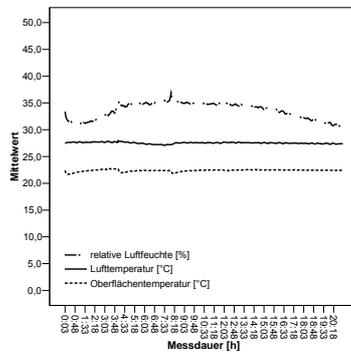
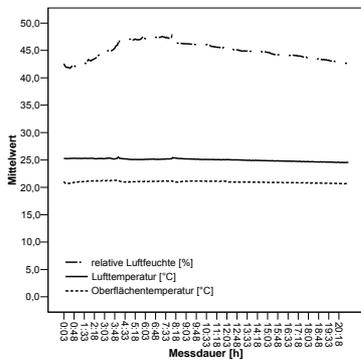


Abb. A 10: Kalibrierkurve für Strömungssensor II, ermittelt im Prüfkanal des Instituts für Agrartechnik



Verlauf der Strömungsgeschwindigkeit [m s^{-1}] circa 1 cm über der emittierenden Oberfläche

Verlauf des Volumenstroms [$\text{m}^3 \text{h}^{-1}$] in der Abluftstrecke



25 °C

27 °C

30 °C

Verlauf von relativer Luftfeuchte [%], Lufttemperatur [°C] und Oberflächentemperatur [°C]

Abb. A 11: Verlauf der Randparameter im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem bei Ammoniakfreisetzungintervall Nr. 4, Nr. 5, Nr. 6 und Nr. 7 und 25 °C, 27 °C und 30 °C Lufttemperatur

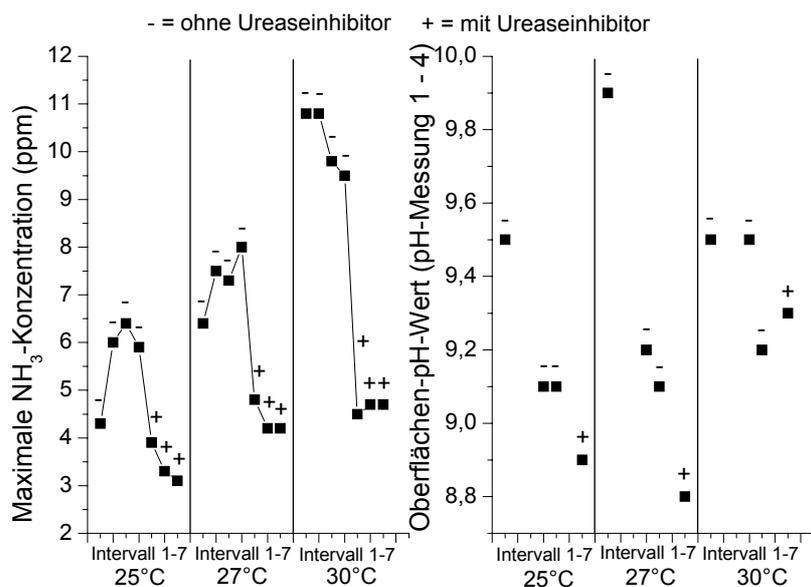
Tab. A 10: Ammoniakemission über vier Stunden [$\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-2} \text{ 4h}^{-1}$] bei Lufttemperaturen von 25 °C, 27 °C und 30 °C ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor (Einmalige Inhibitoraufgabe)

Luft Temperatur	NH ₃ -Emission NH ₃ -Minderung	Anzahl (n)	NH ₃ -Freisetzungintervall		
			Nr. 4 (4h) (ohne UI)	Nr. 5 (4h) (mit UI)	Nr. 6 (4h) (mit UI)
25 °C	Mittelwert	4/4/4	1879	1268	932
	Min - Max		1012 - 2793	729 - 1841	366 - 1538
	Standardabweichung		917	543	554
	Median		1856	1250	912
	25% - 75% Perzentil		1012 - 2539	729 - 1613	366 - 1252
	Niveau [%]		100	67	50
	Minderung 1/2 [%]		---	33	50
	Minderung Ø [%]		---		41
27 °C	Mittelwert	4/4/4	2535	1598	1268
	Min - Max		2119 - 2821	1274 - 2024	844 - 1662
	Standardabweichung		315	312	357
	Median		2599	1548	1283
	25% - 75% Perzentil		2119 - 2731	1274 - 1566	844 - 1435
	Niveau [%]		100	63	50
	Minderung 1/2 [%]		---	37	50
	Minderung Ø [%]		---		43
30 °C	Mittelwert	4/4/4	2697	1431	1403
	Min - Max		2295 - 2992	1200 - 1617	959 - 1882
	Standardabweichung		291	174	380
	Median		2751	1454	1386
	25% - 75% Perzentil		2295 - 2766	1200 - 1483	959 - 1442
	Niveau [%]		100	53	52
	Minderung 1/2 [%]		---	47	48
	Minderung Ø [%]		---		47

UI $\hat{=}$ Ureaseinhibitor**Tab. A 11:** Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] bei Lufttemperaturen von 25 °C, 27 °C und 30 °C ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor (Einmalige Inhibitoraufgabe)

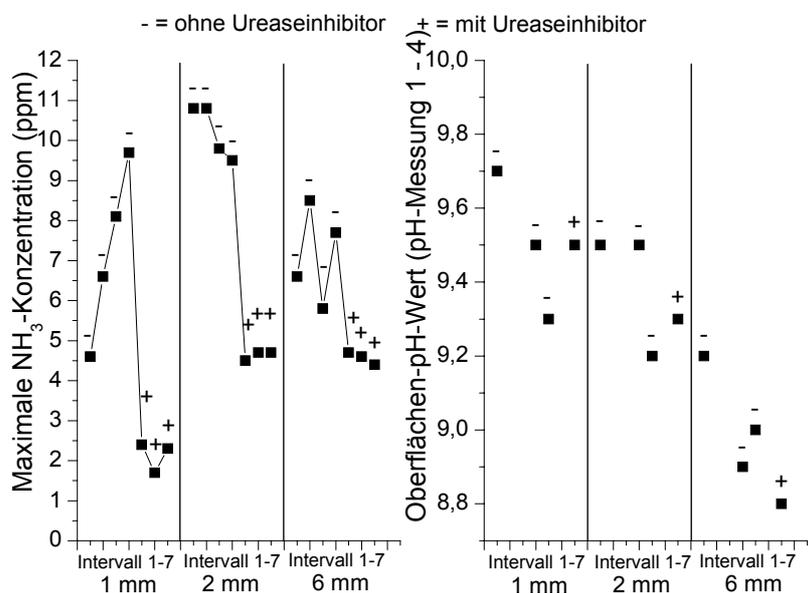
Luft Temperatur	Ureaseaktivität UA-Minderung	Anzahl (n)	Referenzureaseaktivität (ohne UI)	Ureaseaktivität (mit UI)
25 °C	Mittelwert	4/4	1120	266
	Min - Max		120 - 3008	-39 - 681
	Standardabweichung		775	234
	Median		1145	141
	25 - 75% Perzentil		499 - 1467	105 - 481
	Niveau [%]		100	24
	Minderung [%]		---	76
27 °C	Mittelwert	4/4	1747	401
	Min - Max		1349 - 2415	113 - 619
	Standardabweichung		294	141
	Median		1739	381
	25 - 75% Perzentil		1538 - 1820	300 - 507
	Niveau [%]		100	23
	Minderung [%]		---	77
30 °C	Mittelwert	4/4	2606	332
	Min - Max		1616 - 3840	33 - 766
	Standardabweichung		720	221
	Median		2476	366
	25 - 75% Perzentil		2104 - 2958	136 - 463
	Niveau [%]		100	13
	Minderung [%]		---	87

UA $\hat{=}$ UreaseaktivitätUI $\hat{=}$ Ureaseinhibitor



(jeder pH-Messpunkt entspricht Mittelwert aus 4 Messungen)

Abb. A 12: Verlauf der maximalen Ammoniakkonzentration [ppm] bei Lufttemperaturen von 25 °C, 27 °C und 30 °C ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor (links) und Verlauf des diskontinuierlich gemessenen Oberflächen pH-Wertes (rechts) (Mittelwerte)



(jeder pH-Messpunkt entspricht Mittelwert aus 4 Messungen)

Abb. A 13: Verlauf der maximalen Ammoniakkonzentration [ppm] bei Flüssigstschichtdicken von 1 mm, 2 mm und 6 mm ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor (links) und Verlauf des diskontinuierlich gemessenen Oberflächen pH-Wertes (rechts) (Mittelwerte)

Tab. A 12: Ammoniakemission über vier Stunden [$\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-2} \text{ 4h}^{-1}$] bei Flüssigmistschichtdicken von 1 mm, 2 mm und 6 mm ohne und mit appliziertem U-reaseinhibitor (Einmalige Inhibitoraufgabe)

Schicht Dicke	NH ₃ -Emission Minderung	Anzahl (n)	NH ₃ -Freisetzungsintervall		
			Nr. 4 (4h) (ohne UI)	Nr. 5 (4h) (mit UI)	Nr. 6 (4h) (mit UI)
1 mm	Mittelwert	4/4/4	3063	503	339
	Min - Max		2367 - 3901	417 - 606	229 - 413
	Standardabweichung		643	86	88
	Median		2993	495	357
	25% - 75% Perzentil		2367 - 3140	417 - 540	229 - 408
	Niveau [%]		100	16	11
	Minderung 1/2 [%]		---	84	89
Minderung Ø [%]	---		86		
2 mm	Mittelwert	4/4/4	2697	1431	1403
	Min - Max		2295 - 2992	1200 - 1617	959 - 1882
	Standardabweichung		291	174	380
	Median		2751	1454	1386
	25% - 75% Perzentil		2295 - 2766	1200 - 1483	959 - 1442
	Niveau [%]		100	53	52
	Minderung 1/2 [%]		---	47	48
Minderung Ø [%]	---		47		
6 mm	Mittelwert	4/4/4	2251	1570	1460
	Min - Max		1817 - 2563	1394 - 1696	1206 - 1760
	Standardabweichung		295	103	224
	Median		2347	1584	1404
	25% - 75% Perzentil		1984 - 2449	1531 - 1634	1290 - 1697
	Niveau [%]		100	70	65
	Minderung 1/2 [%]		---	30	35
Minderung Ø [%]	---		33		

UI $\hat{=}$ Ureaseinhibitor**Tab. A 13:** Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] bei Flüssigmistschichtdicken von 1 mm, 2 mm und 6 mm ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor (Einmalige Inhibitoraufgabe)

Schicht Dicke	Ureaseaktivität UA-Minderung	Anzahl (n)	Referenzureaseaktivität (ohne UI)	Ureaseaktivität (mit UI)
1 mm	Mittelwert	4/4	604	271
	Min - Max		329 - 902	-46 - 681
	Standardabweichung		189	238
	Median		667	261
	25 - 75% Perzentil		428 - 709	56 - 471
	Niveau [%]		100	45
	Minderung [%]		---	55
2 mm	Mittelwert	4/4	2606	332
	Min - Max		1616 - 3840	33 - 766
	Standardabweichung		720	221
	Median		2476	366
	25 - 75% Perzentil		2104 - 2958	136 - 463
	Niveau [%]		100	13
	Minderung [%]		---	87
6 mm	Mittelwert	4/4	1442	600
	Min - Max		854 - 2441	177 - 854
	Standardabweichung		499	192
	Median		1421	638
	25 - 75% Perzentil		948 - 1629	513 - 711
	Niveau [%]		100	42
	Minderung [%]		---	58

UA $\hat{=}$ UreaseaktivitätUI $\hat{=}$ Ureaseinhibitor

Tab. A 14: Verlauf der maximalen Ammoniakkonzentration [ppm] bei Lufttemperaturen von 25 °C, 27 °C und 30 °C ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor und diskontinuierlich parallel gemessenem Oberflächen pH-Wert (Mittelwerte)

Einstellung	NH ₃ -Freisetzungsintervall						
	Nr. 1 (4h)	Nr. 2 (4h)	Nr. 3 (9h)	Nr. 4 (4h)	Nr. 5 (4h)	Nr. 6 (4h)	Nr. 7 (9h)
	Ohne Ureaseinhibitor				Mit Ureaseinhibitor		
Lufttemperatur	Oberflächen-pH-Wert (Mittelwert)						
25 °C	9,5			9,1	9,1		8,9
27 °C	9,9			9,2	9,1		8,8
30 °C	9,5			9,5	9,2		9,3
	Maximale NH ₃ -Konzentration (ppm) (Mittelwert)						
25 °C	4,3	6,0	6,4	5,9	3,9	3,3	3,1
27 °C	6,4	7,5	7,3	8,0	4,8	4,2	4,2
30 °C	10,8	10,8	9,8	9,5	4,5	4,7	4,7
N _{Bilanz}	N _{zugeführt/abgeführt} [g]						
N _{zugeführt} [g]	0,93	0,93	---	0,93	0,93	0,93	---
N _{abgeführt} (25 °C)	0,24	0,41	1,03	0,40	0,27	0,20	0,37
N _{abgeführt} (27 °C)	0,37	0,54	0,96	0,54	0,34	0,27	0,58
N _{abgeführt} (30 °C)	0,67	0,84	0,96	0,58	0,31	0,30	0,65

Tab. A 15: Verlauf der maximalen Ammoniakkonzentration [ppm] bei Flüssigmischschichtdicken von 1 mm, 2 mm und 6 mm ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor und diskontinuierlich parallel gemessenem Oberflächen pH-Wert (Mittelwerte)

Einstellung	NH ₃ -Freisetzungsintervall						
	Nr. 1 (4h)	Nr. 2 (4h)	Nr. 3 (9h)	Nr. 4 (4h)	Nr. 5 (4h)	Nr. 6 (4h)	Nr. 7 (9h)
	Ohne Ureaseinhibitor				Mit Ureaseinhibitor		
Schichtdicke	Oberflächen-pH-Wert (Mittelwert)						
1 mm	9,7			9,5	9,3		9,5
2 mm	9,5			9,5	9,2		9,3
6 mm	9,2			8,9	9,0		8,8
	Maximale NH ₃ -Konzentration (ppm) (Mittelwert)						
1 mm	4,6	6,6	8,1	9,7	2,4	1,7	2,3
2 mm	10,8	10,8	9,8	9,5	4,5	4,7	4,7
6 mm	6,6	8,5	5,8	7,7	4,7	4,6	4,4
N _{Bilanz}	N _{zugeführt/abgeführt} [g]						
N _{zugeführt} [g]	0,93	0,93	---	0,93	0,93	0,93	---
N _{abgeführt} (1 mm)	0,23	0,39	0,62	0,66	0,11	0,07	0,23
N _{abgeführt} (2 mm)	0,67	0,84	0,96	0,58	0,31	0,30	0,65
N _{abgeführt} (6 mm)	0,45	0,61	0,64	0,48	0,34	0,31	0,69

Tab. A 16: Ammoniakemission je Intervalldauer [$\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-2} \text{ Intervalldauer}^{-1}$] bei Lufttemperaturen von 25 °C, 27 °C und 30 °C vor und nach ein und zweimaliger Inhibitoraufgabe

Luft Temperatur	NH ₃ -Emission Minderung	Anzahl	NH ₃ -Freisetzungsintervall (Einmalige Inhibitoraufgabe nach Intervall Nr. 4)				NH ₃ -Freisetzungsintervall (Einmalige Inhibitoraufgabe nach Intervall Nr. 4 und Nr. 6)			
			Nr. 4 (4h)	Nr. 5 (4h)	Nr. 6 (4h)	Nr. 7 (9h)	Nr. 4 (4h)	Nr. 5 (4h)	Nr. 6 (4h)	Nr. 7 (9h)
25 °C	Mittelwert	2	1092	808	469	634	2666	1727	1395	2811
	Min - Max		1012 - 1173	729 - 887	366 - 572	559 - 708	2540 - 2793	1614 - 1841	1252 - 1540	2361 - 3262
	Standardabweichung		114	112	146	105	180	161	203	637
	NH ₃ -Niveau [%]		100	74	43	---	100	65	52	---
	Minderung 1/2 [%]		---	26	57	---	---	35	48	---
	Minderung Ø [%]		---		42	---	---		41	---
27 °C	Mittelwert	2	2776	1777	1549	4034	2293	1420	987	1356
	Min - Max		2731 - 2821	1529 - 2024	1435 - 1663	3795 - 4273	2119 - 2467	1274 - 1566	844 - 1130	1304 - 1409
	Standardabweichung		63	350	161	338	246	207	202	75
	NH ₃ -Niveau [%]		100	64	56	---	100	62	43	---
	Minderung 1/2 [%]		---	36	44	---	---	38	57	---
	Minderung Ø [%]		---		40	---	---		48	---
30 °C	Mittelwert	2	2516	1312	1421	3948	2879	1550	1385	2079
	Min - Max		2295 - 2736	1201 - 1424	959 - 1882	3036 - 4860	2766 - 2992	1483 - 1617	1329 - 1442	2057 - 2100
	Standardabweichung		311	158	652	1290	160	95	79	30
	NH ₃ -Niveau [%]		100	52	56	---	100	54	48	---
	Minderung 1/2 [%]		---	48	44	---	---	46	52	---
	Minderung Ø [%]		---		46	---	---		49	---

Tab. A 17: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+ \text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] bei Lufttemperaturen von 25 °C, 27 °C und 30 °C vor und nach ein und zweimaliger Inhibitoraufgabe

Luft Temperatur	Ureaseaktivität UA-Minderung	Anzahl (n)	Einmalige UI-Aufgabe (nach Intervall Nr. 4)		Zweimalige UI-Aufgabe (nach Intervall Nr. 4 und Nr. 6)	
			Referenz-UA (ohne Inhibitor)	UA (mit Inhibitor)	Referenz-UA (ohne Inhibitor)	UA (mit Inhibitor)
25 °C	Mittelwert	2/2/2/2	1072	104	1281	405
	Min - Max		294 - 1955	39 - 376	120 - 3008	139 - 681
	Standardabweichung		552	147	855	206
	Median		1023	88	1269	481
	25 - 75% Perzentil		840 - 1299	-7 - 120	499 - 1467	141 - 557
	Niveau [%]		100	10	100	32
	Minderung [%]		---	90	---	68
27 °C	Mittelwert	2/2/2/2	1915	386	1603	403
	Min - Max		1487 - 2415	266 - 547	1349 - 1820	113 - 619
	Standardabweichung		322	115	185	172
	Median		1870	369	1629	374
	25 - 75% Perzentil		1739 - 2106	268 - 507	1393 - 1788	302 - 510
	Niveau [%]		100	20	100	25
	Minderung [%]		---	80	---	75
30 °C	Mittelwert	2/2/2/2	2661	452	2565	242
	Min - Max		1616 - 3773	155 - 766	1726 - 3840	33 - 514
	Standardabweichung		732	212	758	192
	Median		2726	451	2224	192
	25 - 75% Perzentil		2167 - 2957	308 - 580	2002 - 2958	52 - 424
	Niveau [%]		100	17	100	9
	Minderung [%]		---	83	---	91

UA $\hat{=}$ Ureaseaktivität

UI $\hat{=}$ Ureaseinhibitor

Tab. A 18: Ammoniakemission je Intervalldauer [$\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-2} \text{ Intervalldauer}^{-1}$] bei Flüssigmistschichtdicken von 1 mm, 2 mm und 6 mm vor und nach ein und zweimaliger Inhibitoraufgabe

Schicht Dicke	NH ₃ -Emission Minderung	Anzahl	NH ₃ -Freisetzungsintervall (Einmalige Inhibitoraufgabe nach Intervall Nr. 4)				NH ₃ -Freisetzungsintervall (Einmalige Inhibitoraufgabe nach Intervall Nr. 4 und Nr. 6)			
			Nr. 4 (4h)	Nr. 5 (4h)	Nr. 6 (4h)	Nr. 7 (9h)	Nr. 4 (4h)	Nr. 5 (4h)	Nr. 6 (4h)	Nr. 7 (9h)
1 mm	Mittelwert	2	2992	527	359	1216	3134	479	318	899
	Min - Max		2845 - 3140	449 - 606	306 - 413	1057 - 1375	2367 - 3901	417 - 540	229 - 408	733 - 1064
	Standardabweichung		209	111	76	225	1085	87	127	234
	NH ₃ -Niveau [%]		100	18	12	---	100	15	10	---
	Minderung 1/2 [%]		---	82	88	---	---	85	90	---
	Minderung Ø [%]		---	---	85	---	---	---	87	---
2 mm	Mittelwert	2	2516	1312	1421	3948	2879	1550	1385	2079
	Min - Max		2296 - 2736	1201 - 1424	959 - 1882	3036 - 4860	2766 - 2992	1483 - 1617	1329 - 1442	2057 - 2100
	Standardabweichung		311	158	652	1290	160	95	79	30
	NH ₃ -Niveau [%]		100	52	56	---	100	54	48	---
	Minderung 1/2 [%]		---	48	44	---	---	46	52	---
	Minderung Ø [%]		---	---	46	---	---	---	49	---
6 mm	Mittelwert	2	2505	1633	1728	4638	2350	1514	1328	2360
	Min - Max		2447 - 2563	1569 - 1696	1697 - 1760	4368 - 4908	2247 - 2449	1394 - 1634	1206 - 1451	2207 - 2514
	Standardabweichung		83	90	45	382	143	170	174	217
	NH ₃ -Niveau [%]		100	65	69	---	100	64	57	---
	Minderung 1/2 [%]		---	35	31	---	---	36	43	---
	Minderung Ø [%]		---	---	33	---	---	---	40	---

Tab. A 19: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] bei Flüssigmistschichtdicken von 1 mm, 2 mm und 6 mm vor und nach ein und zweimaliger Inhibitoraufgabe

Belag dicke	Ureaseaktivität UA-Minderung	Anzahl (n)	Einmalige UI-Aufgabe (nach Intervall Nr. 4)		Zweimalige UI-Aufgabe (nach Intervall Nr. 4 und Nr. 6)	
			Referenz-UA (ohne Inhibitor)	UA (mit Inhibitor)	Referenz-UA (ohne Inhibitor)	UA (mit Inhibitor)
1 mm	Mittelwert	2/2/2/2	674	419	523	123
	Min - Max		460 - 902	-28 - 681	329 - 853	-46 - 376
	Standardabweichung		137	231	218	137
	Median		673	471	428	119
	25 - 75% Perzentil		531 - 709	342 - 592	332 - 707	17 - 179
	Niveau [%]		100	62	100	24
	Minderung [%]		---	38	---	76
2 mm	Mittelwert	2/2/2/2	2661	452	2565	242
	Min - Max		1616 - 3773	155 - 766	1726 - 3840	33 - 514
	Standardabweichung		732	212	758	192
	Median		2726	451	2224	192
	25 - 75% Perzentil		2167 - 2957	308 - 580	2002 - 2958	52 - 424
	Niveau [%]		100	17	100	9
	Minderung [%]		---	83	---	91
6 mm	Mittelwert	2/2/2/2	1861	737	1189	501
	Min - Max		1502 - 2441	641 - 854	854 - 1624	177 - 711
	Standardabweichung		507	80	309	190
	Median		1641	732	1181	542
	25 - 75% Perzentil		1502 - 2441	694 - 766	948 - 1339	315 - 634
	Niveau [%]		100	40	100	42
	Minderung [%]		---	60	---	58

UA $\hat{=}$ Ureaseaktivität

UI $\hat{=}$ Ureaseinhibitor

Tab. A 20: Ammoniakemission über vier Stunden [$\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-2} \text{ 4h}^{-1}$] bei Inhibitorbedeckungsgraden von 50 % und 100 % (Mittelwerte; einmalige Inhibitoraufgabe)

Bedeckungsgrad Inhibitormenge	NH ₃ -Emission NH ₃ -Minderung	Anzahl [n]	NH ₃ -Freisetzungsintervall		
			Nr. 4 (4h) (ohne UI)	Nr. 5 (4h) (mit UI)	Nr. 6 (4h) (mit UI)
50 % 2,5 mg m ⁻²	Mittelwert	2	3506	2710	3032
	Min - Max		3459 - 3553	2129 - 3292	2762 - 3301
	Standardabweichung		66	823	381
	NH ₃ -Niveau [%]	100	77	86	
	Minderung 1/2 [%]	---	23	14	
	Minderung Ø [%]	---		18	
50 % 5,0 mg m ⁻²	Mittelwert	2	3320	2393	2328
	Min - Max		3268 - 3372	2311 - 2475	2217 - 2440
	Standardabweichung		73	115	157
	NH ₃ -Niveau [%]	100	72	70	
	Minderung 1/2 [%]	---	28	30	
	Minderung Ø [%]	---		29	
100 % 2,5 mg m ⁻²	Mittelwert	2	2697	1431	1403
	Min - Max		2295 - 2992	1200 - 1617	959 - 1881
	Standardabweichung		291	174	380
	NH ₃ -Niveau [%]	100	53	52	
	Minderung 1/2 [%]	---	47	48	
	Minderung Ø [%]	---		47	

UI ≙ Ureaseinhibitor

Tab. A 21: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+ \text{-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$] bei Inhibitorbedeckungsgraden von 50 % und 100 % (Mittelwerte; einmalige Inhibitoraufgabe)

Bedeckungsgrad Inhibitormenge	Ureaseaktivität UA-Minderung	Anzahl [n]	Referenz-UA	UA	UA
			(ohne UI)	(BD 50%)	(BD 50%)
50 % 2,5 mg m ⁻²	Mittelwert	2/2/2	1664	1479 (ohne UI)	328 (mit UI)
	Min - Max		540 - 2350	1365 - 1580	84 - 557
	Standardabweichung		612	102	194
	Median	1776	1485	335	
	25 - 75% Perzentil	1415 - 2272	1365 - 1548	84 - 357	
	NH ₄ ⁺ -Niveau [%]	100	---	20	
Minderung [%]	---	---	80		
50 % 5,0 mg m ⁻²	Mittelwert	2/2/2	1734	1110 (ohne UI)	145 (mit UI)
	Min - Max		1247 - 2787	808 - 1290	-38 - 373
	Standardabweichung		525	230	170
	Median	1522	1171	123	
	25 - 75% Perzentil	1370 - 1764	808 - 1290	-38 - 128	
	NH ₄ ⁺ -Niveau [%]	100	---	8	
Minderung [%]	---	---	92		
100% 2,5 mg m ⁻²	Mittelwert	2/2/2	2661	456 (mit UI)	444 (mit UI)
	Min - Max		1616 - 3773	155 - 766	308 - 580
	Standardabweichung		732	250	192
	Median	2726	451	444	
	25 - 75% Perzentil	2167 - 2957	155 - 463	308 - 580	
	NH ₄ ⁺ -Niveau [%]	100	17	17	
Minderung [%]	---	83	83		

UA ≙ Ureaseaktivität

UI ≙ Ureaseinhibitor

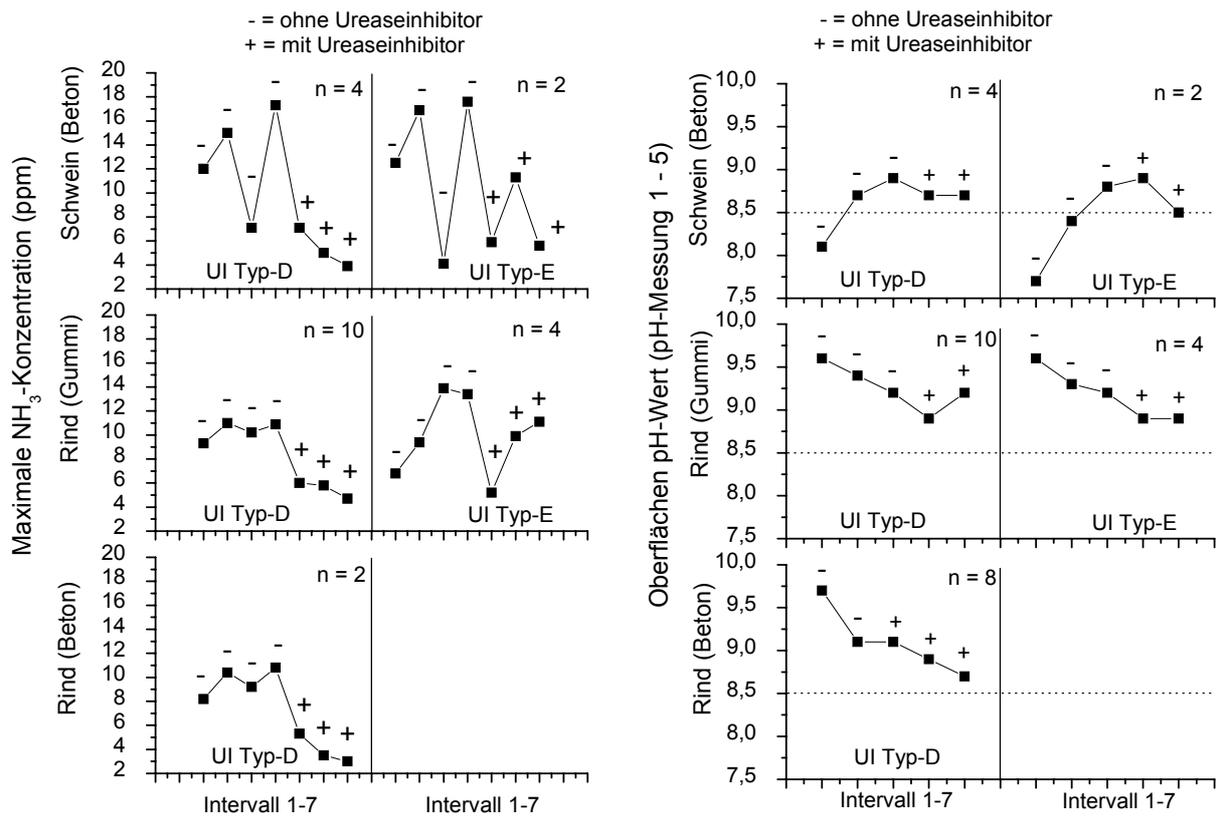
BD ≙ Inhibitorbedeckungsgrad

Tab. A 22: Ammoniakemission über vier Stunden [$\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-2} \text{ 4h}^{-1}$] in Abhängigkeit von appliziertem Ureaseinhibitortyp, Bodenmaterial auf mit Rinder- und Schweineflüssigmist verschmutzten Oberflächen (Mittelwerte; einmalige Inhibitoraufgabe)

Inhibitorart und -menge		NH ₃ -Emission	Anzahl [n]	NH ₃ -Freisetzungsintervall		
Bodenmaterial	NH ₃ -Minderung			4 (4h)	5 (4h)	6 (4h)
UI-D 2,5 mg m ⁻² Gummi Rind	Mittelwert		4	2697	1431	1403
	Min - Max			2295 - 2992	1200 - 1617	959 - 1882
	Standardabweichung			291	174	380
	Niveau [%]			100	53	52
	Minderung 1/2 [%]			---	47	48
	Minderung Ø [%]			---	47	
UI-D 2,5 mg m ⁻² Beton Rind	Mittelwert		2	3137	1816	916
	Min - Max			3042 - 3233	1729 - 1903	901 - 930
	Standardabweichung			135	123	21
	Niveau [%]			100	58	29
	Minderung 1/2 [%]			---	42	71
	Minderung Ø [%]			---	56	
UI-D 2,5 mg m ⁻² Beton Schwein	Mittelwert		2	3203	2366	1700
	Min - Max			2984 - 3423	2327 - 2405	1475 - 1925
	Standardabweichung			311	55	319
	Niveau [%]			100	74	53
	Minderung 1/2 [%]			---	26	47
	Minderung Ø [%]			---	37	
UI-D 5,0 mg m ⁻² Beton Schwein	Mittelwert		2	3310	1339	641
	Min - Max			3096 - 3523	1108 - 1570	551 - 732
	Standardabweichung			301	327	128
	Niveau [%]			100	40	19
	Minderung 1/2 [%]			---	60	81
	Minderung Ø [%]			---	70	
UI-E 2,5 mg m ⁻² Gummi Rind	Mittelwert		4	3933	1770	2920
	Min - Max			3196 - 4602	1567 - 2009	1854 - 4451
	Standardabweichung			712	190	1134
	Niveau [%]			100	45	74
	Minderung 1/2 [%]			---	55	26
	Minderung Ø [%]			---	40	
UI-E 2,5 mg m ⁻² Beton Schwein	Mittelwert		2	3315	1752	3506
	Min - Max			3111 - 3518	1745 - 1760	3470 - 3543
	Standardabweichung			288	10	52
	Niveau [%]			100	53	106
	Minderung 1/2 [%]			---	47	-6
	Minderung Ø [%]			---	21	

Tab. A 23: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] in Abhängigkeit von Ureaseinhibitor-
typ und Bodenmaterial auf mit Rinder- und Schweineflüssigmist ver-
schmutzten Oberflächen (Mittelwerte; einmalige Inhibitoraufgabe)

Inhibitor- und -menge			Referenzureaseaktivität	Ureaseaktivität (nach 4h)	Ureaseaktivität (nach 19h)
Bodenmaterial	Ureaseaktivität	Anzahl [n]	(ohne Inhibitor)	(mit Inhibitor)	(mit Inhibitor)
Tierart -flüssigmistbelag	UA-Minderung				
UI-D 2,5 mg m ⁻² Gummi Rind	Mittelwert	14/---/14	2606	---	332
	Min - Max		1616 - 3840	---	33 - 766
	Standardabweichung		720	---	221
	Median		2476	---	366
	25 - 75% Perzentil		2104 - 2958	---	136 - 463
	Niveau [%]		100	---	13
	Minderung [%]			---	87
UI-D 2,5 mg m ⁻² Beton Rind	Mittelwert	5/7/7	1052	350	106
	Min - Max		690 - 1472	239 - 450	-333
	Standardabweichung		299	100	128
	Median		1064	405	68
	25 - 75% Perzentil		863 - 1170	246 - 436	22 - 264
	Niveau [%]		100	33	10
	Minderung [%]			67	90
UI-D 2,5 mg m ⁻² Beton Schwein	Mittelwert	7/7/8	3368	697	450
	Min - Max		827 - 6292	236 - 1254	112 - 982
	Standardabweichung		1630	401	339
	Median		3201	683	281
	25 - 75% Perzentil		2784 - 3940	329 - 1036	206 - 571
	Niveau [%]		100	21	13
	Minderung [%]			79	87
UI-D 5,0 mg m ⁻² Beton Schwein	Mittelwert	8/8/8	3166	309	177
	Min - Max		1637 - 5193	-39 - 564	15 - 359
	Standardabweichung		1321	186	113
	Median		3185	329	170
	25 - 75% Perzentil		1708 - 4011	207 - 393	60 - 184
	Niveau [%]		100	10	6
	Minderung [%]			90	94
UI-E 2,5 mg m ⁻² Gummi Rind	Mittelwert	11/10/14	1844	557	1543
	Min - Max		1169 - 2934	-39 - 1351	231 - 3125
	Standardabweichung		557	417	864
	Median		1654	451	1630
	25 - 75% Perzentil		1427 - 2489	284 - 895	1086 - 2033
	Niveau [%]		100	30	84
	Minderung [%]			70	16
UI-E 2,5 mg m ⁻² Beton Schwein	Mittelwert	7/8/7	3590	1302	498
	Min - Max		2667 - 4921	414 - 3335	46 - 1202
	Standardabweichung		953	868	415
	Median		3045	1112	309
	25 - 75% Perzentil		2749 - 4684	887 - 1166	165 - 879
	Niveau [%]		100	36	14
	Minderung [%]			64	86



(jeder pH-Messpunkt entspricht Mittelwert aus 4 Messungen)

Abb. A 14: Verlauf der maximalen Ammoniakkonzentration [ppm] und Oberflächen pH-Wert in Abhängigkeit von Inhibitortyp und Bodenmaterial auf mit Rinder- und Schweineflüssigmist verschmutzten Oberflächen (Mittelwerte)

Tab. A 24: Verlauf der maximalen Ammoniakkonzentration [ppm] und Oberflächen pH-Wert in Abhängigkeit von Inhibitortyp und Bodenmaterial auf mit Rinder- und Schweineflüssigmist verschmutzten Oberflächen (Mittelwerte)

Einstellung N _{zugeführt} [g]	NH ₃ -Freisetzungsintervall						
	Nr. 1 (4h)	Nr. 2 (4h)	Nr. 3 (9h)	Nr. 4 (4h)	Nr. 5 (4h)	Nr. 6 (4h)	Nr. 7 (9h)
	0,93	0,93	---	0,93	0,93	0,93	---
	Ohne Ureaseinhibitor				Mit Ureaseinhibitor		
Rind	Oberflächen-pH-Wert (Mittelwert)						
Beton	9,7			9,1 9,1	8,9		8,7
Gummi	9,6			9,5 9,2	---		9,3
Rind							
UI Typ D	9,6			9,4 9,2	8,9		9,2
UI Typ E	9,6			9,3 9,2	8,9		8,9
H ₂ O	9,5			9,5 9,2	8,9		8,9
Schwein							
UI Typ D	8,1			8,7 8,9	8,7		8,7
UI Typ E	7,7			8,4 8,8	8,9		8,5
H ₂ O	8,2			8,7 9,0	8,9		8,4
Rind	Maximale NH₃-Konzentration (ppm) (Mittelwert)						
Beton	8,2	10,4	9,2	10,8	5,3	3,5	3,0
Gummi	9,6	11,2	10,5	10,9	6,2	6,3	5,1
Rind							
UI Typ D	9,3	11,0	10,2	10,9	6,0	5,8	4,7
UI Typ E	6,8	9,4	13,9	13,4	5,2	9,9	11,1
H ₂ O	7,2	13,0	19,5	19,9	14,4	15,5	7,3
Schwein							
UI Typ D	12,0	15,0	7,1	17,3	7,1	5,0	3,9
UI Typ E	12,5	16,9	4,1	17,6	5,9	11,3	5,6
H ₂ O	12,5	14,9	4,6	17,2	14,6	14,9	3,1

Tab. A 25: Übersicht zu Minderungsraten [%] von Ammoniak und Ureaseaktivität durch den Einsatz von Ureaseinhibitoren auf verschmutzten und eingestellten Versuchsoberflächen im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem (vorgestellte Versuche)

Versuchseinstellungen		Minderung [%]	
		NH ₃	UA
Temperatur	25 °C (2 mm, 2,5 mg m ⁻² , UI-D, Rind, Gummi)	41*	76*
	27 °C (2 mm, 2,5 mg m ⁻² , UI-D, Rind, Gummi)	43*	77*
	30 °C (2 mm, 2,5 mg m ⁻² , UI-D, Rind, Gummi)	47*	87*
Schichtdicke	1 mm (30 °C, 2,5 mg m ⁻² , UI-D, Rind, Gummi)	86*	55*
	2 mm (30 °C, 2,5 mg m ⁻² , UI-D, Rind, Gummi)	47*	87*
	6 mm (30 °C, 2,5 mg m ⁻² , UI-D, Rind, Gummi)	33*	58*
Aufgabefrequenz	Durch die zweite Inhibitoraufgabe nach 8 Stunden wurde bei abgestuften Temperaturen und Schichtdicken der Wiederanstieg der NH ₃ -Freisetzung verhindert		
Bedeckungsgrad	50 % (30 °C, 2 mm, 2,5 mg m ⁻² , UI-D, Rind, Gummi)	18	80
	50 % (30 °C, 2 mm, 5 mg m ⁻² , UI-D, Rind, Gummi)	29	92
	100 % (30 °C, 2 mm, 2,5 mg m ⁻² , UI-D, Rind, Gummi)	47	83
Aufgabemenge, UI Typ, Tierart, Bodenmaterial	2,5 mg m ⁻² , UI-D, Rind, Beton	56	90
	2,5 mg m ⁻² , UI-D, Schwein, Beton	37	87
	5 mg m ⁻² , UI-D, Schwein, Beton	70	94
	2,5 mg m ⁻² , UI-E, Rind, Gummi	40*	16*
	2,5 mg m ⁻² , UI-E, Schwein, Beton	21	86
Durchschnittliche Minderung von NH ₃ und Ureaseaktivität [%]		Ø 44	Ø 76

NH₃ ≙ Ammoniakemission (kontinuierlich gemessen) in [mg NH₃ m⁻² 4h⁻¹]

UA ≙ Ureaseaktivität (NH₄⁺-N Bildung) (diskontinuierlich gemessen) in [mg NH₄⁺-N m⁻² h⁻¹]

* signifikante Minderung (p < 0,05) (Stichprobenumfang reichte aus um einen statistischen Test anzuwenden, T-Test für abhängige Stichproben; alle weiteren Minderungsraten bei denen kein statistischer Test angewandt wurde, zeigten aber vergleichbare Ergebnisse)

Tab. A 26: Statistische Lagemaße zur Minderung [%] von Ammoniakemission und Ureaseaktivität im Windkanal (über alle Versuche mit Inhibitoraufgabe)

	Minderung NH ₃ -Emission [%]	Minderung Ureaseaktivität [%]
Anzahl	38	38
Mittelwert	44	71
Minimum	6	-15
Maximum	88	99
Standardabweichung	20	27
Median	41	73
Standardfehler des Mittelwertes	3	4
	Berechnet aus Mittelwert aus Intervall Nr. 5 und Nr. 6	

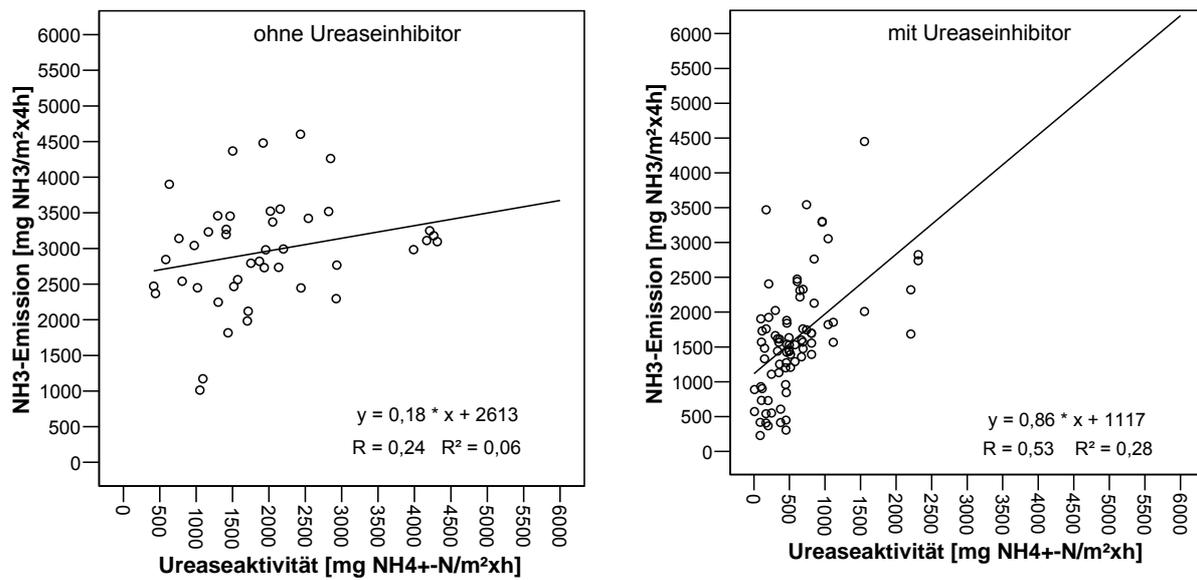


Abb. A 15: Zusammenhang von Ureaseaktivität und Ammoniakemission im Windtunnel-Wasserbad-Messsystem ohne Ureaseinhibitor (links) und mit Ureaseinhibitor (rechts)



Abb. A 17: Anordnung der Versuchsbodenbeläge zur Vorkonditionierung in laborähnlicher Umgebung (Anbindestall Versuchsstation 401) (Oben), Verteilung der Exkremente (Mitte), Applikation von Harnstofflösung (Unten) (Versuche 2004)

Tab. A 27: Zeit- und Behandlungsplan für Ureaseaktivitätsmessungen im Anbindestall der Versuchsstation (401) zur Vorbehandlung der Versuchsbodenbeläge (Versuche 2004)

	Zeitpunkt der Aktivitätsmessungen	Zeitpunkt der Behandlung	Behandlung pro Platte	Quelle
Woche 1	02.08.2004	Exkrement täglich	ca. 289 g Exkrement	In Anlehnung an BRAAM et al. (1997a); BRAAM und SWIERSTRA (1999)
		HSL täglich 9.00 + 17.00 Uhr	ca. 289 ml Harnstofflösung (10 g l ⁻¹)	
	03.08.2004	Exkrement täglich		
	HSL täglich 9.00 + 17.00 Uhr			
	04.08.2004	Exkrement täglich		
		HSL täglich 9.00 + 17.00 Uhr		
Woche 2	11.08.2004	Exkrement wöchentlich		
		HSL täglich 17.00 Uhr		
Woche 3	18.08.2004	Exkrement wöchentlich	ca. 578 g Exkrement	
		HSL täglich 17.00 Uhr	ca. 289 ml Harnstofflösung (20g l ⁻¹)	
Woche 4	25.08.2004	Exkrement wöchentlich	ca. 578 g Exkrement	
		HSL täglich 17.00 Uhr	ca. 289 ml Harnstofflösung (20 g l ⁻¹)	
Woche 5	01.09.2004	Exkrement täglich	ca. 578 g Exkrement	Spraying Method in Anlehnung an ELZING (1992a)
	02.09.2004			
	03.09.2004	HSL täglich	ca. 289 ml Harnstofflösung (10 g l ⁻¹)	
	04.09.2004	17.00 Uhr		
	05.09.2004			
	06.09.2004			
	07.09.2004			
	08.09.2004			
Woche 6	20.	-- ---	---	---
Ringversuch	26.09.2004			

Tab. A 28: Zeitplan für Ureaseaktivitätsmessungen im Liegeboxenlaufstall (Versuchsstation 401; Hauptversuche 2005 und 2006)

		Versuchstag 0	Versuchstag 1	Versuchstag 2	Versuchstag 3
<u>Warteraum</u>	Vormittag	2 x 7 Messungen	2 x 7 Messungen	2 x 7 Messungen	2 x 7 Messungen
	Inhibitor applikation	13:00	13:00	13:00	13:00
	Nachmittag	2 x 7 Messungen	2 x 7 Messungen	2 x 7 Messungen	2 x 7 Messungen
	<hr/>				
<u>Fressbereich</u>	Vormittag	2 x 7 Messungen			2 x 7 Messungen
	Inhibitor applikation	13:00	10:00	10:00	
	Nachmittag	2 x 7 Messungen	2 x 7 Messungen	2 x 7 Messungen	
	<hr/>				
		Versuchstag 0	Versuchstag 1	Versuchstag 2	
<u>Schieberentmistung</u>		<ul style="list-style-type: none"> • Schieber • 1 x 7 Messungen (Schema 1) • UI-Aufgabe • 1 x 7 Messungen (Schema 2) • Schieber • 1 x 7 Messungen (Schema 3) 	<ul style="list-style-type: none"> • Schieber • 1 x 7 Messungen (Schema 3) • UI-Aufgabe • 1 x 7 Messungen (Schema 3) 	<ul style="list-style-type: none"> • Schieber • 1 x 7 Messungen (Schema 3) 	
		7 x Schieber über Nacht	7 x Schieber über Nacht	7 x Schieber über Nacht	

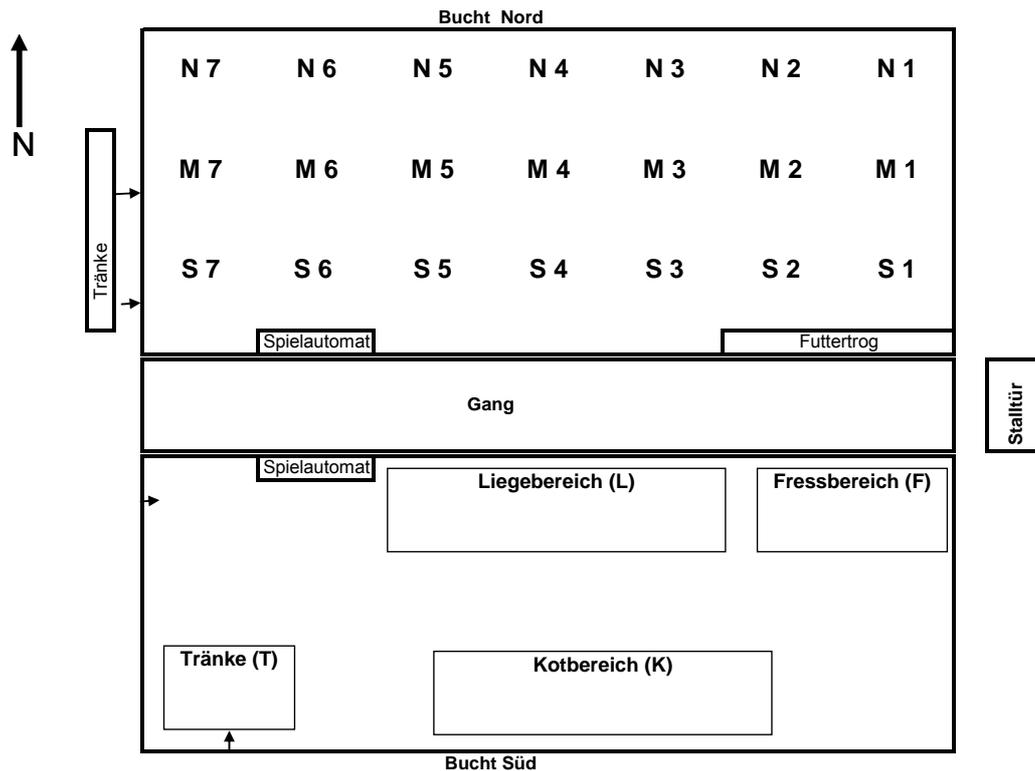


Abb. A 18: Versuchsaufbau für Ureaseaktivitätsmessungen im Mastschweinegestall (Versuchsstation 402; erste Versuchsphase; 16.06.2006 bis 23.06.2006)

Tab. A 29: Zeitplan für Ureaseaktivitätsmessungen im Mastschweinegestall (Versuchsstation 402; erste Versuchsphase; 16.06.2006 bis 23.06.2006)

	Fr 16.06.2006	Sa 17.06.2006	So 18.06.2006	Mo 19.06.2006	Di 20.06.2006	Mi 21.06.2006	Do 22.06.2006	Fr 23.06.2006	Sa 24.06.2006	So 25.06.2006
Morgens	Schweine raus (Bucht Nord)			Schweine raus (Bucht Nord)				Schweine raus (Bucht Süd)		
Messung	1x7 M	keine Messung		1x7 N 1x7 M 1x7 S	2x7 N 2x7 M 2x7 S	keine Messung	2x7 N 2x7 M 2x7 S	4xT 8xL 4xF 12xK		keine Messung
Abends	Schweine rein (Bucht Nord)	Schweine in der Bucht (Bucht Nord)		Schweine rein (Bucht Süd)	(Bucht Süd)	(Bucht Süd)	(Bucht Süd)	Schweine rein (Bucht Nord)	Schweine in der Bucht (Bucht Nord)	

- Eingestallt wurden 10 Läuferschweine (70 kg) 3 Wochen vor Messbeginn zur Bekotung des Stallbodens in Bucht Nord
- Die Messungen wurden ohne Aufgabe von Ureaseinhibitor durchgeführt
- Erfassen der natürlichen Schwankungsbreite der Ureaseaktivität
- Für eine Messreihe standen 7 mobile statische Messkammern zur Verfügung

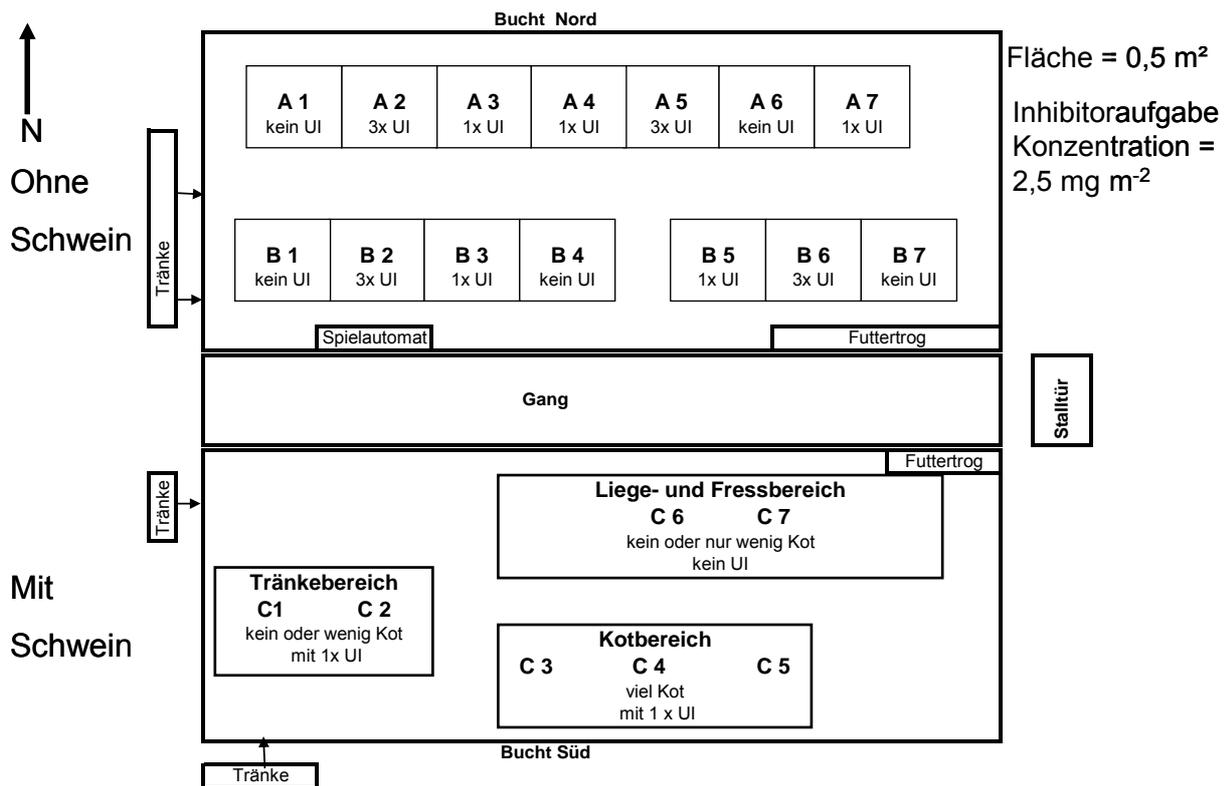


Abb. A 19: Versuchsaufbau für Ureaseaktivitätsmessungen im Mastschweine Stall (Versuchsstation 402; erste Versuchsphase; 26.06.2006 bis 04.07.2006)

Tab. A 30: Zeitplan für Ureaseaktivitätsmessungen im Mastschweine Stall (Versuchsstation 402; erste Versuchsphase; 26.06.2006 bis 04.07.2006)

	Mo 26.06.2006	Di 27.06.2006	Mi 28.06.2006	Do 29.06.2006	Fr 30.06.2006	Sa 01.07.2006	So 02.07.2006	Mo 03.07.2006	Di 04.07.2006
Messung Vormittag	<u>Schweine raus</u> <u>(Bucht Nord)</u>		1x7 A 1x7 B 1x7 C	1x7 A 1x7 B 1x7 C	1x7 A 1x7 B 1x7 C				
		keine Messung	UI-Aufgabe 2,5mg/m ²	UI-Aufgabe 2,5mg/m ²	UI-Aufgabe 2,5mg/m ²	keine Messung		keine Messung	
Messung Nachmittag	1x7 A 1x7 B 1x7 C		1x7 A 1x7 B 1x7 C	1x7 A	1x7 A 1x7 B				1x7 A 1x7 B 1x7 C
	<u>Schweine nachts in der Bucht</u> <u>(Bucht Süd)</u>	<u>Schw. n. i. d. B.</u> <u>(Bucht Süd)</u>	<u>Schweine in der Bucht</u> <u>(Bucht Süd)</u>		<u>Schw. n. i. d. B.</u> <u>(Bucht Süd)</u>	<u>Schw. n. i. d. B.</u> <u>(Bucht Süd)</u>			

- Nach Messbeginn wurden die Schweine in Bucht Süd umgestallt und während der Messungen (Reihe C) auf den Gang getrieben
- Für eine Messreihe standen 7 mobile statische Messkammern zur Verfügung

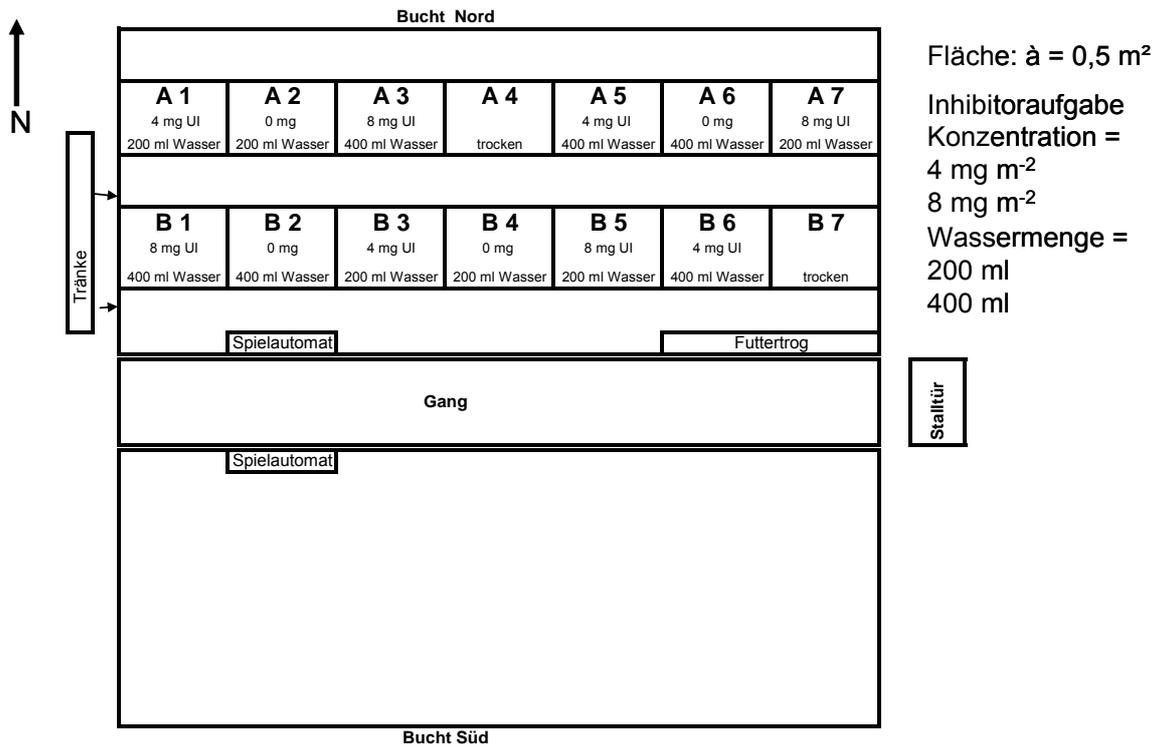


Abb. A 20: Versuchsaufbau für Ureaseaktivitätsmessungen im Mastschweineestall (Versuchsstation 402; zweite Versuchsphase; 04.12.2006 bis 12.12.2006)

Tab. A 31: Zeitplan für Ureaseaktivitätsmessungen im Mastschweineestall (Versuchsstation 402; zweite Versuchsphase; 04.12.2006 bis 12.12.2006)

	Mo 04.12.2006	Di 05.12.2006	Mi 06.12.2006	Do 07.12.2006	Fr 08.12.2006	Sa 09.12.2006	So 10.12.2006	Mo 11.12.2006	Di 12.12.2006
Messung Vormittag	Schweine raus (Bucht Nord)	1x7 A 1x7 B	1x7 A 1x7 B	1x7 A 1x7 B	2x7 B				
Mittag		UI-Aufgabe	UI-Aufgabe	UI-Aufgabe		keine Messung		keine Messung	
Messung Nachmittag	2x7 A 2x7 B	1x7 A 1x7 B	1x7 A 1x7 B	1x7 A 1x7 B	2x7 A				2x7 A 2x7 B

- Eingestellt wurden 9 Läufer Schweine (70 kg) 6 Wochen vor Messbeginn zur Bekotung des Stallbodens in Bucht Nord
- Zur Zeit der Messwoche befanden sich keine Schweine mehr in der Bucht
- Bei allen Schweinen wurde dieselbe Futterration verabreicht
- Für eine Messreihe standen 7 mobile statische Messkammern zur Verfügung

Tab. A 32: Ureaseaktivität (oben), Oberflächen-pH-Wert (Mitte) und Oberflächen-temperatur (unten) auf Versuchsbodenbelägen bei Versuchen zur künstlichen Alterung im Liegeboxenlaufstall auf Versuchsstation 401 (2004)

Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+ \text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$]								
Beton	02.08.04	03.08.04	04.08.04	11.08.04	18.08.04	25.08.04	01.09.04	08.09.04
Anzahl	8	8	8	8	8	8	8	8
Mittelwert	5	633	838	369	308	449	416	411
Min - Max	-8 - 18	489 - 749	432 - 1245	89 - 522	170 - 431	331 - 616	279 - 688	336 - 548
Median	7	638	897	419	327	431	387	392
25 - 75 % Perzentil	-8 - 10	619 - 645	531 - 1010	123 - 513	194 - 399	350 - 445	281 - 420	338 - 427
Standardabweichung	10	71	289	174	104	106	138	79
Gummi								
Anzahl	12	12	12	12	12	12	12	12
Mittelwert	12	152	383	97	100	252	191	605
Min - Max	-12 - 46	7 - 342	73 - 1240	-107 - 206	-99 - 273	62 - 539	52 - 359	188 - 1111
Median	12	137	300	108	87	230	175	540
25 - 75 % Perzentil	-2 - 19	108 - 179	237 - 368	59 - 144	42 - 150	157 - 280	130 - 228	294 - 822
Standardabweichung	16	85	309	86	99	139	93	323
Gussasphalt								
Anzahl	2	2	2	2	2	2	2	2
Mittelwert	-3	285	291	265	339	336	415	307
Min - Max	-8 - 2	281 - 289	55 - 527	96 - 433	192 - 485	317 - 354	195 - 634	151 - 463
Median	---	---	---	---	---	---	---	---
25 - 75 % Perzentil	---	---	---	---	---	---	---	---
Standardabweichung	7	6	334	238	207	26	310	221

Oberflächen pH-Werte (zusammengefasst) von Beton-, Gummi- und Gussasphaltpoden								
Messtag	02.08.04	03.08.04	04.08.04	11.08.04	18.08.04	25.08.04	01.09.04	08.09.04
Anzahl	22	22	22	22	22	22	22	22
Mittelwert	9,6	9,4	9,4	9,3	9,3	9,3	9,4	9,3
Min - Max	7,2 - 11,4	9,2 - 9,9	9,0 - 9,7	9,1 - 9,6	9,1 - 9,6	9,2 - 9,5	9,2 - 9,6	9,0 - 9,6
Median	9,6	9,4	9,4	9,3	9,3	9,3	9,4	9,3
25 - 75 % Perzentil	8,6 - 11,2	9,3 - 9,5	9,2 - 9,5	9,2 - 9,4	9,3 - 9,4	9,3 - 9,4	9,3 - 9,5	9,2 - 9,4
Standardabweichung	1,4	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2

Oberflächentemperaturen [$^{\circ}\text{C}$] (zusammengefasst) von Beton-, Gummi- und Gussasphaltpoden								
Messtag	02.08.04	03.08.04	04.08.04	11.08.04	18.08.04	25.08.04	01.09.04	08.09.04
Anzahl	22	22	22	22	22	22	22	22
Mittelwert	23,5	21,3	22,0	22,1	20,1	16,9	15,4	16,8
Min - Max	22,0 - 4,8	20,6 - 22,4	20,8 - 23,6	21,2 - 23,4	19,2 - 21,2	16,4 - 17,5	14,5 - 16,0	16,2 - 17,3
Median	23,5	21,2	21,7	22,0	20,1	16,9	15,6	16,8
25 - 75 % Perzentil	22,7 - 24,2	21,0 - 21,3	21,5 - 22,3	21,6 - 22,4	19,6 - 20,5	16,6 - 17,1	15,0 - 15,8	16,6 - 17,2
Standardabweichung	0,8	0,4	0,7	0,6	0,6	0,3	0,4	0,3

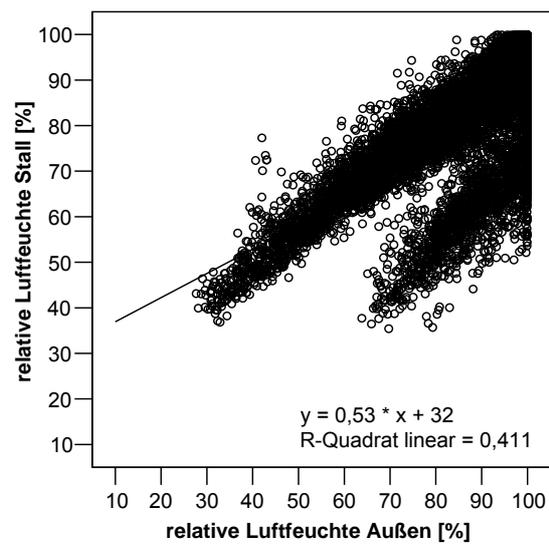
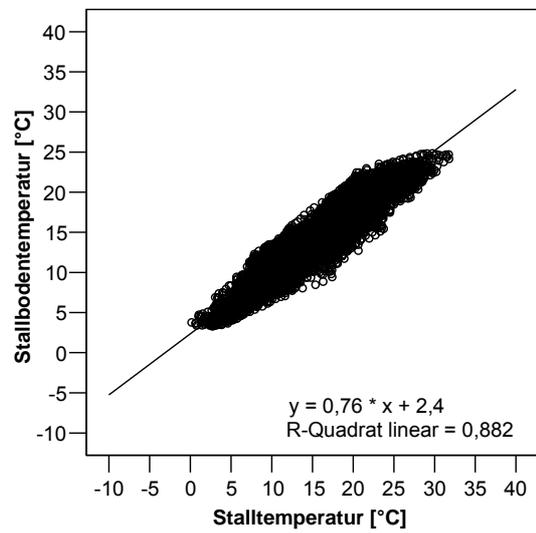
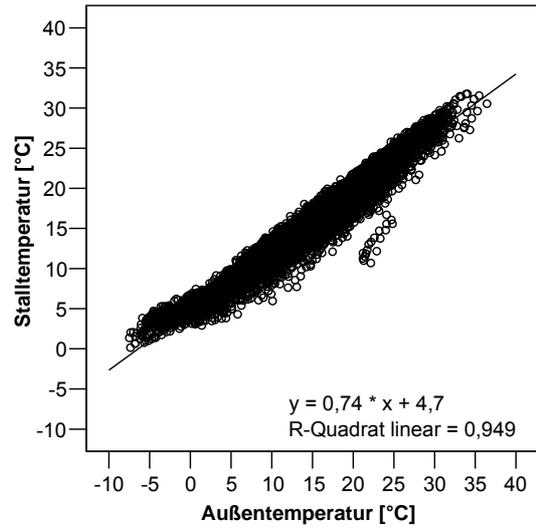


Abb. A 21: Regressionen von Stallklimaparametern (Messzeitraum März 2005 bis Juni 2006)

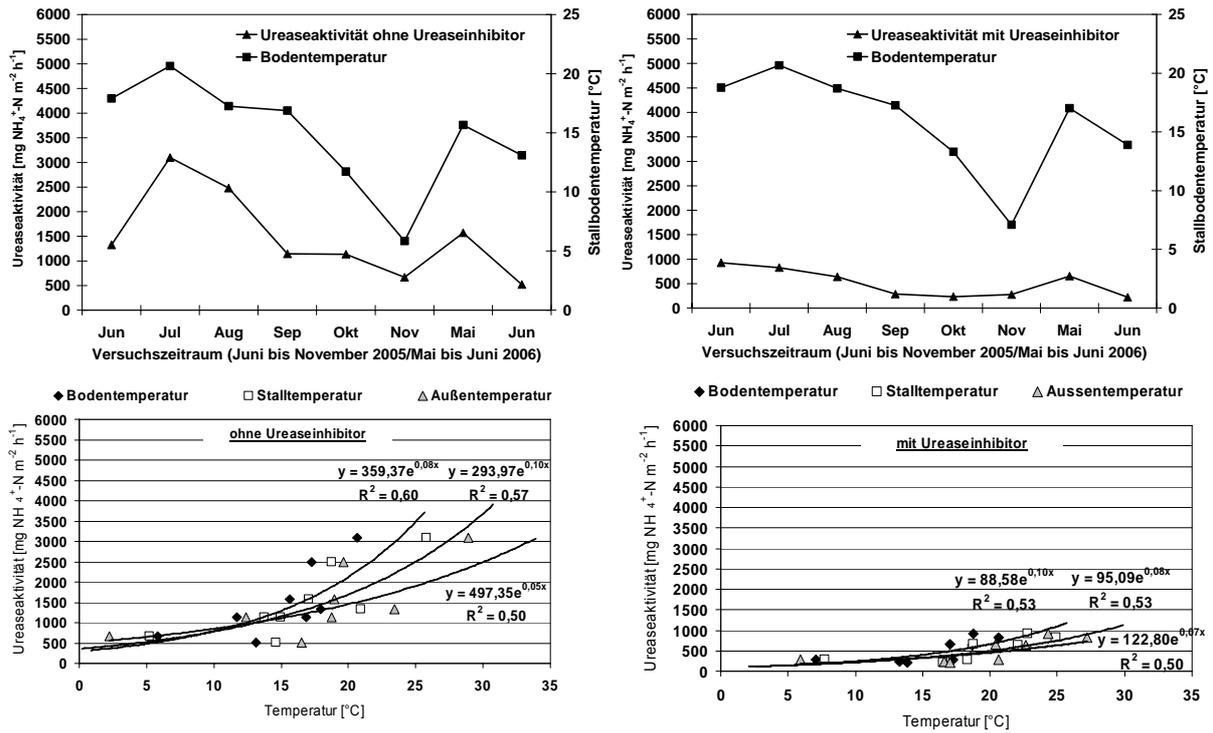


Abb. A 22: Temperatur und Ureaseaktivität [mg NH₄⁺-N m⁻² h⁻¹] im Versuchszeitraum ohne appliziertem Ureaseinhibitor (links) und mit appliziertem Ureaseinhibitor (rechts) (Mittelwerte)

Tab. A 33: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] im Liegeboxenlaufstall (Versuchszeitraum Juni 2005 bis Juni 2006) (Monatsmittelwerte)

Monat	Juni	Juli	August	September	Oktober	November	Mai	Juni
Temperatur (Mittelwert/Min - Max) [°C]								
Stall	23 (14 – 30)	25 (18 – 28)	22 (19 – 26)	18 (16 – 22)	17 (10 – 20)	8 (4 – 14)	19 (13 – 23)	17 (10 – 21)
Boden	19 (13 – 25)	21 (18 – 22)	19 (18 – 21)	17 (13 – 23)	13 (9 – 16)	7 (5 – 13)	17 (12 – 19)	14 (12 – 16)
Ureaseaktivität (ohne Ureaseinhibitor) [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$]								
Anzahl	44	26	26	39	33	32	21	14
Mittelwert	1325 ^a	3096 ^a	2479 ^a	1143 ^a	1135 ^a	667 ^a	1569 ^a	520 ^a
Min - Max	138 - 6822	1197 - 5700	326 - 5887	133 - 3013	80 - 2356	-282 - 1822	485 - 3212	-21 - 1316
Standardabweichung	1144	1334	1610	643	658	389	699	463
Median	1063	2568	2303	1002	1137	714	1405	416
25% - 75% Perzentil	632 - 1818	2152 - 4054	888 - 3829	712 - 1430	580 - 1660	545 - 817	1047 - 1989	69 - 917
Ureaseaktivität (mit Ureaseinhibitor) [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$]								
Anzahl	64	46	90	141	100	76	67	48
Mittelwert	929 ^b	827 ^b	639 ^b	287 ^b	235 ^b	278 ^b	654 ^b	222 ^b
Min - Max	-75 - 6326	-313 - 3240	-909 - 2784	-2209 - 2767	-424 - 1451	-167 - 1762	-147 - 3576	-197 - 929
Standardabweichung	1293	821	721	459	300	348	854	278
Median	366	684	384	175	137	174	386	119
25% - 75% Perzentil	145 - 1174	219 - 1195	167 - 896	64 - 448	65 - 316	84 - 352	146 - 736	28 - 310
Niveau [%]	70	27	26	25	21	42	42	43
Minderung [%]	30	73	74	75	79	58	58	57

^{a, b} Mittelwerte mit ungleichem Index unterscheiden sich signifikant ($p < 0,05$)

Geprüft wurden die Inhibitorfelder zur Nullvariante Referenzfeld und Nullvariante Inhibitorfeld des jeweiligen Monats

Tab. A 34: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] im Liegeboxenlaufstall eingeteilt in Temperaturklassen auf dem Stallboden (Versuchszeitraum Juni 2005 bis Juni 2006; über alle Versuche)

Stallboden [°C]	Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$]					
	Ohne Ureaseinhibitor			Mit Ureaseinhibitor		
	0 - 10	10 - 20	20 - 30	0 - 10	10 - 20	20 - 30
Anzahl	44	147	44	73	438	121
Mittelwert	629 ^{a (a)}	1502 ^{b (a)}	2237 ^{c (a)}	207 ^{a (b)}	411 ^{b (b)}	824 ^{c (b)}
Min - Max	-282-1822	-21-5887	526-6822	-167-1479	-2209-3576	-313-6326
Standardabweichung	368	1173	1414	242	602	1069
Median	676	1197	1954	146	211	494
RGT-Faktor		2,4	1,5		2,0	2,0
Niveau [%]	100	100	100	33	26	37
Minderung [%]				67	73	63

^{a, b, c} Mittelwerte mit ungleichem Index unterscheiden sich signifikant ($p < 0,05$); Geprüft wurde innerhalb der Temperaturklassen ohne- und mit Inhibitor

^{(a), (b)} Mittelwerte mit ungleichem Index unterscheiden sich signifikant ($p < 0,05$); Geprüft wurde zwischen den Temperaturklassen ohne- und mit Inhibitor

Verglichen wurden Inhibitorfelder zur Nullvariante Referenzfeld und Nullvariante Inhibitorfeld

Tab. A 35: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] im Liegeboxenlaufstall ohne und mit Aufgabe von $2,5 \text{ mg m}^{-2}$ Ureaseinhibitor Typ D und Typ E; einmalig am ersten, zweiten und dritten Versuchstag appliziert; im Fressbereich (F), Schieberbereich (S) und Warteraum (W)

Funktionsbereich	Fressbereich			Schieber			Warteraum		
	UI-Typ	ohne UI	UI Typ D	UI Typ E	ohne UI	UI Typ D	UI Typ E	ohne UI	UI Typ D
Temperatur (Mittelwert/Min-Max) [°C]									
Stall	18 (15-21)			12 (10-14)			19 (17-23)		
Boden	14 (13-16)			12 (12-13)			18 (16-19)		
Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$]									
Anzahl	6	10	30	7	11	11	16	20	39
Mittelwert	364 ^a	202 ^a	278 ^a	1085 ^a	276 ^b	252 ^b	1620 ^a	532 ^b	825 ^b
Min - Max	-21-976	-6-622	-197-1316	959-1363	-147-929	21-828	204-3212	1-2424	-97-3576
Standardabweichung	355	222	404	143	307	294	868	540	1010
Median	377	132	79	1024	150	154	1564	483	397
25% - 75% Perzentil	29-567	67-276	12-621	976-1181	94-453	53-312	1121-2163	126-743	168-1244
Niveau	100	55	76	100	25	23	100	33	51
Minderung [%]	---	45	24	---	75	77	---	67	49

^{a, b} Mittelwerte mit ungleichem Index unterscheiden sich signifikant ($p < 0,05$)

Geprüft wurden die Inhibitorfelder zur Nullvariante Referenzfeld und Nullvariante Inhibitorfeld im jeweiligen Funktionsbereich; verglichen wurde UI-Typ D und UI-Typ E

Tab. A 36: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] im Liegeboxenlaufstall ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor bei einmaliger Inhibitoraufgabe von 3 mg m^{-2} , 30 mg m^{-2} , 300 mg m^{-2} und dreimaliger Inhibitoraufgabe von $2,5 \text{ mg m}^{-2}$, 5 mg m^{-2} , 10 mg m^{-2}

UI-Menge	0 [mg m^{-2}]			3 • 2,5 [mg m^{-2}]	1 • 3 [mg m^{-2}]	3 • 5 [mg m^{-2}]	3 • 10 [mg m^{-2}]	1 • 30 [mg m^{-2}]	1 • 300 [mg m^{-2}]
Feld	Null Ref. ¹⁾	Null UI. ²⁾	Ref. ³⁾	UI ⁴⁾	UI	UI	UI	UI	UI
Temperatur (Mittelwert/Min - Max) [°C]									
Stall	18 (4 - 30)			15 (4 - 23)	23 (14 - 30)	17 (13 - 20)	20 (13 - 26)	23 (19 - 28)	22 (19 - 26)
Boden	16 (5 - 25)			13 (5 - 23)	19 (13 - 25)	17 (12 - 23)	18 (12 - 23)	20 (18 - 22)	19 (18 - 21)
Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$]									
Anzahl	124	105	499	282	83	38	68	57	30
Mittelwert	1446 ^a	1555 ^a	1173	284 ^b	1016 ^b	259 ^b	371 ^b	667 ^b	607 ^b
Min - Max	-282 - 5700	50 - 6822	-98 - 9505	-2209 - 2767	-75 - 6326	-278 - 1410	-909 - 2222	-313 - 2784	-11 - 2330
Standardabweichung	1218	1247	1139	402	1223	361	560	670	684
Median	1024	1191	854	166	564	182	196	525	337
25% - 75% Perzentil	662 - 1838	708 - 2154	450 - 1528	77 - 416	212 - 1435	63 - 306	66 - 381	178 - 911	168 - 775
Niveau	100			19	68	17	25	44	40
Minderung [%]	---	---	---	81	32	83	75	56	60

¹⁾ Nullvariante Referenzfeld

³⁾ Referenzfeld

²⁾ Nullvariante Inhibitorfeld

⁴⁾ Inhibitorfeld

^{a, b} Mittelwerte mit ungleichem Index unterscheiden sich signifikant ($p < 0,05$)

Geprüft wurden die Inhibitorfelder zur Nullvariante Referenzfeld und Nullvariante Inhibitorfeld

Tab. A 37: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] im Liegeboxenlaufstall über vier Versuchstage ohne und mit 3 mg m^{-2} Ureaseinhibitor; einmalig am ersten Versuchstag appliziert

Feld	Versuchstag									
	0				1		2		3	
Bezeichnung	Null Ref. ¹⁾	Null Ul. ²⁾	Ref. ³⁾	Ul. ⁴⁾	Ref.	Ul.	Ref.	Ul.	Ref.	Ul.
Temperatur (Mittelwert/Min - Max) [°C]										
Stall	23 (12-30)				24 (15-28)		25 (17-30)		20 (17-28)	
Boden	19 (13-25)				19 (13-23)		20 (14-23)		18 (14-23)	
Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$]										
Anzahl	35	23	22	19	45	23	43	21	20	11
Mittelwert	1614 ^a	1857 ^a	2584	371 ^b	1571	611 ^b	1569	1735 ^a	1239	1245 ^a
Min - Max	138-5434	147-6822	219-9509	-75-2368	2-6197	16-1960	71-7767	136-6326	108-4378	-54-3728
Standardabweichung	1229	1536	2150	607	1337	564	1402	1502	1062	1307
Median	1540	1444	1857	140	1298	439	1317	1917	945	432
25% - 75% Perzentil	687-2010	748-2373	1313-3062	37-308	667-2277	133-945	707-1823	500-2258	490-1452	319-2034
Niveau [%]	100	---	---	21	---	35	---	100	---	72
Minderung [%]	---	---	---	79	---	65	---	---	---	28

¹⁾ Nullvariante Referenzfeld

³⁾ Referenzfeld

²⁾ Nullvariante Inhibitorfeld

⁴⁾ Inhibitorfeld

^{a, b} Mittelwerte mit ungleichem Index unterscheiden sich signifikant ($p < 0,05$)

Geprüft wurden die Inhibitorfelder zur Nullvariante Referenzfeld und Nullvariante Inhibitorfeld

Tab. A 38: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] im Liegeboxenlaufstall über vier Versuchstage ohne und mit 30 mg m^{-2} Ureaseinhibitor; einmalig am ersten Versuchstag appliziert

Feld	Versuchstag									
	0				1		2		3	
Bezeichnung	Null Ref. ¹⁾	Null Ul. ²⁾	Ref. ³⁾	Ul. ⁴⁾	Ref.	Ul.	Ref.	Ul.	Ref.	Ul.
Temperatur (Mittelwert/Min - Max) [°C]										
Stall	23 (17-28)				24 (20-28)		24 (19-28)		24 (23-25)	
Boden	19 (17-22)				20 (18-22)		20 (18-22)		20 (20-21)	
Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$]										
Anzahl	27	25	27	12	38	18	40	18	10	6
Mittelwert	2849 ^a	2722 ^a	2070	225 ^b	1327	449 ^b	1481	718 ^b	1296	1405 ^b
Min - Max	326-5700	646-5887	-22-7175	-231-1850	-89-5685	-300-1180	262-4590	-313-1766	599-2327	530-2784
Standardabweichung	1649	1344	1505	545	1183	365	1064	493	518	854
Median	2674	2398	1898	28	1002	464	1290	819	1227	1078
25% - 75% Perzentil	1558-4136	1795-3619	1047-2718	-39-284	359-1848	262-724	824-1805	465-923	927-1715	798-2252
Niveau [%]	100	---	---	8	---	16	---	26	---	50
Minderung [%]	---	---	---	92	---	84	---	74	---	50

¹⁾ Nullvariante Referenzfeld

³⁾ Referenzfeld

²⁾ Nullvariante Inhibitorfeld

⁴⁾ Inhibitorfeld

^{a, b} Mittelwerte mit ungleichem Index unterscheiden sich signifikant ($p < 0,05$)

Geprüft wurden die Inhibitorfelder zur Nullvariante Referenzfeld und Nullvariante Inhibitorfeld

Tab. A 39: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] im Liegeboxenlaufstall über vier Versuchstage ohne und mit 300 mg m^{-2} Ureaseinhibitor; einmalig am ersten Versuchstag appliziert

Feld	Versuchstag									
	0				1		2		3	
Bezeichnung	Null Ref. ¹⁾	Null UI. ²⁾	Ref. ³⁾	UI. ⁴⁾	Ref.	UI.	Ref.	UI.	Ref.	UI.
Temperatur (Mittelwert/Min - Max) [°C]										
Stall	20 (17-22)				22 (20-24)		22 (19-26)		24 (23-25)	
Boden	18 (17-19)				18 (18-19)		19 (18-20)		20 (20-21)	
Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$]										
Anzahl	11	15	11	5	16	8	16	8	10	6
Mittelwert	1942 ^a	2873 ^b	1665	192 ^b	620	177 ^b	1115	430 ^b	1296	1088 ^a
Min - Max	326-4263	646-5887	332-3867	-11-458	-89-2028	34-360	262-3806	71-965	599-2327	292-2330
Standardabweichung	1474	1638	1136	197	692	109	1055	274	518	792
Median	1587	3072	1204	175	280	162	628	418	1227	892
25% - 75% Perzentil	769-3815	1014-3872	810-2554	7-386	204-927	79-267	349-1762	211-567	927-1715	388-1858
Niveau [%]	100		---	8	---	7	---	18	---	45
Minderung [%]	---		---	92	---	93	---	82	---	55

¹⁾ Nullvariante Referenzfeld

³⁾ Referenzfeld

²⁾ Nullvariante Inhibitorfeld

⁴⁾ Inhibitorfeld

^{a, b} Mittelwerte mit ungleichem Index unterscheiden sich signifikant ($p < 0,05$)

Geprüft wurden die Inhibitorfelder zur Nullvariante Referenzfeld und Nullvariante Inhibitorfeld

Tab. A 40: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] im Liegeboxenlaufstall über vier Versuchstage ohne und mit $2,5 \text{ mg m}^{-2}$ Ureaseinhibitor; einmalig jeweils am ersten, zweiten und dritten Versuchstag appliziert

Feld	Versuchstag									
	0				1		2		3	
Bezeichnung	Null Ref. ¹⁾	Null UI. ²⁾	Ref. ³⁾	UI. ⁴⁾	Ref.	UI.	Ref.	UI.	Ref.	UI.
Temperatur (Mittelwert/Min - Max) [°C]										
Stall	13 (5-20)				14 (5-23)		16 (4-21)		19 (16-22)	
Boden	12 (5-22)				13 (5-23)		14 (5-22)		15 (13-18)	
Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$]										
Anzahl	70	63	60	69	91	93	72	67	39	37
Mittelwert	998 ^a	1102 ^a	1053	142 ^b	796	269 ^b	796	346 ^b	786	314 ^b
Min - Max	-282-3013	50-3212	-12-5180	-2209-1479	-50-3037	-67-1225	-98-3414	-69-2424	3-2626	-469-1451
Standardabweichung	647	699	966	372	698	281	666	416	581	395
Median	862	1010	801	137	586	160	667	182	631	233
25% - 75% Perzentil	622-1369	594-1516	413-1521	40-244	300-1016	75-394	325-1033	92-530	302-1105	79-531
Niveau [%]	100		---	14	---	26	---	33	---	30
Minderung [%]	---		---	86	---	74	---	67	---	70

¹⁾ Nullvariante Referenzfeld

³⁾ Referenzfeld

²⁾ Nullvariante Inhibitorfeld

⁴⁾ Inhibitorfeld

^{a, b} Mittelwerte mit ungleichem Index unterscheiden sich signifikant ($p < 0,05$)

Geprüft wurden die Inhibitorfelder zur Nullvariante Referenzfeld und Nullvariante Inhibitorfeld

Tab. A 41: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] im Liegeboxenlaufstall über vier Versuchstage ohne und mit 5 mg m^{-2} Ureaseinhibitor; einmalig jeweils am ersten, zweiten und dritten Versuchstag appliziert

Feld	Versuchstag									
	0				1		2		3	
Bezeichnung	Null Ref. ¹⁾	Null UI. ²⁾	Ref. ³⁾	UI. ⁴⁾	Ref.	UI.	Ref.	UI.	Ref.	UI.
Temperatur (Mittelwert/Min-Max) [°C]										
Stall	17 (15-19)				19 (17-20)		18 (15-20)		17 (16-18)	
Boden	17 (13-22)				19 (15-23)		18 (14-22)		13 (13-14)	
Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$]										
Anzahl	10	18	10	6	20	12	20	12	5	3
Mittelwert	1789 ^a	1445 ^a	1871	271 ^b	1055	242 ^b	1168	133 ^b	473	118 ^b
Min – Max	649-3013	526-2269	782-5180	17-637	134-3037	-152-1255	204-3274	-278-576	66-983	-24-342
Standard Abweichung	788	492	1248	243	908	341	807	244	367	197
Median	1671	1458	1551	255	815	151	977	105	314	35
25% - 75% Perzentil	1138-2378	1163-1682	1158-2017	17-494	290-1748	110-286	482-1694	30-278	180-846	-24----
Niveau [%]	100		---	17	---	15	---	8	---	7
Minderung [%]	---		---	83	---	85	---	92	---	93

¹⁾ Nullvariante Referenzfeld

³⁾ Referenzfeld

²⁾ Nullvariante Inhibitorfeld

⁴⁾ Inhibitorfeld

^{a, b} Mittelwerte mit ungleichem Index unterscheiden sich signifikant ($p < 0,05$)

Geprüft wurden die Inhibitorfelder zur Nullvariante Referenzfeld und Nullvariante Inhibitorfeld

Tab. A 42: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] im Liegeboxenlaufstall über vier Versuchstage ohne und mit 10 mg m^{-2} Ureaseinhibitor; einmalig jeweils am ersten, zweiten und dritten Versuchstag appliziert

Feld	Versuchstag									
	0				1		2		3	
Bezeichnung	Null Ref. ¹⁾	Null UI. ²⁾	Ref. ³⁾	UI. ⁴⁾	Ref.	UI.	Ref.	UI.	Ref.	UI.
Temperatur (Mittelwert) [°C]										
Stall	19 (15-22)				20 (17-24)		20 (15-26)		22 (16-25)	
Boden	17 (13-22)				19 (15-23)		18 (14-22)		18 (13-21)	
Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$]										
Anzahl	21	33	21	11	36	20	36	20	15	9
Mittelwert	1869 ^a	2094 ^a	1763	11 ^b	862	214 ^b	1144	380 ^b	1021	437 ^b
Min – Max	326-4263	526-5887	332-5180	-909-379	-89-3037	9-749	204-3806	-75-2121	66-2327	-57-1109
Standard Abweichung	1171	1350	1165	329	837	173	912	501	610	357
Median	1608	1564	1544	56	398	187	876	196	958	332
25% - 75% Perzentil	921-2586	1114-3044	840-2270	7-108	224-1536	102-293	383-1706	79-562	599-1268	276-670
Niveau [%]	100		---	1	---	11	---	19	---	22
Minderung [%]	---		---	99	---	89	---	81	---	78

¹⁾ Nullvariante Referenzfeld

³⁾ Referenzfeld

²⁾ Nullvariante Inhibitorfeld

⁴⁾ Inhibitorfeld

^{a, b} Mittelwerte mit ungleichem Index unterscheiden sich signifikant ($p < 0,05$)

Geprüft wurden die Inhibitorfelder zur Nullvariante Referenzfeld und Nullvariante Inhibitorfeld

Tab. A 43: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] im Liegeboxenlaufstall über drei beziehungsweise vier Versuchstage ohne und mit $2,5 \text{ mg m}^{-2}$ Ureaseinhibitor; einmalig jeweils am ersten, zweiten und dritten Versuchstag appliziert; im Fressbereich (F), Schieberbereich (S) und Warteraum (W)

Feld	Versuchstag									
	0				1		2		3	
Bezeichnung	Null Ref. ¹⁾	Null UI. ²⁾	Ref. ³⁾	UI. ⁴⁾	Ref.	UI.	Ref.	UI.	Ref.	UI.
Fressbereich										
Temperatur (Mittelwert/Min - Max) [°C]										
Stall	12 (5-20)				12 (5-20)		14 (4-21)		19 (17-21)	
Boden	11 (5-19)				11 (5-18)		12 (5-18)		16 (13-18)	
Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$]										
Anzahl	24	19	26	19	25	19	25	19	19	13
Mittelwert	631 ^a	700 ^a	767	-47 ^b	622	209 ^b	608	294 ^b	754	524 ^b
Min - Max	-21-1796	50-1522	-12-2533	-2209-355	50-1874	-67-802	-98-1753	-69-1453	3-1829	-1-1451
Standardabweichung	451	445	705	537	414	258	443	433	503	386
Median	591	606	671	76	594	131	669	131	631	487
25% - 75% Perzentil	347-863	328-1090	148-1052	-10-140	266-829	9-468	162-915	55-418	299-1097	243-758
UA-Niveau	100	---	---	-7	---	31	---	44	---	79
UA-Minderung	---	---	---	107	---	69	---	56	---	21
Schieber										
Temperatur (Mittelwert/Min - Max) [°C]										
Stall	13 (7-19)				13 (10-17)		13 (9-16)		---	
Boden	11 (8-14)				11 (8-13)		11 (9-13)		---	
Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$]										
Anzahl	21	---	9	23	18	20	11	12	---	---
Mittelwert	968 ^a	---	766	154 ^b	693	423 ^b	601	513 ^b	---	---
Min - Max	-282-2356	---	97-1843	-147-655	169-1521	40-1121	387-873	2-1111	---	---
Standardabweichung	561	---	508	160	375	319	133	339	---	---
Median	939	---	593	144	571	323	628	531	---	---
25% - 75% Perzentil	662-1126	---	454-1053	78-210	437-1044	149-685	527-675	184-723	---	---
UA-Niveau	100	---	---	16	---	44	---	53	---	---
UA-Minderung	---	---	---	84	---	56	---	47	---	---
Warteraum										
Temperatur (Mittelwert/Min - Max) [°C]										
Stall	14 (5-20)				14 (5-23)		18 (15-20)		19 (16-22)	
Boden	14 (5-22)				14 (5-23)		17 (13-22)		15 (13-16)	
Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$]										
Anzahl	25	44	25	27	48	54	36	36	20	24
Mittelwert	1374 ^a	1276 ^a	1455	266 ^b	926	233 ^b	987	318 ^b	816	199 ^b
Min - Max	649-3013	57-3212	315-5180	-63-1479	-50-3037	-34-1225	189-3414	-39-2424	66-2626	-469-1342
Standardabweichung	680	720	1185	312	871	259	828	427	659	357
Median	1176	1203	901	170	617	160	824	187	648	129
25% - 75% Perzentil	829-1702	724-1675	555-2049	92-347	287-1416	82-285	309-1369	114-414	305-1120	59-261
UA-Niveau	100	---	---	20	---	18	---	24	---	15
UA-Minderung	---	---	---	80	---	82	---	76	---	85

¹⁾ Nullvariante Referenzfeld

³⁾ Referenzfeld

²⁾ Nullvariante Inhibitorfeld

⁴⁾ Inhibitorfeld

^{a, b} Mittelwerte mit ungleichem Index unterscheiden sich signifikant ($p < 0,05$)

Geprüft wurden die Inhibitorfelder zur Nullvariante Referenzfeld und Nullvariante Inhibitorfeld

Tab. A 44: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] im Liegeboxenlaufstall bei Beton- und Gummiboden ohne appliziertem Ureaseinhibitor und mit appliziertem Ureaseinhibitor; über alle Versuche im Fressbereich

Funktionsbereich	Fressbereich			
	Betonboden	Gummiboden	Betonboden	Gummiboden
Temperatur (Mittelwert/Min - Max) [°C]				
Stall	16 (5 - 28)			
Boden	14 ^c (5 - 23)	15 ^c (5 - 24)	14 ^c (5 - 24)	15 ^c (5 - 26)
Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$]				
	Ohne Ureaseinhibitor		Mit Ureaseinhibitor	
Anzahl	46	50	76	80
Mittelwert	1121 ^{a, c}	1181 ^{a, c}	337 ^{b, d}	354 ^{b, d}
Min - Max	-21 - 5700	336 - 3723	-2209 - 4213	-197 - 1453
Standardabweichung	1469	737	780	381
Median	563	885	81	191
25% - 75% Perzentil	146 - 1512	622 - 1544	9 - 417	191 - 627
UA-Niveau [%]	100	100	30	30
UA-Minderung [%]	---	---	70	70

^{a, b} Mittelwerte mit ungleichem Index unterscheiden sich signifikant ($p < 0,05$)

Geprüft wurden die Inhibitorfelder zur Nullvariante Referenzfeld und Nullvariante Inhibitorfeld

^{c, d} Mittelwerte mit ungleichem Index unterscheiden sich signifikant ($p < 0,05$)

Verglichen wurde Ureaseaktivität von Gummiböden mit Betonböden

Tab. A 45: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] im Liegeboxenlaufstall bei unterschiedlichen Exkrementeschichtdicken ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor

F.-Bereich	Fressbereich			Schieber			Warteraum		
	Belagstärke	< 1 mm	1-2 mm	> 2 mm	< 1 mm	1-2 mm	> 2 mm	< 1 mm	1-2 mm
Temperatur (Mittelwert/Min - Max) [°C]									
Stall	17 (5 - 28)			11 (7 - 16)			17 (5 - 27)		
Boden	15 (5 - 23)			11 (8 - 13)			16 (5 - 22)		
Ureaseaktivität (ohne Ureaseinhibitor) [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$]									
Anzahl	73	14	3	19	2	---	84	19	---
Mittelwert	881 ^{a, c}	2389 ^{a, d}	3292	913 ^a	1490	---	1878 ^{a, c}	2037 ^{a, c}	---
Min - Max	-21 - 3202	2164 - 5537	295 - 5700	-282 - 2007	624 - 2356	---	57 - 5887	571 - 6822	---
Standardabweichung	678	1945	1748	483	1225	---	1257	1569	---
Median	746	2174	1540	939	1490	---	1582	1405	---
25% - 75% Perzentil	403 - 1229	1137 - 4073	2169 - ---	697 - 1070	624 - ---	---	831 - 2392	1042 - 3013	---
Ureaseaktivität (mit Ureaseinhibitor) [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$]									
Anzahl	125	21	2	63	3	---	286	101	5
Mittelwert	307 ^{b, c}	278 ^{b, c}	1515	315 ^b	370	---	496 ^{b, c}	555 ^{b, c}	2685 ^d
Min - Max	-197 - 4213	-2209 - 1382	1180 - 1850	-147 - 1121	152 - 628	---	-469 - 6326	-909 - 3576	439 - 4921
Standardabweichung	510	698	477	307	241	---	745	717	1831
Median	136	190	1515	184	330	---	232	290	3104
25% - 75% Perzentil	24 - 419	67 - 745	1180 - ---	94 - 571	152 - ---	---	93 - 569	145 - 741	837 - 4325
UA-Niveau [°C]	37	12	46	35	25	---	26	27	---
Minderung [%]	63	88	54	65	75	---	74	73	---

^{a, b} Mittelwerte mit ungleichem Index unterscheiden sich signifikant ($p < 0,05$); geprüft wurden die Inhibitorfelder zur Nullvariante Referenzfeld und Nullvariante Inhibitorfeld im jeweiligen Funktionsbereich und Verschmutzungsstufe

^{c, d} Mittelwerte mit ungleichem Index unterscheiden sich signifikant ($p < 0,05$); geprüft wurde die Ureaseaktivität die unterschiedlichen Schichtdicken im jeweiligen Funktionsbereich

Tab. A 46: Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] im Liegeboxenlaufstall bei unterschiedlichen Oberflächenfeuchten ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor

F.-Bereich Boden	Fressbereich			Schieber			Warteraum		
	trocken	feucht	nass	Tr.	feucht	nass	trocken	feucht	nass
Temperatur (Mittelwert/Min – Max) [°C]									
Stall	16 (5 – 28)			11 (7 – 16)			17 (5 – 27)		
Boden	15 (5 – 23)			11 (8 – 13)			16 (5 – 22)		
Ureaseaktivität (ohne Ureaseinhibitor) [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$]									
Anzahl	4	46	44	---	14	7	60	30	13
Mittelwert	362	1315 ^{a,c}	993 ^{a,c}	---	846 ^{a,c}	1212 ^{a,c}	1768 ^{a,c}	2533 ^{a,d}	1104 ^{a,d,e}
Min – Max	142 – 788	-21 – 5700	50 – 4146	---	-282 – 1363	325 – 2356	133 – 6822	571 – 5887	57 – 3016
Standardabweichung	291	1435	705	---	390	784	1185	1470	864
Median	259	721	846	---	949	757	1470	2248	798
25% - 75% Perzentil	162 – 665	347 – 2037	577 – 1386	---	679 – 1036	624 – 2007	1028 – 2177	1172 – 3600	681 – 1451
Ureaseaktivität (mit Ureaseinhibitor) [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$]									
Anzahl	2	59	87	---	38	28	203	172	23
Mittelwert	599	448 ^{b,c}	225 ^{b,c}	---	298 ^{b,c}	344 ^{b,c}	660 ^{b,c}	390 ^{b,d}	507 ^{b,c,e}
Min – Max	2 – 1196	-77 – 4213	-2209 – 1453	---	-147 – 929	-82 – 1121	-313 – 6326	-909 – 3728	-424 – 2222
Standardabweichung	844	680	426	---	274	342	893	633	693
Median	599	197	131	---	181	198	333	190	272
25% - 75% Perzentil	2 - ---	62 – 751	21 – 415	---	90 – 560	119 – 619	135 – 839	73 – 455	102 – 542
UA-Niveau [%]	---	34	23	---	35	28	37	15	46
Minderung [%]	---	66	77	---	65	72	63	85	54

F.-Bereich = Funktionsbereich; Tr. = trocken

^{a,b} Mittelwerte mit ungleichem Index unterscheiden sich signifikant ($p < 0,05$)

Geprüft wurden die Inhibitorfelder zur Nullvariante Referenzfeld und Nullvariante Inhibitorfeld im jeweiligen Funktionsbereich und Bodenfeuchte

^{c,d} Mittelwerte mit ungleichem Index unterscheiden sich signifikant ($p < 0,05$)

Geprüft wurde die Ureaseaktivität die unterschiedlichen Oberflächenfeuchten im jeweiligen Funktionsbereich

Tab. A 47: Oberflächen-pH-Wert im Laufbereich der Tiere im Liegeboxenlaufstall im Warteraum

pH-Wert [pH]	Messreihe A oder B	
	A	B
N	25	25
Mittelwert	10,0	9,9
Minimum	8,9	9,4
Maximum	10,3	10,3
Standardabweichung	0,4	0,3
Median	10,1	10,0
25 % - 75 % Perzentil	9,7 – 10,2	9,9 – 10,2

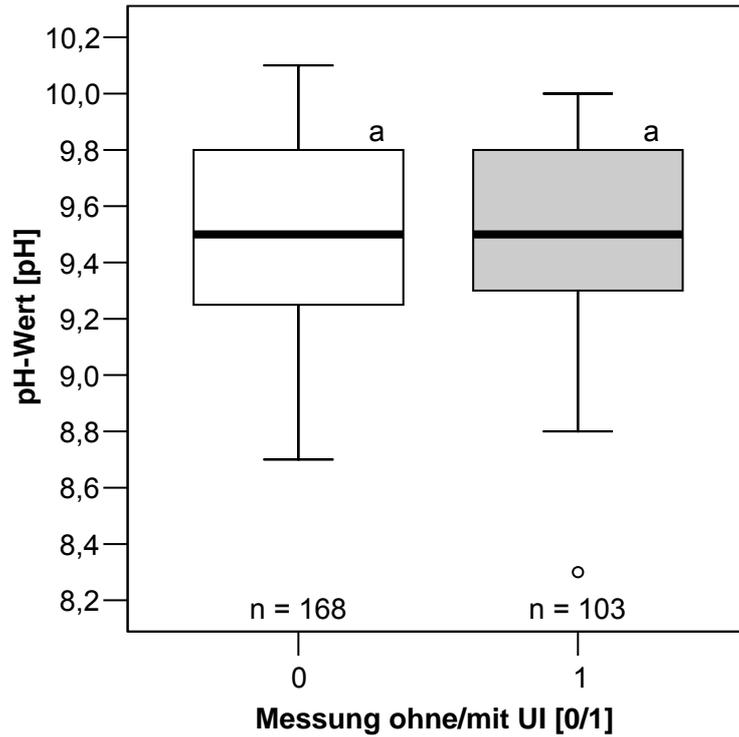


Abb. A 23: Oberflächen pH-Wert auf Bodenflächen ohne und mit appliziertem Urea-seinhibitor im Liegeboxenlaufstall

Tab. A 48: Oberflächen pH-Wert auf Bodenflächen ohne und mit appliziertem Urea-seinhibitor im Liegeboxenlaufstall

pH-Wert [pH]	Messung ohne/mit UI [0/1]	
	0	1
Anzahl	168	103
Mittelwert	9,5	9,5
Minimum	8,7	8,3
Maximum	10,1	10,0
Standardabweichung	0,3	0,3
Median	9,5	9,5

Tab. A 49: Ureaseaktivität im Schweinemaststall [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] auf Betonboden (Messzeitraum 16.06.2006 bis 04.07.2006; erste Versuchsphase)

Feldbezeichnung	0 Null. Ref. ¹⁾	1 Null. UI. ²⁾	2 Ref. ³⁾	3 UI. ⁴⁾	3 UI. ⁴⁾
UI Aufgabemenge [mg/m^2]	0	0	0	1 • 2,5	3 • 2,5
Temperatur (Mittelwert/Min – Max) [$^{\circ}\text{C}$]					
Stall	24 (18 - 30)				
Boden	23 (19 - 29)				
Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$]					
Anzahl	168	26	35	48	22
Mittelwert	814 ^a	766 ^a	791	496 ^b	706 ^{a,c}
Minimum	6	92	17	-38	60
Maximum	5507	2741	2450	4157	2254
Standardabweichung	692	795	632	682	495
Median	672	346	619	302	661
25%-75% Perzentil	422 - 977	249 - 1202	337 - 947	136 - 601	368 - 960
Niveau [%]	100			63	89
Minderung [%]				37	11

¹⁾ Nullvariante Referenzfeld³⁾ Referenzfeld²⁾ Nullvariante Inhibitorfeld⁴⁾ Inhibitorfelda, b, c Mittelwerte mit ungleichem Index unterscheiden sich signifikant ($p < 0,05$)

Geprüft wurden die Inhibitorfelder zum Mittelwert aus Nullvariante Referenzfeld und Nullvariante Inhibitorfeld; geprüft wurden die Inhibitorfelder gegeneinander

Tab. A 50: Ureaseaktivität im Schweinemaststall [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] auf Betonboden (Messzeitraum 04.12.2006 bis 12.12.2006; zweite Versuchsphase)

Feldbezeichnung	0 Null. Ref. ¹⁾	1 Null. UI. ²⁾	2 Ref. ³⁾	3 UI. ⁴⁾	3 UI. ⁴⁾
UI Aufgabemenge [mg/m^2]	0	0	0	3 • 4	3 • 8
Temperatur (Mittelwert/Min – Max) [$^{\circ}\text{C}$]					
Stall	19 (16 - 21)				
Boden	19 (14 - 22)				
Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$]					
Anzahl	12	12	35	18	18
Mittelwert	2811 ^a	1809 ^a	6779	1004 ^b	315 ^{b,c}
Minimum	288	209	289	67	1
Maximum	5948	5647	28222	2194	698
Standardabweichung	2050	1554	8319	646	217
Median	2680	1624	2510	1057	288
25%-75% Perzentil	743 - 4683	773 - 1937	669 - 9839	343 - 1578	136 - 502
Niveau [%]	100			43	14
Minderung [%]				57	86

¹⁾ Nullvariante Referenzfeld³⁾ Referenzfeld²⁾ Nullvariante Inhibitorfeld⁴⁾ Inhibitorfelda, b, c Mittelwerte mit ungleichem Index unterscheiden sich signifikant ($p < 0,05$)

Geprüft wurden die Inhibitorfelder zum Mittelwert aus Nullvariante Referenzfeld und Nullvariante Inhibitorfeld; geprüft wurden die Inhibitorfelder gegeneinander

Tab. A 51: Ureaseaktivität im Schweinemaststall [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] bei unterschiedlicher Oberflächenverschmutzung ohne und mit appliziertem Ureaseinhibitor Typ D (links Nullvariante Referenzfeld (0) und Nullvariante Inhibitorfeld (1); rechts Inhibitorfeld (3); 200 ml m^{-2} Wassermenge; über alle Versuche)

Belagstärke [mm]	ohne Ureaseinhibitor			mit Ureaseinhibitor		
	< 1	1 - 2	> 2	< 1	1 - 2	> 2
	Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$]					
Anzahl [n]	43	19	4	40	52	4
Mittelwert	901 ^a	1419 ^a	4478 ^b	253 ^a	729 ^b	1490 ^c
Minimum	12	117	1580	-38	58	675
Maximum	4087	5948	5803	1527	2194	2254
Standardabweichung	948	1515	1973	265	467	681
Median	492	855	5264	170	661	1515

UA $\hat{=}$ Ureaseaktivität

^{a, b, c} Mittelwerte mit ungleichem Index unterscheiden sich signifikant ($p < 0,05$); geprüft wurden gegeneinander die Schichtdicke ohne Ureaseinhibitor und Schichtdicken mit Ureaseinhibitor

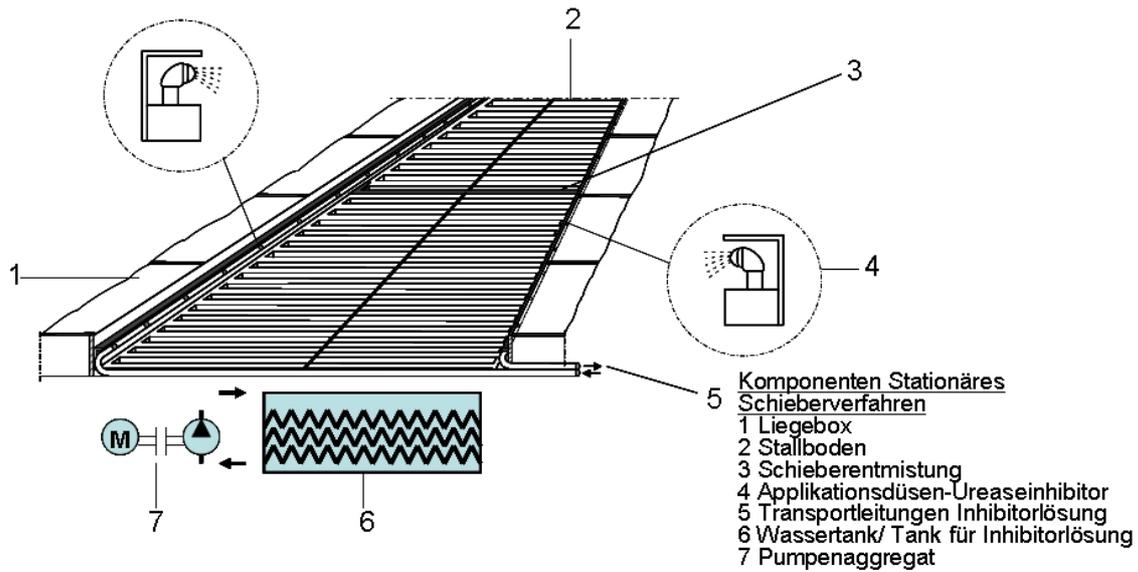
Tab. A 52: Ureaseaktivität im Schweinemaststall [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$] auf Betonboden ohne und mit 4 beziehungsweise 8 mg m^{-2} Ureaseinhibitor Typ D; einmalig jeweils am ersten, zweiten und dritten Versuchstag appliziert; bei 200 beziehungsweise 400 ml m^{-2} Wassermenge (Messzeitraum 04.12.2006 bis 12.12.2006; zweite Versuchsphase)

Feld Bezeichnung	0		200					400				
	0	2	0	1	2	3	3	0	1	2	3	3
Wasser Menge [ml m^{-2}]	0		200					400				
UI-Menge [mg m^{-2}]			3 • 4 3 • 8					3 • 4 3 • 8				
	Ureaseaktivität [$\text{mg NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$]											
Anzahl [n]	6	17	6	12	18	18	18	6	12	18	17	19
Mittelwert	2255	5193	3368	1809	8277	1004	315	3199	5548	2737	2556	2683
Minimum	288	289	1262	209	638	67	1	1811	416	272	120	322
Maximum	5948	20502	5803	5647	28222	2194	698	5454	19682	5515	14422	8007
Median	1710	1049	3299	1624	4376	1057	288	2959	4436	2738	1568	2631
Standardabweichung	2268	6494	1833	1554	9687	646	217	1423	5297	1534	3537	2341
Niveau [%]	100 (2477)					41	13	103 108				
Minderung [%]						59	87	-3 -8				

UA $\hat{=}$ Ureaseaktivität

Tab. A 53: Oberflächen-pH-Wert auf dem Stallboden im Liegeboxenlaufstall und Schweinemaststall

pH-Wert [pH]	Tierart	
	Rind	Schwein
Anzahl	271	35
Mittelwert	9,5	8,9
Minimum	8,3	7,8
Maximum	10,1	9,8
Standardabweichung	0,3	0,5
Median	9,5	8,9



(verändert nach OGINK und KROODSMA 1996)

Abb. A 24: Systemskizze Stationäres Schieberverfahren (SSV) (verändert nach OGINK und KROODSMA 1996)

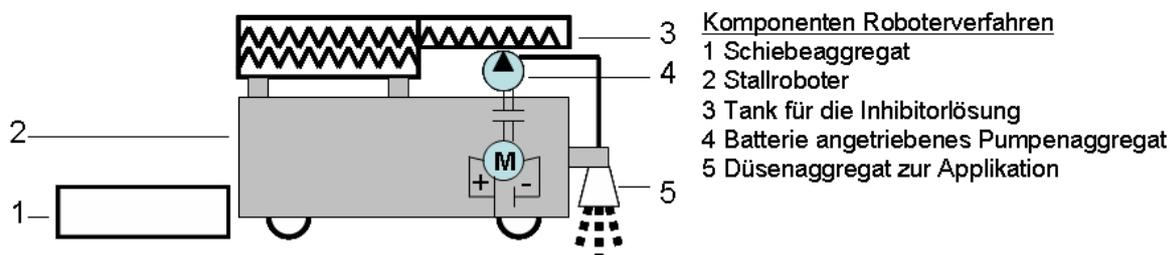


Abb. A 25: Systemskizze Roboterverfahren (RV)

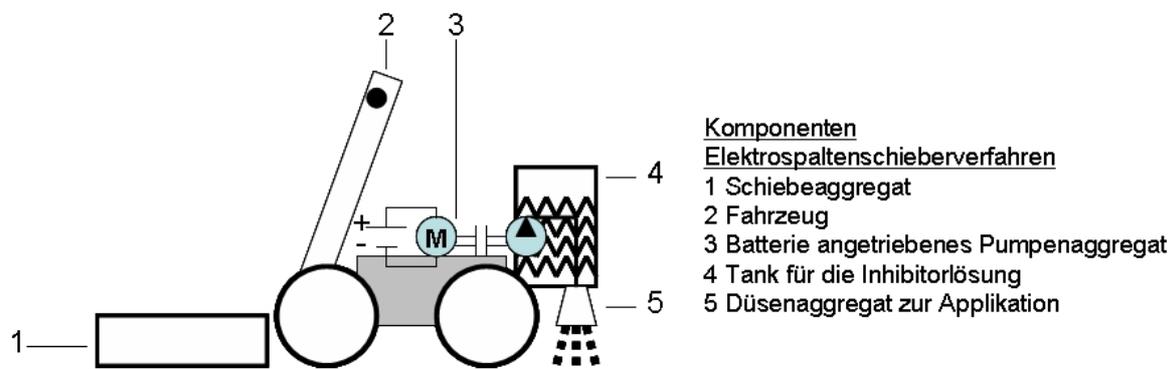


Abb. A 26: Systemskizze Elektrosplattenschieberverfahren (ESV)

Tab. A 54: Planungszahlen Stationäres Schieberverfahren (SSV)

Kostenpositionen	Aufwand je Einheit	Einheit
Platzanspruch je Kuh	5	m ² /Kuhplatz
Anzahl Kühe	65	Stück
Gesamtlaufläche	325	m ² /Kuhstall

Inhibitoraufwandmenge	2,5	mg/m ² xd
Wassermenge	0,2	Liter/m ² xd
Aufgabefrequenz	1	x Mal/d
Wasserverbrauch pro Jahr	73	Liter/m ² xa
Inhibitorverbrauch pro Jahr	0,913	g/m ² xa

Kosten Strom	0,12	€/kWh
Kosten Wasser	2,26	€/m ³
Kosten Ureaseinhibitor	15000	€/kg

Leistungsaufnahme Pumpe	4	kW
Laufzeit Pumpe pro Jahr	120	h/a
Stromverbrauch Pumpe pro Jahr	482	kWh/a

Zusätzliche Ausbringung Flüssigmist (nur variable Kosten angesetzt)	0,60	€/m ³
Gesamtkosten zusätzliche Ausbringung	14,24	€/Stallxa

Arbeitszeit Akh (1h/w)	52	Akh/a
Lohnansatz	15	€/Akh
Lohnkosten pro Jahr	780	€/a

Investitionskosten [€]		3xSchieber ¹	Applikationstechnik ²
			22.500
Jährliche Kosten [€/a]	Afa (10 Jahre)	2.250	1.276
	Unterhaltung (3%)	675	383
	Versicherung (0,02%)	5	3
	Zinsansatz (6%)	675	383
	Ingesamt	3.605	2.045
	Summe	5.649	

Abschreibung linear, Nutzungsdauer 10 Jahre, ohne Restwert

Unterhaltung, Reparaturansatz 3%

Versicherung 0,02%

Zinsansatz 6%

¹ Es werden drei Schiebermodule für drei Laufgänge benötigt (3 x 7500,-€ = 22500,-€)

² Stationäres Applikationssystem im Liegeboxenlaufstall für 65 Kühe überschlägig kalkuliert Angebot Fa. AGROTOP (2006)

Laufganglänge Meiereihof 260m				
lfd. Nr.	Bauteil	Beschreibung	Kosten je Einheit [€] (ohne Ust.)	Kosten gesamt [€] (ohne Ust.)
1	Membranpumpe	50 l min ⁻¹ ; 400 V; 20 bar Mit Membranventil, an jeder Düse liegt ein konstanter Applikationsdruck an	1300	1300
2	Pumpenfilter		40	40
3	Druckleitungsfilter		100	100
4	Flachstrahldüse	Sprühwinkel 80/110° mit Bajonetteverschluss, Halterung, Filter, Dichtung 6-7 Düsen je 2m; 3-4 Düsen je lfd.Meter 10-12 Euro je Düse	circa 10 Euro je Düse x 4 je lfd. Meter x 260 Meter Ganglänge	10400
5	Schläuche	0,5 Zoll; 20 bar besser wären Edelstahlrohre	2,55 Euro je lfd. Meter x 260 Meter Ganglänge	663
6	Kunststofftank	220 l	260	260
7	Elektrische Steuerung von Umschaltventilen	Stallbereichsapplikation, Temperatursteuerung	offen	offen
Summe				12.763 €

Tab. A 55: Produktionskosten Stationäres Schieberverfahren (SSV)

Produktionskosten des Verfahrens (SSV)		Inhibitor-Modellpreisvarianten										
		Grundkosten		UIP Laborpreis 15000 €/kg		UIP 0,5 Cent/kg Milch 6566 €/kg, 30 €/Kuhxa		UIP 0,25 Cent/kg Milch 3283 €/kg, 15 €/Kuhxa		UIP USR (Agrotain) Preis 45,29€/kg		
Kosten	€/Kuhxa	€/Stalika	Applik.	Entm.	UI	Entm.+Appl.+UI	UI	Entm.+Appl.+UI	UI	Entm.+Appl.+UI	UI	Entm.+Appl.+UI
Variable Kosten												
Direktkosten												
Inhibitor	88,44	4448,44		0,00	4448,44	1950,00	975,00	975,00	13,43	13,43		13,43
Applikation	0,82	53,62		0,00	53,62	0,00	53,62	0,00	53,62	0,00	53,62	57,82
Wasser (0,073m³/m² x 2,26 €/m³ x 325m²)	0,89	57,82		0,00	57,82	0,00	57,82	0,00	57,82	0,00	57,82	14,24
Strom (482 kWh/a x 0,12 €/kWh)	0,22	14,24		0,00	14,24	0,00	14,24	0,00	14,24	0,00	14,24	1095,00
Zusätzliche Ausbringkosten Flüssigmist (0,073m³/m² x 0,60 €/m³ x 325m²)	16,85	1095,00		0,00	1095,00	0,00	1095,00	0,00	1095,00	0,00	1095,00	1234,11
Betrieb des Mischschiebers (nach KfBL 2001 1€fd pauschal)	87,22	5669,11			4448,44	5669,12	1950,00	3170,68	975,00	2195,68	13,43	1234,11
Summe Direktkosten												
Variable Kosten der Arbeitsleistung												
...										
Summe variable Kosten der Arbeitsleistung												
Summe variable Kosten (Direktkosten + variable Kosten der Arbeitsleistung)	87,22	5669,11										
Fixe Kosten												
Applikation	12,00	780,00		0,00	780,00	0,00	780,00	0,00	780,00	0,00	780,00	2045,00
Applikation	31,46	2045,00		0,00	2045,00	0,00	2045,00	0,00	2045,00	0,00	2045,00	3605,00
Entmistung	55,46	3605,00		0,00	3605,00	0,00	3605,00	0,00	3605,00	0,00	3605,00	6430,00
Summe fixe Kosten	98,92	6430,00										
Verfahrenskosten (variable + fixe Kosten)	186,14	12099,11										
Gesamtkosten (€/Kuhstalla)												
VK UI (€/Kuhxa)					186,14		147,70		132,70		117,91	
VK Appl (€/Kuhxa)					68,44		30,00		15,00		0,21	
VK Entm (€/Kuhxa)					1,93		1,93		1,93		1,93	
FK Lohnansatz(€/Kuhxa)					16,85		16,85		16,85		16,85	
FK Technik Appl (€/Kuhxa)					12,00		12,00		12,00		12,00	
FK Technik Entm (€/Kuhxa)					31,46		31,46		31,46		31,46	
FK Technik Entm (€/Kuhxa)					55,46		55,46		55,46		55,46	
Anteil VK UI an GK [%]					37		20		11		0,2	
Anteil VK Appl an GK [%]					1		1		1		2	
Anteil VK Entm an GK [%]					9		11		13		14	
Anteil FK Lohnansatz an GK [%]					6		8		9		10	
Anteil FK Technik Appl an GK [%]					17		21		24		27	
Anteil FK Technik Entm an GK [%]					30		38		42		47	

Tab. A 56: Planungszahlen Roboterverfahren (RV)

Verbrauchspositionen	Aufwand je Einheit	Einheit
Platzanspruch je Kuh	5	m ² /Kuhplatz
Anzahl Kühe	65	Stück
Gesamtlaufläche	325	m²/Kuhstall

Inhibitoraufwandmenge	2,5	mg/m ² xd
Wassermenge	0,2	Liter/m ² xd
Aufgabefrequenz	1	x Mal/d
Wasserverbrauch pro Jahr	73	Liter/m²xa
Inhibitorverbrauch pro Jahr	0,913	g/m²xa

Kosten Strom	0,12	€/kWh
Kosten Wasser	2,26	€/m ³
Kosten Ureaseinhibitor	15000	€/kg

Leistungsaufnahme Pumpe	0,5	kW
Laufzeit Pumpe pro Jahr	292	h/a
Stromverbrauch Pumpe pro Jahr	146	kWh/a

Zusätzliche Ausbringung Flüssigmist (nur variable Kosten angesetzt)	0,60	€/m ³
Gesamtkosten zusätzliche Ausbringung	14,24	€/Stallxa

Arbeitszeit Akh (1h/w)	52	Akh/a
Lohnansatz	15	€/Akh
Lohnkosten pro Jahr	780	€/a

Investitionskosten [€]		Roboter ¹	Applikationstechnik ²
		17.500	4.375
Jährliche Kosten [€/a]	Afa (10 Jahre)	1.750	438
	Unterhaltung (3%)	525	131
	Versicherung (0,02%)	4	1
	Zinsansatz (6%)	525	131
	Ingesamt	2.804	701
	Summe	3.504	

Abschreibung linear, Nutzungsdauer 10 Jahre, ohne Restwert

Unterhaltung, Reparaturansatz 3%

Versicherung 0,02%

Zinsansatz 6%

¹ Preis lt. Hersteller JOZ TECH (2006)

² Mobiles Applikationssystem pauschal angesetzt 25% vom Anschaffungspreis für den Roboter

Tab. A 57: Produktionskosten Roboterverfahren (RV)

Produktionskosten des Verfahrens (RV)		Inhibitor-Modellpreisvarianten										
		Grundkosten		Laborpreis 15000 €/kg		UIP 0,5 Cent/kg Milch 6566 €/kg, 30 €/Kuhxa		UIP 0,25 Cent/kg Milch 3283 €/kg, 15 €/Kuhxa		UIP USR (Agronain) Preis 45,29€/kg		
Kosten	€/Kuhxa	€/Stallxa	Applik.	Erntm.	UI	Erntm.+Appl.+UI	UI	Erntm.+Appl.+UI	UI	Erntm.+Appl.+UI	UI	Erntm.+Appl.+UI
Variable Kosten												
Direktkosten												
Inhibitor	68,44	4448,44	0,00	0,00	4448,44	1950,00	1950,00	975,00	975,00	13,43	13,43	13,43
Wasser (0,073m³/m²a x 2,26 €/m³ x 325m²)	0,82	53,62	53,62	0,00	53,62	0,00	53,62	0,00	53,62	0,00	53,62	53,62
Strom (146 kWh/a x 0,12 €/kWh)	0,27	17,52	17,52	0,00	17,52	0,00	17,52	0,00	17,52	0,00	17,52	17,52
Zusätzliche Ausbringkosten Flussgummi (0,073m³/m²a x 0,60 €/m³ x 325m²)	0,22	14,24	14,24	0,00	14,24	0,00	14,24	0,00	14,24	0,00	14,24	14,24
Schieber	5,62	365,00	365,00	0,00	365,00	0,00	365,00	0,00	365,00	0,00	365,00	365,00
Summe Direktkosten	75,37	4898,81			4898,82	1950,00	2400,38	975,00	1425,38	13,43	463,81	
Variable Kosten der Arbeitsleistung												
...										
Summe variable Kosten der Arbeitsleistung												
Summe variable Kosten (Direktkosten + variable Kosten der Arbeitsleistung)	75,37	4898,81										
Fixe Kosten												
Arbeitszeit (Anmischen, Wartung, Reparatur) (62AWh/a x 15€/AWh)	12,00	780,00	780,00	0,00	780,00	0,00	780,00	0,00	780,00	0,00	780,00	780,00
Technische Einrichtung (Applikationstechnik)	10,78	701,00	701,00	0,00	701,00	0,00	701,00	0,00	701,00	0,00	701,00	701,00
Technische Einrichtung (Erntmungsroboter)	43,14	2804,00	2804,00	0,00	2804,00	0,00	2804,00	0,00	2804,00	0,00	2804,00	2804,00
Summe fixe Kosten	65,92	4285,00			4285,00	0,00	4285,00	0,00	4285,00	0,00	4285,00	
Verfahrenskosten (variable + fixe Kosten)	141,29	9183,81			9183,82	1950,00	6685,38	975,00	5710,38	13,43	4748,81	
			24,10	48,75	68,44	30,00	102,85	15,00	87,85	0,21	73,06	
Gesamtkosten (€/Kuhstalla)					141,29		102,85		87,85		73,06	
VK UI (€/Kuhxa)					68,44		30,00		15,00		0,21	
VK Appl (€/Kuhxa)					1,31		1,31		1,31		1,31	
VK Erntm (€/Kuhxa)					5,62		5,62		5,62		5,62	
FK Lohnansatz (€/Kuhxa)					12,00		12,00		12,00		12,00	
FK Technik Appl (€/Kuhxa)					10,78		10,78		10,78		10,78	
FK Technik Erntm (€/Kuhxa)					43,14		43,14		43,14		43,14	
Anteil VK UI an GK [%]					48		29		17		0,3	
Anteil VK Appl an GK [%]					1		1		1		2	
Anteil VK Erntm an GK [%]					4		5		6		8	
Anteil FK Lohnansatz an GK [%]					8		12		14		16	
Anteil FK Technik Appl an GK [%]					8		10		12		15	
Anteil FK Technik Erntm an GK [%]					31		42		49		59	

Tab. A 58: Planungszahlen Elektrospaltenschieberverfahren (ESV)

Verbrauchspositionen	Aufwand je Einheit	Einheit
Platzanspruch je Kuh	5	m ² /Kuhplatz
Anzahl Kühe	65	Stück
Gesamtlaufläche	325	m ² /Kuhstall

Inhibitoraufwandmenge	2,5	mg/m ² xd
Wassermenge	0,2	Liter/m ² xd
Aufgabefrequenz	1	x Mal/d
Wasserverbrauch pro Jahr	73	Liter/m ² xa
Inhibitorverbrauch pro Jahr	0,913	g/m ² xa

Kosten Strom	0,12	€/kWh
Kosten Wasser	2,26	€/m ³
Kosten Ureaseinhibitor	15000	€/kg

Leistungsaufnahme Pumpe	0,5	kW
Laufzeit Pumpe pro Jahr	63	h/a
Stromverbrauch Pumpe pro Jahr	32	kWh/a
Stromkosten Pumpe	3,80	€/a

Leistungsaufnahme Batterieschieber	0,8	kW
Laufzeit Batterieschieber / Jahr	63	h/a
Stromverbrauch Batterieschieber pro Jahr	51	kWh/a
Stromkosten Batterieschieber	6,07	€/a

Zusätzliche Ausbringung Flüssigmist (nur variable Kosten angesetzt)	0,60	€/m ³
Gesamtkosten zusätzliche Ausbringung	14,24	€/Stallxa

Arbeitsbreite Schieber	0,75	m
Arbeitsgeschwindigkeit	2,5	km/h
Flächenleistung	1875	m ² /h
Flächenleistung	31	m ² /min

Arbeitszeit Akh (Schieber)	10,40	Akmin/Kuhstallxd
Arbeitszeit Akh (Schieber)	0,17	Akh/Kuhstallxd
Arbeitszeit Akh (Schieber)	63	Akh/Kuhstallxa
Lohnkosten pro Jahr (Schieber)	949	€/a
Arbeitszeit Akh (1h/w) (UI)	52	Akh/a
Lohnkosten pro Jahr (UI)	780	€/a

Lohnansatz	15	€/Akh
Lohnkosten pro Jahr (Schieber+UI)	1729	€/a

Investitionskosten [€]		Batterieschieber ¹	Applikationstechnik ²
		2.000	1.000
Jährliche Kosten [€/a]	Afa (10 Jahre)	200	100
	Unterhaltung (3%)	60	30
	Versicherung (0,02%)	0,40	0,20
	Zinsansatz (6%)	60	30
	Ingesamt	320	160
	Summe	481	

Abschreibung linear, Nutzungsdauer 10 Jahre, ohne Restwert

Unterhaltung, Reparaturansatz 3%

Versicherung 0,02%

Zinsansatz 6%

¹ Preis lt. Hersteller HEITMANN (2006), WESTERMANN in Profi 01/2007 (2007)

² Mobiles Applikationssystem pauschal angesetzt 50% vom Anschaffungspreis für den batteriebetriebenen Schieber

Tab. A 59: Produktionskosten Elektropaltenschieberverfahren (ESV)

Produktionskosten des Verfahrens (ESV)		Inhibitor-Modellpreisvarianten										
		Grundkosten		UIP Laborpreis 15000 €/kg		UIP 0,5 Cent/kg Milch 6566 €/kg, 30 €/Kuhxa		UIP 0,25 Cent/kg Milch 3283 €/kg, 15 €/Kuhxa		UIP Agrotain) Preis 45,29€/kg		
Kosten	€/Kuhxa	€/Stallxa	Applk.	Entm.	UI	Entm.+Appl.+UI	UI	Entm.+Appl.+UI	UI	Entm.+Appl.+UI	UI	Entm.+Appl.+UI
Variable Kosten												
Direktkosten												
Inhibitor Ureaseinhibitor (15000€/kg)	68,44	4448,44		0,00	4448,44	4448,44	1950,00	1950,00	975,00	975,00	13,43	13,43
Wasser (0,073m³/m³a x 2,26 €/m³ x 325m²)	0,82	53,62		0,00	53,62	53,62	0,00	53,62	0,00	53,62	0,00	53,62
Strom (32 kWh/a x 0,12 €/kWh)	0,06	3,80		0,00	3,80	3,80	0,00	3,80	0,00	3,80	0,00	3,80
Zusätzliche Ausbrennkosten Flussigmist (0,073m³/m³a x 0,60 €/m³ x 325m²)	0,22	14,24		0,00	14,24	14,24	0,00	14,24	0,00	14,24	0,00	14,24
Entmisten Strom (61 kWh/a x 0,12 €/kWh)	0,09	6,07		0,00	6,07	6,07	0,00	6,07	0,00	6,07	0,00	6,07
Summe Direktkosten	69,63	4526,16			4448,44	4526,17	1950,00	2027,73	975,00	1052,73	13,43	91,16
Variable Kosten der Arbeitsleistung												
Summe variable Kosten der Arbeitsleistung										
Summe variable Kosten (Direktkosten + variable Kosten der Arbeitsleistung)	69,63	4526,16										
Fixe Kosten												
Applikation Arbeitszeit (Armmischen, Wartung, Reparatur) (52Akt/Kuhstallxa x 15€/Akt)	12,00	780,00		0,00	780,00	780,00	0,00	780,00	0,00	780,00	0,00	780,00
Entmistung Arbeitszeit (Battereschieber) (63Akt/Kuhstallxa x 15€/Akt)	14,60	949,00		0,00	949,00	949,00	0,00	949,00	0,00	949,00	0,00	949,00
Applikation Technische Einrichtung (Applikationstechnik)	2,46	160,00		0,00	160,00	160,00	0,00	160,00	0,00	160,00	0,00	160,00
Entmistung Technische Einrichtung (Entmistungstechnik)	4,92	320,00		0,00	320,00	320,00	0,00	320,00	0,00	320,00	0,00	320,00
Summe fixe Kosten	33,98	2209,00			2209,00	2209,00	0,00	2209,00	0,00	2209,00	0,00	2209,00
Verfahrenskosten (variable + fixe Kosten)	103,62	6735,16			4448,44	6735,17	1950,00	4236,73	975,00	3261,73	13,43	2300,16
	15,56	19,62			68,44	103,62	30,00	65,18	15,00	50,18	0,21	35,39
Gesamtkosten (€/Kuhstallxa)						103,62		65,18		50,18		35,39
VK UI (€/Kuhxa)						68,44		30,00		15,00		0,21
VK Appl (€/Kuhxa)						1,10		1,10		1,10		1,10
VK Entm (€/Kuhxa)						0,09		0,09		0,09		0,09
FK Lohnansatz (€/Kuhxa)						26,60		26,60		26,60		26,60
FK Technik Appl (€/Kuhxa)						2,46		2,46		2,46		2,46
FK Technik Entm (€/Kuhxa)						4,92		4,92		4,92		4,92
Anteil VK UI an GK [%]						66		46		30		1
Anteil VK Appl an GK [%]						1		2		2		3
Anteil VK Entm an GK [%]						0,1		0,1		0,2		0
Anteil FK Lohnansatz an GK [%]						26		41		53		75
Anteil FK Technik Appl an GK [%]						2		4		5		7
Anteil FK Technik Entm an GK [%]						5		8		10		14

Tab. A 60: Minderungskosten [Euro kg⁻¹ Milch] von Inhibitorapplikationsverfahren

UI-Preis-Basis (UIP)	Verfahrenskosten [€/kg MilchxKuhxa] Kalkulationsbasis	Stationäres Schieberverfahren (SSV)			Roboterverfahren (RV)			Elektrospaltenschieberverfahren (ESV)		
		Gesamtkosten Schieber [€/Kuhxa]	kg Milch/ 7000 8000 9000 €/kg Milch	kg Milch/ 7000 8000 9000 €/kg Milch	Gesamtkosten Roboter [€/Kuhxa]	kg Milch/ 7000 8000 9000 €/kg Milch	kg Milch/ 7000 8000 9000 €/kg Milch	Gesamtkosten BattSchieber [€/Kuhxa]	kg Milch/ 6000 7000 8000 9000 €/kg Milch	kg Milch/ 6000 7000 8000 9000 €/kg Milch
Maximalvariante UIP (Entm. + Applik. + Inhibitor)	(Stall mit 65 Milchkühen) Applik. + Inhibitor)	186,15	0,031 0,027 0,023 0,021	0,024 0,020 0,018 0,016	141,29	0,024 0,020 0,018 0,016	103,62	0,017 0,015 0,013 0,012	0,017 0,015 0,013 0,012	
Laborpreis 15000 €/kg (Entm.)	(Inhibitor)	113,84	0,019 0,016 0,014 0,013	0,015 0,013 0,012 0,010	92,54	0,015 0,013 0,012 0,010	84,00	0,014 0,012 0,011 0,009	0,014 0,012 0,011 0,009	
	(Applik.)	68,44	0,0114 0,0098 0,0086 0,0076	0,0114 0,0098 0,0086 0,0076	68,44	0,0114 0,0098 0,0086 0,0076	68,44	0,0114 0,0098 0,0086 0,0076	0,0114 0,0098 0,0086 0,0076	
Minimalvariante UIP (Entm. + Applik. + Inhibitor)	(Entm.)	72,31	0,012 0,010 0,009 0,008	0,008 0,007 0,006 0,005	48,75	0,008 0,007 0,006 0,005	19,62	0,003 0,003 0,002 0,002	0,003 0,003 0,002 0,002	
USR (Agrotain) Preis 45,29 €/kg (Entm.)	(Applik.)	45,40	0,008 0,006 0,006 0,005	0,004 0,003 0,003 0,003	24,10	0,004 0,003 0,003 0,003	15,56	0,003 0,002 0,002 0,002	0,003 0,002 0,002 0,002	
	(Entm. + Applik. + Inhibitor)	117,92	0,020 0,017 0,015 0,013	0,012 0,010 0,009 0,008	73,06	0,012 0,010 0,009 0,008	35,39	0,006 0,005 0,004 0,004	0,006 0,005 0,004 0,004	
	(Applik. + Inhibitor)	45,61	0,008 0,007 0,006 0,005	0,004 0,003 0,003 0,003	24,31	0,004 0,003 0,003 0,003	15,77	0,003 0,002 0,002 0,002	0,003 0,002 0,002 0,002	
	(Inhibitor)	0,21	0,0000 0,0000 0,0000 0,0000	0,0000 0,0000 0,0000 0,0000	0,21	0,0000 0,0000 0,0000 0,0000	0,21	0,0000 0,0000 0,0000 0,0000	0,0000 0,0000 0,0000 0,0000	
	(Entm.)	72,31	0,012 0,010 0,009 0,008	0,008 0,007 0,006 0,005	48,75	0,008 0,007 0,006 0,005	19,62	0,003 0,003 0,002 0,002	0,003 0,003 0,002 0,002	
	(Applik.)	45,40	0,008 0,006 0,006 0,005	0,004 0,003 0,003 0,003	24,10	0,004 0,003 0,003 0,003	15,56	0,003 0,002 0,002 0,002	0,003 0,002 0,002 0,002	
	(Entm. + Applik. + Inhibitor)	147,71	0,025 0,021 0,018 0,016	0,017 0,015 0,013 0,011	102,85	0,017 0,015 0,013 0,011	65,18	0,011 0,009 0,008 0,007	0,011 0,009 0,008 0,007	
0,5 Cent/kg Milch	(Applik. + Inhibitor)	75,40	0,013 0,011 0,009 0,008	0,009 0,008 0,007 0,006	54,10	0,009 0,008 0,007 0,006	45,56	0,008 0,007 0,006 0,005	0,008 0,007 0,006 0,005	
6566 €/kg (Inhibitor)	(Entm. + Applik. + Inhibitor)	30,00	0,0050 0,0043 0,0038 0,0033	0,0050 0,0043 0,0038 0,0033	30,00	0,0050 0,0043 0,0038 0,0033	30,00	0,0050 0,0043 0,0038 0,0033	0,0050 0,0043 0,0038 0,0033	
30 €/Kuhxa (Entm.)	(Applik.)	72,31	0,012 0,010 0,009 0,008	0,008 0,007 0,006 0,005	48,75	0,008 0,007 0,006 0,005	19,62	0,003 0,003 0,002 0,002	0,003 0,003 0,002 0,002	
	(Applik.)	45,40	0,008 0,006 0,006 0,005	0,004 0,003 0,003 0,003	24,10	0,004 0,003 0,003 0,003	15,56	0,003 0,002 0,002 0,002	0,003 0,002 0,002 0,002	
0,25 Cent/kg Milch	(Entm. + Applik. + Inhibitor)	132,71	0,022 0,019 0,017 0,015	0,015 0,013 0,011 0,010	87,85	0,015 0,013 0,011 0,010	50,18	0,008 0,007 0,006 0,006	0,008 0,007 0,006 0,006	
3283 €/kg (Inhibitor)	(Applik. + Inhibitor)	60,40	0,010 0,009 0,008 0,007	0,007 0,006 0,005 0,004	39,10	0,007 0,006 0,005 0,004	30,56	0,005 0,004 0,004 0,003	0,005 0,004 0,004 0,003	
15 €/Kuhxa (Entm.)	(Entm.)	15,00	0,0025 0,0021 0,0019 0,0017	0,0025 0,0021 0,0019 0,0017	15,00	0,0025 0,0021 0,0019 0,0017	15,00	0,0025 0,0021 0,0019 0,0017	0,0025 0,0021 0,0019 0,0017	
	(Applik.)	72,31	0,012 0,010 0,009 0,008	0,008 0,007 0,006 0,005	48,75	0,008 0,007 0,006 0,005	19,62	0,003 0,003 0,002 0,002	0,003 0,003 0,002 0,002	
	(Applik.)	45,40	0,008 0,006 0,006 0,005	0,004 0,003 0,003 0,003	24,10	0,004 0,003 0,003 0,003	15,56	0,003 0,002 0,002 0,002	0,003 0,002 0,002 0,002	

Tab. A 61: Minderungskosten [Euro kg⁻¹ NH₃] von Inhibitorapplikationsverfahren

UI-Preis-Basis (UIP)	Gesamtkosten Applikationsverfahren (Rinderhaltung) (ohne Ust.)	Stationäres Schieberverfahren (SSV)			Roboter Verfahren (RV)			Elektro Spaltenschieber (ESV)		
		wenig	mittel	viel	wenig	mittel	viel	wenig	mittel	viel
	NH₃-Minderungsszenario [%]	20	40	60	20	40	60	20	40	60
	NH ₃ -Emissionsminderung [kg NH ₃ /Tierplatzxa] [E-Faktor 14,57 kg/TPxa]	2,9	5,8	8,7	2,9	5,8	8,7	2,9	5,8	8,7
Maximalvariante	Kosten NH ₃ -Emissionsminderung [€/kg NH ₃] (Entm. + Applik. + Inhibitor)	63,88	31,94	21,29	48,49	24,24	16,16	35,56	17,78	11,85
UIP	Kosten NH ₃ -Emissionsminderung [€/kg NH ₃] (Applik. + Inhibitor)	39,07	19,53	13,02	31,76	15,88	10,59	28,83	14,41	9,61
Laborpreis	Kosten NH ₃ -Emissionsminderung [€/kg NH ₃] (Inhibitor)	23,49	11,74	7,83	23,49	11,74	7,83	23,49	11,74	7,83
15000 €/kg	Kosten NH ₃ -Emissionsminderung [€/kg NH ₃] (Entm.)	24,81	12,41	8,27	16,73	8,36	5,58	6,73	3,37	2,24
	Kosten NH ₃ -Emissionsminderung [€/kg NH ₃] (Applik.)	15,58	7,79	5,19	8,27	4,14	2,76	5,34	2,67	1,78
Minimalvariante	Kosten NH ₃ -Emissionsminderung [€/kg NH ₃] (Entm. + Applik. + Inhibitor)	40,47	20,23	13,49	25,07	12,54	8,36	12,14	6,07	4,05
UIP	Kosten NH ₃ -Emissionsminderung [€/kg NH ₃] (Applik. + Inhibitor)	15,65	7,83	5,22	8,34	4,17	2,78	5,41	2,71	1,80
USR (Agrotain)	Kosten NH ₃ -Emissionsminderung [€/kg NH ₃] (Inhibitor)	0,07	0,04	0,02	0,07	0,04	0,02	0,07	0,04	0,02
Preis 45,29 €/kg	Kosten NH ₃ -Emissionsminderung [€/kg NH ₃] (Entm.)	24,81	12,41	8,27	16,73	8,36	5,58	6,73	3,37	2,24
	Kosten NH ₃ -Emissionsminderung [€/kg NH ₃] (Applik.)	15,58	7,79	5,19	8,27	4,14	2,76	5,34	2,67	1,78
0,5 Cent/kg Milch	Kosten NH ₃ -Emissionsminderung [€/kg NH ₃] (Entm. + Applik. + Inhibitor)	50,69	25,34	16,90	35,30	17,65	11,77	22,37	11,18	7,46
6566 €/kg	Kosten NH ₃ -Emissionsminderung [€/kg NH ₃] (Applik. + Inhibitor)	25,88	12,94	8,63	18,57	9,28	6,19	15,63	7,82	5,21
30 €/Kuhxa	Kosten NH ₃ -Emissionsminderung [€/kg NH ₃] (Inhibitor)	10,30	5,15	3,43	10,30	5,15	3,43	10,30	5,15	3,43
	Kosten NH ₃ -Emissionsminderung [€/kg NH ₃] (Entm.)	24,81	12,41	8,27	16,73	8,36	5,58	6,73	3,37	2,24
	Kosten NH ₃ -Emissionsminderung [€/kg NH ₃] (Applik.)	15,58	7,79	5,19	8,27	4,14	2,76	5,34	2,67	1,78
0,25 Cent/kg Milch	Kosten NH ₃ -Emissionsminderung [€/kg NH ₃] (Entm. + Applik. + Inhibitor)	45,54	22,77	15,18	30,15	15,07	10,05	17,22	8,61	5,74
3283 €/kg	Kosten NH ₃ -Emissionsminderung [€/kg NH ₃] (Applik. + Inhibitor)	20,73	10,36	6,91	13,42	6,71	4,47	10,49	5,24	3,50
15 €/Kuhxa	Kosten NH ₃ -Emissionsminderung [€/kg NH ₃] (Inhibitor)	5,15	2,57	1,72	5,15	2,57	1,72	5,15	2,57	1,72
	Kosten NH ₃ -Emissionsminderung [€/kg NH ₃] (Entm.)	24,81	12,41	8,27	16,73	8,36	5,58	6,73	3,37	2,24
	Kosten NH ₃ -Emissionsminderung [€/kg NH ₃] (Applik.)	15,58	7,79	5,19	8,27	4,14	2,76	5,34	2,67	1,78

Tab. A 62: Vergleich der Harnstoffspaltung im Modell und Windkanal

Einstellung WWaSys	Tatsächlich erzielte Harnstoffspaltung im WWaSys Verversuche (Tab. 18)				Verversuche (Tab. 21)				Maximales Harnstoffspaltungspotential Theoretisches Modell (Tab. 10)			
	2 g	4 g	6 g	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g	g TM Kot	Mittlere Annahme	geringe Annahme	
Harnstoffaufgabemenge	2 g	4 g	6 g	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g				
Flüssigmistaufgabe (Ureasepool)	1 mm Flüssigmistbelag ca. 289 g FM • 11 % TM = 32 g TM				2 mm Flüssigmistbelag ca. 578 g FM • 11 % TM = 64 g TM							----
NH ₃ -Emission [mg NH ₃ m ⁻² h ⁻¹]	903	1824	2317	1079	1093	1260						
NH ₃ -Emission [g NH ₃ 0,26m ⁻² h ⁻¹]	0,23	0,47	0,60	0,28	0,28	0,33						
Max. spaltbare Menge NH ₃ [g/h]	---	---	---	---	---	---	---	---	4000 g TM	2032 g NH ₃ /h	81,3 g NH ₃ /h	
	---	---	---	---	---	---	---	---	400 g TM	203,2 g NH ₃ /h	8,13 g NH ₃ /h	
	---	---	---	0,3 g NH ₃ /h	0,3 g NH ₃ /h	0,3 g NH ₃ /h	0,3 g NH ₃ /h	0,3 g NH ₃ /h	64 g TM	32,51 g NH ₃ /h	1,3 g NH ₃ /h	
	---	---	---	---	---	---	---	---	40 g TM	20,32 g NH ₃ /h	0,813 g NH ₃ /h	
	0,2 g NH ₃ /h	0,5 g NH ₃ /h	0,6 g NH ₃ /h	---	---	---	---	---	32 g TM	16,23 g NH ₃ /h	0,65 g NH ₃ /h	
Max. spaltbare Menge Harnstoff [g/h] (g NH ₃ • 1,773 = g HAST)	0,4	0,8	1,1	0,5	0,5	0,6			4 g TM	2,032 g NH ₃ /h	0,0813 g NH ₃ /h	
									1 g TM	0,76 g NH ₃ /h	0,02 g NH ₃ /h	
									0,5 g TM	0,38 g NH ₃ /h	0,01 g NH ₃ /h	
									64 g TM	57,6	2,3	
									32 g TM	28,8	1,2	

Erklärung

Ich habe die vorliegende Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt.

Bad Essen/Stuttgart, November 2007

Martin Leinker

Werdegang Martin Leinker

geboren am 08. Januar 1971 in Melle, Landkreis Osnabrück

Berufstätigkeit

- 2004 – 2007 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Hohenheim, Institut für Agrartechnik, Verfahrenstechnik der Tierhaltungssysteme, Stuttgart/Baden Württemberg
Doktorand an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Agrar- und Ernährungswissenschaften, Professur für Tierzucht und Tierhaltung mit Tierklinik, Halle-Saale/Sachsen-Anhalt
- Promotionsthema „Entwicklung einer Prinziplösung zur Senkung von Ammoniakemissionen aus Nutztierställen mit Hilfe von Ureaseinhibitoren“ (Finanziert durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung, BMBF)
- 2003 Projektingenieur in Kooperation mit der FH Osnabrück, Maschinenfabrik Bernard Krone GmbH, Spelle/Niedersachsen
Ausarbeitung eines interdisziplinären Forschungsvorhaben "Minimierung der Fusarium Toxinbelastung in Mais-Getreide-Fruchtfolgen" (Beantragt und genehmigt bei der Arbeitsgemeinschaft Innovative Projekte, AGIP)
- 2002 – 2003 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Fachhochschule Osnabrück, Fachgebiete Umweltschonende Pflanzenproduktion und Verfahrenstechnik, Osnabrück/Niedersachsen
Betreuung des Forschungsvorhaben "Teilflächenspezifische Wirtschaftsdüngerausbringung" (Finanziert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt, DBU)
- In der Zeit zwischen 1991 – 2002 Diplom Agraringenieur im landwirtschaftlichen Sachverständigenbüro, Landwirtschaftlicher Betriebsleiter, Landwirt, Industriemechaniker (Berufstätigkeit in Schleswig-Holstein, Bayern und Niedersachsen)

Studium

- 1997 – 2002 Studium an der Fachhochschule Osnabrück, Studiengang Landwirtschaft (Vertiefung Agrarökonomie)
- Diplomarbeitsthema „Modulation, eine neue Komponente der Förderung von Agrarumweltmaßnahmen insbesondere als eine weitere Möglichkeit zur Honorierung ökologischer Leistungen“
- Abschluss 2002 Diplom Ingenieur (Dipl.-Ing. FH)
- 1999 – 2000 Minnesota Agriculture Student Trainee (MAST)
Studium an der University of Minnesota, College of Agricultural, Food and Environmental Sciences

Berufsausbildung

- 1992 – 1994 Berufsausbildung mit Abschluss zum Landwirt
- 1987 – 1991 Berufsausbildung mit Abschluss zum Industriemechaniker, Fachrichtung Maschinen- und Systemtechnik

Allgemeine Schulbildung

- 1991 – 1992 Abschluss Fachhochschulreife
Fachoberschule Technik, Melle/Niedersachsen
- 1983 – 1987 Realschule, Buer/Niedersachsen