

**Schaden Nr.: HSxxxxxxxxxxxxxx**  
**Schadeneintritt: 13.03.2006**

## **1. Allgemeine Angaben**

### **1.1. Auftraggeber**

AXA Versicherungs AG Niederlassung Hamburg; Postfach 101040; 2007 Hamburg  
Abteilung Haftpflicht-Schaden Herr xxxxxxxxxxxxxxxxx (Anlage 8).

Datum der Auftragerteilung: 05.07.2006 08:30

### **1.2. Inhalt des Auftrags und Zweck des Gutachtens**

Durch die Zugabe von ASL (Ammoniumsulfatlösung) des VN xxxxxxxxxxxxxxxxx GmbH zu Schweinegülle sollen bei dem Betreiber einer Schweinezuchtanlage Herrn Johannes xxxxxxxxxxxxxxxxx; 35 Sauen verendet sein. Der Vertreter, der das ASL verkauft hat, hat bei der Abgabe verbal geäußert, dass die Zugabe von ASL zu Schweinegülle unproblematisch sei.

1. Es ist die Ursache und Höhe des Schadens zu ermitteln!
2. Hat der VN den entstandenen Schaden in irgendeiner Weise zu verantworten?

### **1.3. Verwendete Arbeitsunterlagen**

- Zahlreiche Fotos (Anlage1)
- Laboruntersuchungen (Anlage2)
- Sicherheitsdatenblätter ASL (Anlage 3)
- Antwort des Herstellers von ASL zur Problematik des Einsatzes von ASL in Ställen (Anlage 4)
- Sicherheitsdatenblattalkalisches Reinigungsmittel (Anlage5)
- Kostenrechnung AS (Anlage6)
- Entsorgungsnachweis über 35 Sauen (Anlage 7)
- Zahlreicher Schriftverkehr (Anlage 8)

### **1.4. Datum und Teilnehmer der Ortsbesichtigung**

17.08.2006 auf dem Hof des AS Johannes xxxxxxxxxxxxxxxxx zwischen 07:00 und 12:00 mit dem AS und seinem Sohn.

## **2. Schadensfeststellung**

In einem Schweinestall, in dem die Gülle unter dem Laufstall in einer Art Wanne aufgefangen und zwischengelagert wird, ist es am Tag (13.03.2006), an dem die Gülle ausgebracht werden sollte eventuell, zu einer Gasentwicklung gekommen, in dessen Folge Schweine verendet sind.

Folgende Angaben zum Schadenshergang sind vorhanden:

Am 03.02.2006 wird zu ca. 20 m<sup>3</sup> Gülle ca. 2,3 m<sup>3</sup> Ammoniumsulfatlösung gegeben. Dieses geschieht durch Zugabe von ASL aus dem Tankwagen direkt in die beschriebene Wanne unter den Spaltenböden der Tiere. Es kommt dabei zur Strudelbildung und Flüssigkeitsverwirbelungen zwischen der Gülle und dem ASL. Diese Vermischung führt zu **keinen** Todesfällen.

ASL wird von Landwirten benutzt um den Stickstoffgehalt von Gülle zu steigern um damit einen besseren Düngeeffekt zu erzielen.

Bis zum 13.03.2006 steigt das Güllevolumen weiter an.

Am 13.03.2006 soll, wegen der günstigen Witterung die Gülle als Kopfdünger für Weizen ausgebracht werden. Nach Einschalten des Rührwerkes, welches die Schwimmschicht der Gülle und die Flüssigphase vermischen soll, um diese anschließend abpumpen zu können, sind innerhalb von 30 Minuten des Rührens der Gülle, die Schweine verendet.

## 2.1. Zusammenfassende Darstellung des vorgefundenen Zustandes

Bei dem Hof des AS handelt es sich um einen wohl aufgeräumten, mit viel Sachverstand und Liebe zum Tier geführten landwirtschaftlichen Betrieb (Anlage 1)

Hier werden Schweine gezüchtet, mit dem Ziel Ferkel zu verkaufen. Die Sauenzucht ist als sehr hochwertig einzuschätzen.

Der Stall, in dem die Schweine zu Tode kamen ist, wie sechs weitere Ställe, auf eine Art Wanne gebaut worden. In dieser Wanne werden die Fäkalien der Tiere, die über dieser Wanne auf Spaltenböden leben müssen über Wochen und Monate gesammelt, bis ein gewisser Höchststand erreicht ist bzw. die witterungsbedingte Möglichkeit der Ausbringung der Gülle gegeben ist (Anlage 1).

In dieser Gülle sammeln sich alle Exkrememente der Tiere, alle Futterreste und alle andere Materialien und Flüssigkeiten, die im Stall oder am Tier Verwendung finden.

Die Besonderheit liegt hierbei in der Besonderheit, dass sich über die Zeit hinweg eine Schichtung der Gülle aufbaut. D.h., dass eine Schichtung nach Gewicht entsteht, wobei die schwereren Bestandteile nach unten sinken und die leichteren nach oben steigen. Hierbei entsteht eine so genannte Schwimmschicht, die sich so stark ausbilden kann, dass diese so fest wird, dass ein durchdringen dieser durch Flüssigkeiten und sogar festen Materialien unmöglich wird.

In anderen Schweineställen wird die Gülle so nicht gesammelt. Diese fließt dort, bedingt durch ein Gefälle im Boden, in Rinnen ständig ab und wird dann in Güllebehältnissen gesammelt. Es kommt so nicht zu einer Schichtung von Güllebestandteilen wie unter den Tieren in der Wanne, beim Hof Siebers immerwährend geschehen.

## 2.2. Erschöpfende Beschreibung des Schadens

Der Schaden des AS ergibt sich aus dem Tod von 32 Sauen. Hier sind der Wert der Tiere und der Ausfall der Nachzucht in Rechnung zu stellen. Es ist ein Schaden von 98446,08€ eingetreten (Anlage 6). Der Tod ist nach Aussage des Bestandstierarztes

xxxxxxxxxxxxxxxxxx; , nach meiner Ansicht durch die Auswertung der fotografischen Aufnahmen (Anlage CD-RW) und der angegebenen Symptomatik (Schaum vor dem Maul, Lage der Tier) durch eine Verdrängung von Sauerstoff im Stall durch eine anderes Gasgemisch hervorgerufen worden. Der Tod der Tiere ist auf Sauerstoffentzug und/oder eine Verätzung der Lunge durch toxische Gase, durch die die Sauerstoffaufnahme verhindert wurde zurückzuführen.

Da keine Obduktion durch den Bestandstierarzt, das zuständige Veterinäramt und auch nicht durch den AS angewiesen bzw. durchgeführt wurde, ist die Aufklärung der Ursache des Todes der Schweine nicht mehr möglich.

### **3. Untersuchungen und Ursachenermittlung**

Um eine Vorstellung vom Hof, der Technologie und der Örtlichkeiten zu bekommen wurde ein Außentermin wahrgenommen.

Da eine Obduktion der Tiere nicht vorgenommen wurde, um die Todesursache zu ermitteln, war es notwendig Hypothesen der möglichen Schadensentstehung nachzugehen. Aus diesem Grund wurde eine Gülleprobe gezogen. Nach dem Einschalten des Rührwerkes, das die Schwimmschicht und andere Schichten der Gülle vermischt, wurden ca. 10 Liter des Flüssigkeitgemenges gezogen, eingefroren (um den mikrobiologischen Zustand zu konservieren und der Laboranalyse zugeführt).

Zielstellung der Untersuchung war die Aufklärung der Ursachen einer möglichen Entwicklung toxischer Gase.

Dabei war zu beachten, dass nicht nur die ASL sondern wahrscheinlich auch andere unbekannte Flüssigkeiten und Stoffe (ev. Reinigungs- Desinfektionsmittel usw.) in die Gülle gelangt sein können. Es kann aber auch zur Entstehung unbekannter chemischer Verbindungen gekommen sein, die zur Entstehung von Gasen beigetragen haben können, wie z.B.

Da sich die Todesfälle unmittelbar nach dem Anschalten des Rührwerks ereignet haben, ist ferner der Einfluss der Durchmischung auf die chemischen Vorgänge zu berücksichtigen.

Die Vorgänge sollen theoretisch aufgeklärt und durch experimentelle Untersuchungen mit der konkreten Gülle und Zusätzen gestützt werden.

#### **3.1. Technologie der Schweinezucht**

Die Ferkelproduktion beginnt mit der Besamung von Sauen mit Ebersperma. Die daraus entstehenden Ferkel werden dann an Mäster verkauft und auch zur Weiterzucht verwendet. Nach der Besamung werden die Sauen in Gruppen zusammengefasst und in sogenannten Warteställen bis kurz vor der Abferkelung aufgestellt.

Zur Abferkelung werden dann die Tiere aus diesem Wartestall in Abferkelställe verbracht. Nach dieser Ausstattung wird der Stall vor der erneuten Einstallung gesäubert, um Schmutz zu beseitigen und vorhandene Keime zu verringern. Dazu ist es notwendig, den

Stall sach- und fachgerecht zu reinigen. Dazu werden Wasser sowie Reinigungs- und Desinfektionsmittel benötigt.

### 3.2 Laboruntersuchungen, Messungen Dritter

Die Laboruntersuchungen wurden von der Fa. BBFoodControl GbR koordiniert und bei der SSM - Technology x Paul-Jerchel-Straße 2 x D-14641 Nauen Tel.: 03321 / 4600102 Fax: 03321 / 4600103 [info@ssm-technology.com](mailto:info@ssm-technology.com) in Zusammenarbeit mit GNS - Gesellschaft für Nachhaltige Stoffnutzung mbH Weinbergweg 23, 06120 Halle, Tel./Fax: +49 345 5583-754/-706, [www.GNS-Halle.de](http://www.GNS-Halle.de), nach Anweisung durch den Sachverständigen durchgeführt. (Anlage 2)

## 4. Ursachen des Schadens, Auswertung der getroffenen Feststellungen

Um Feststellen zu können, wie der Schaden entstanden sein könnte, welche Ursachen zum Tode der Tiere geführt haben können und wer oder was Schuld am Schaden haben könnte, war es notwendig Befragungen des VN und des AS vorzunehmen.

### 4.1. Befragung des Außendienstmitarbeiters des VN

1. Sind Sie der Außendienstmitarbeiter der ASL am Schadenort verkauft hat?

*Ja, Kontaktadresse: xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx*

- 2.

2. Wenn Sie der AD sind, dann bitte genau schildern, was Sie zur Verwendung von ASL gesagt haben und wo es und vor allem wofür es eingesetzt werden sollte.

*Im Verkaufsgespräch habe ich geschildert daß ASL sich unebedenklich mit Gülle mischen lasse und damit zur Aufwertung des N-Gehaltes geeignet sei. Die Situation auf dem Hof xxxxxxxxxs war mir bekannt. Es sind dort keine Güllelagerbehälter oberirdisch vorhanden, sondern Herr Sxxxxxxxx plante den Einsatz von ASL durch Einlaufen lassen in die Ställe mit Spaltenboden, durch die im Bereich der Türen befindlichen Vorgruben. Von eventueller Gefahr für die Tiere durch Ausgasen oder andere Einflüsse war mir nichts bekannt und darüber wurde nicht ausdrücklich gesprochen.*

3. Wurde Ihr Unternehmen zeitnah vom Schaden informiert, hatten Sie Gelegenheit den Schaden zu besichtigen?

*Herr xxxxxxxxxxx informierte uns zwar über den Tod seiner Tiere am Tag nach dem Schadensereignis, er hatte jedoch dabei noch keinen Zusammenhang zur Lieferung des ASL gezogen. Erst nach geraumer Zeit informierte er uns, dass er diesen Zusammenhang sehe, wohl weil er durch weitere Informationen von Berufskollegen und anderen Quellen hierauf aufmerksam wurde.*

4. Hatten Sie die Möglichkeit die Schweine obduzieren zu lassen?

*Da wir erst spät überhaupt von einem Anspruch gegen uns hörten, haben wir uns sofort an den Versicherer gewandt. Wir selbst haben bislang keine anderen Maßnahmen ergriffen.*

5. Wie viele Ställe hat und wie viele Schweine hält der Tierhalter?

*Hierzu kann ich keine genauen Angaben machen.*

6. Wie ist das Güllesystem aufgebaut?

*Es handelt sich um Vollspaltensysteme, weitere Details sind mir nicht bekannt.*

7. 27620 Kg ASL - wie und wo wurden diese gelagert?

*Es erfolgte eine kurzzeitige Zwischenlagerung im Lager xxxxxxxxxxxxxxxx. Von dort wurde die Ware direkt an den Kunden xxxxxxxxxxxxxxxx geliefert.*

8. Setzt der Bauer auch Laugen oder Säuren ein?

*Dazu habe ich keine Informationen!*

9. Zusätzlich bitte ich um die Anwendungshinweise, Gefahrendatenblätter usw. von ASL!

*Datenblätter finden Sie in der Anlage. (Anlage 3)*

SF SoepenberG GmbH Lise-Meitner-Strasse 20 46569 Hünxe – Buchholtwelmen fon: +49 281 47556 11fax: +49 281 47556 00 mail: t.sundermann@sf-soepenberG.com

#### **4.2. Befragung des AS Herrn xxxxxxxxxxxxxxxx**

1. Wie viel Sauen waren zum Zeitpunkt des Todes im Stall?

*35 Sauen alle tragend in unterschiedlichen Stadien.*

2. Wo lagen die Toten Sauen? Bitte Zeichnung!

*Die Tiere lagen gegeneinander gelegt und nebeneinander.*

3. Welche Symptome konnten Sie bei den Sauen erkennen - Atmung, Farbe der Haut, Lage der toten Sauen: Seite, Rücken usw.

*Z.T Schaum vor dem Maul. Unten am Bauch blau angelaufen.*

4. Wann haben Sie Ammoniumsulfat bezogen?

*Am 03.02.2006. Zum ersten Mal als Kopfdünger für den Weizen.*

5. Wie viel Ammoniumsulfat haben Sie bezogen?

*27620 Kg für 6 Abteile a 2 Keller*

6. Wann haben Sie Ammoniumsulfat das erste Mal eingesetzt?

*Am 03.02.2006 wurde es durch den Fahrer von ASL eingebracht.*

7. Wie haben Sie das Ammoniumsulfat der Gülle zugesetzt?

*Durch einlaufen lassen in die Keller.*

8. Wo haben Sie das Ammoniumsulfat zugesetzt?

*In alle sechs Ställen am 03.02.2006.*

9. Wie lange verweilte es im Güllebehälter bis zum Abpumpen?

*Vom 03.02.2006 bis zum Abpumpen am 13.03.2006.*

10. Wie viel Ammoniumsulfat haben Sie ca. zugesetzt.

*27620Kg : 6 : 2 = 2301,7 Kg je Keller also.*

11. Wie viel Gülle in m<sup>3</sup> waren zum Zeitpunkt der Zusetzung im Güllebehälter.

*Keine Ahnung. Aber rein passen 3,80 m x 10m x 1,2 m = 45 m<sup>3</sup>.*

12. Wann haben Sie das Sterben der Sauen bemerkt?

*Nach ca. 30 Minuten des Rührens waren 32 Sauen tot. Drei Tiere sind am nächsten Tag gestorben. Insgesamt waren somit 35 Tiere betroffen.*

13. Wie viele Tiere waren betroffen?

*35 Sauen waren im Stall.*

14. Wann haben Sie den Tierarzt gerufen?

*Sofort. Er kam gegen 15:00 Uhr.*

15. Wann wurde das Veterinäramt verständigt?

*Durch den Bestandstierarzt.*

16. Wann kam der Tierarzt?

*Ca. 15:00 Uhr.*

17. Wann kam das Veterinäramt?

*Gar nicht.*

18. Warum wurde keine Obduktion durchgeführt?

*Kein Platz.*

19. Welchen Geruch hatten Sie im Stall bemerkt?

*Keinen absonderlichen. Das Rührwerk war eingeschaltet. Man riecht beim Arbeiten mit Schweinen den Schweinegeruch nicht mehr.*

20. Hatten Sie selbst Atemprobleme?

*Nein.*

21. Haben Sie Ammoniumsulfat danach nochmals eingesetzt?

*Nein.*

22. Welche Reinigungs- und Desinfektionsmittel Mittel (R/D-Mittel) verwenden Sie?

*Ich nehme keine Reinigungsmittel. Nur Wasser. Ich habe eine Einweichenanlage. Der Sohn hilft beim sauber machen.*

23. Haben Sie dafür die Gefahrendatenblätter? Erbitte Kopie!

*Ich nehme nur Desinfektionsmittel.*

24. Haben Sie einen R/D-Plan?

*Nein.*

25. Wann wurde das letzte Mal durch wen gereinigt? Protokolle bitte!

*Keine Protokolle.*

26. In welcher Trächtigkeitswoche waren die Sauen?

*In den unterschiedlichsten Stadien.*

27. Wann wurden sie das letzte Mal umgestallt?

Ende Februar 2006.

28. Wann war die nächste Umstallung geplant?

*Es war keine geplant.*

29. Was haben die Sauen zu fressen bekommen?

*Fertigfutter trocken.*

30. Haben Sie ein Entsorgungsprotokoll der Fa. Saria? Bitte kopieren!

*Vorhanden! (Anlage7)*

31. Wann wurde der Stall mit wie viel Sauen erneut belegt.

*Ca. 14 Tage später nach und nach.*

Bei der Befragung des AS bin ich mehrmals auf die Reinigung und Desinfektion des Stalles eingegangen. Mehrmals erwiderte Herr xxxxxxxxx, dass er den Stall nur mit heißem Wasser reinigt. Er hat dazu eine so genannte Einweichenanlage, die Verkrustungen sanft lösen kann.

Bei der Betrachtung des Hofes fiel mir aber ein Reinigungsmittel mit der Bezeichnung „MS Foam Cleaner Schaum NAL“ auf. Nach der Produktinformation des Herstellers besteht der Reiniger zu 45% aus NaOH (Natriumhydroxid) (Foto 1).

Der zufällig herbeieilende Sohn gab auf mein Befragen an, dass dieser Reiniger zur Säuberung der Ställe eingesetzt wird.



Foto 1



### 4.3. Durchgeführte Untersuchungen

Gemeinsam mit einem Speziallabor (SSM – Technology) welches sich mit wissenschaftlichen Fragen rund um die Gülle beschäftigt und der Fa. BBFoodControl GbR sollte ermittelt werden, welche toxischen Gase sich aus der Gülle unter

1. Zusatz von ASL zu Gülle
2. Zusatz von Basen zu einem definierten Gülle-ASL-Gemisch, wie es auf dem Hof des AS am 03. 02.2006 entstanden ist und
3. Zusatz von Säuren zu einem definierten Gülle ASL-Gemisch, wie es auf dem Hof des AS am 03. 02.2006 entstanden ist

entstanden sein könnten.

Folgende weitere Informationen standen zur Verfügung:

- Die eingesetzte Ammoniumsulfatlösung (ASL) stammt von der Fa. SF SOEPENBERG GmbH. Im Datenblatt wurden 8%N und 9% S angegeben, was einer Konzentration von 40 Ma.-% Ammoniumsulfat entspricht. Der pH-Wert der ASL wird mit 4 angegeben, die Dichte (20 °C) mit 1,22 g/cm<sup>3</sup>.
- In dem o.g. Schweinestall wurde eventuell ein stark alkalisches Desinfektions- und Reinigungsmittel der Marke „MS Foam Cleaner Schaum NAL“ eingesetzt. Nach der Produktinformation des Herstellers im Internet besteht der Reiniger zu 45% aus NaOH (Natriumhydroxid). Der Reiniger soll als 1 bis 3%-ige wässrige Lösung verwendet werden. Das vom Hersteller angeforderte Datenblatt ist veraltet und gibt nur einen Gehalt von 15 bis 30 % NaOH an.

Zielstellung der Untersuchung ist die chemische Aufklärung der Ursachen der Entwicklung toxischer Gase. Dabei ist zu beachten, dass nicht nur die ASL, sondern wahrscheinlich auch stark alkalische oder sauer wirkende R/D Mittel in die Gülle gelangt sein können. Aber auch unbekannte Prozesse können zur Entstehung von alkalisch oder sauer wirkenden Substanzen geführt haben.

Da sich die Todesfälle unmittelbar nach dem Anschalten des Rührwerks ereignet haben, ist ferner der Einfluss der Durchmischung auf die chemischen Vorgänge zu berücksichtigen.

Die Vorgänge sollen theoretisch aufgeklärt und durch experimentelle Untersuchungen mit der konkreten Gülle und o.g. Zusatzstoffen gestützt werden.

#### 4.3.1. Wissenschaftlich begründete Ausgangssituation

In der Gülle sind die Nährstoffe N, P, K, S teilweise organisch gebunden, z.B. im Eiweiß, und teilweise mineralisiert, d.h. als anorganische Salze enthalten. Die anorganischen Salze liegen dissoziiert als Ionen vor, wobei die Ionen wiederum im chemischen Gleichgewicht mit ihren undissoziierten Säuren oder Basen stehen. Für die Freisetzung von toxischen Gasen aus einer offen gelagerten Gülle<sub>1</sub> kommen folgende Dissoziationsgleichgewichte infrage:

- S<sup>2-</sup> (Sulfid) / HS<sup>-</sup> (Hydrosulfid) / H<sub>2</sub>S (Schwefelwasserstoff)
- NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (Ammonium) /NH<sub>3</sub> (Ammoniak)

**Dr. Basikow®**

**Veterinär-, Hygiene-, TierschutzControl; Sachverständigenbüro**  
 Tierhaltung / Nachweis von Schäden an und durch Tiere; Lebens- und Futtermittel / Nachweis von Schäden an und durch Lebens- und Futtermittel

Darüber hinaus liegt auch Kohlendioxid in gelöster Form und als Karbonat bzw. Hydrogenkarbonat in der Gülle vor.

Ammoniak und Schwefelwasserstoff wirken schon in sehr kleinen Konzentrationen toxisch. In folgendem wurde die toxische Wirkung von NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>S auf den Menschen in Abhängigkeit von der Konzentration in der Luft zusammengestellt (Quellen: ICSC-Datenbank2, Informationssystem der BG Chemie, [www.bgchemie.de](http://www.bgchemie.de)).

Schwefelwasserstoff H<sub>2</sub>S und Ammoniak NH<sub>3</sub> sind beide Atemgifte. Die Untersuchung auf das mögliche Austreten der Stoffe aus der Gülle war somit ein zentraler Aspekt der Untersuchungen.

Anmerkung 1) H<sub>2</sub>S ist wie folgt wahrnehmbar und hat folgende Auswirkungen:

ca. ab 0,02	ppm <sup>a</sup>	geruchliche Wahrnehmungsschwelle (Geruch von faulen Eiern)
50 bis 100	ppm	Reizung der Augen und Atemwege, Übelkeit
100 bis 200	ppm	Verlust des Geruchssinns
250 bis 500	ppm	Bluthusten, Kopfschmerzen, Schwindelgefühl, Bewusstlosigkeit
500 bis 1.000	ppm	Atemstillstand, Kollaps, schwerste Nervenschädigungen, arrhythmische Herztätigkeit, Tod

712 ppm (0,07 Vol.-%) entspricht LC50/1hb

a 1ppm (parts per million) = 0,0001 Vol.-%; genauer: vppm; b LC50/1h = Konzentration in der Luft, bei der 50% der Versuchstiere innerhalb 1 h sterben

Anmerkung 2 (Die toxische Wirkung von NH<sub>3</sub> auf den Menschen und seine Wahrnehmbarkeit:

ca. ab 1,4	ppm	geruchliche Wahrnehmungsschwelle (stechender Geruch)
20 bis 30	ppm	leichte Reizung der Augen und Atemwege
150 bis 300	ppm	Brennen der Nasen- und Rachenschleimhäute, Atembeschwerden, Husten, Übelkeit, Brechreiz, Riechstörungen, Kopfschmerz
2.500 bis 6.500	ppm	akute Lebensgefahr ca. ab 30 Minuten Exposition (Lungenödem Laryngospasmus, Bronchopneumonie...)

4.000 ppm (0,4 Vol.-%) entspricht LC50/1h

Eine Besonderheit bei beiden toxischen Gasen liegt darin, dass die geruchliche Wahrnehmungsschwelle teils erheblich unterhalb der Messgrenze von üblichen Messgeräten liegt, jedoch die geruchliche Wahrnehmung bei Erreichung toxischer Konzentrationen nicht mehr gegeben ist.

Es ist allgemein bekannt, dass Schweine sogar deutlich empfindlicher als Menschen auf gesundheitsschädliche Umwelteinflüsse reagieren. Man kann daher davon ausgehen, dass Schweine mindestens bei den gleichen Konzentrationen die in Anmerkung 1 und Anmerkung 2 angeführten toxischen Wirkungen zeigen, wahrscheinlich bereits bei 50% dieser Konzentrationen. Vergleicht man die maximalen Arbeitsplatzkonzentrationen (MAK-Werte, 8h-Mittelwerte) mit entsprechenden Vorgaben für die Luftqualität im Schweinestall, wird ebenfalls deutlich, dass bei Schweinen ähnliche Gesundheitsgefährdungen berücksichtigt werden müssen.

Die Freisetzung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff aus der Gülle hängt entscheidend vom pH-Wert der Gülle ab. Da Gülle üblicherweise einen pH-Wert von ca. 7,5 auf-

weist, erfolgt die Betrachtung für diesen pH-Wert. Folgende gegenläufige Effekte sind zu beachten:

- Das Gleichgewicht zwischen Ammonium und Ammoniak wird mit steigendem pH-Wert zum Ammoniak verschoben. Bei 25°C und pH 7,5 liegt in der Gülle weniger als 5% des Ammoniums als Ammoniak vor. Bei pH 9 sind es bereits ca. 30%. Mit steigender Temperatur wird dieser Effekt noch verstärkt.
- Für das Gleichgewicht zwischen Sulfid bzw. Hydrogensulfid und Schwefelwasserstoff gilt hingegen, dass mit sinkendem pH-Wert der Anteil an gelöstem Schwefelwasserstoff zunimmt. Bei 25°C und pH 7,5 liegt in der Gülle ca. 25% des gelösten Sulfids als Schwefelwasserstoff vor. Bei pH 6 sind es ca. 90%.

Auch hier wird mit steigender Temperatur dieser Effekt verstärkt.

Die absolute Menge an  $\text{NH}_3$  bzw.  $\text{H}_2\text{S}$ , die unter den entsprechenden Bedingungen (pH-Wert und Temperatur) aus der Gülle freigesetzt wird, hängt wiederum von der Konzentration in der Gülle und dem Partialdruck ab. Bei einer hohen Konzentration an  $\text{NH}_4\text{-N}$  in der Gülle wird also bei einer pH-Werterhöhung (durch Zugabe von Basen) wesentlich mehr Ammoniak ausgasen als bei sehr geringen Konzentrationen an  $\text{NH}_4\text{-N}$ .

Da reiner Schwefelwasserstoff einen höheren Partialdruck als Ammoniak hat, könnten auch vergleichsweise kleinere Konzentrationen an Sulfid zu toxischen Emissionen führen.

Der pH-Wert einer offen gelagerten Gülle kann durch Zusatz von **Säuren** oder **Laugen** verschoben werden. Aufgrund der Pufferwirkung der Gülle würden jedoch schwache Säuren oder Laugen erst bei Zugabe in erheblichen Mengen eine merkliche pH-Verschiebung hervorrufen.

Von wesentlicher Bedeutung für die Pufferwirkung der Gülle ist das Kohlensäure/ Hydrogenkarbonat-Gleichgewicht. Es liegt bei einem pH-Wert von etwa 7,5 zu ca. 90% auf der Seite des Hydrogenkarbonats. Die Pufferwirkung dieses Gleichgewichtes kann wie folgt beschrieben werden:

- Bei Zugabe einer Säure wird die Konzentration an Wasserstoffionen ( $\text{H}^+$ ) erhöht. Diese reagieren mit dem Hydrogenkarbonat zur undissoziierten Kohlensäure, so dass der pH-Wert weitgehend konstant bleibt. Erst wenn das Hydrogenkarbonat verbraucht ist, kommt es zu einem schnellen Anstieg des pH-Wertes.
- Durch Zugabe von Laugen (d.h. Zugabe von Hydroxylionen ( $\text{OH}^-$ )) werden die Wasserstoffionen neutralisiert. Das Kohlensäure/Hydrogenkarbonat-Gleichgewicht kann die  $\text{H}^+$ -Konzentration (und damit den pH-Wert) solange konstant halten, bis der Anteil an undissoziierter Säure verbraucht ist, also zu Hydrogenkarbonat und  $\text{H}^+$  dissoziiert ist. Erst danach steigt der pH-Wert deutlich an.
- Bei einem pH = 7,5 ist die Pufferwirkung gegenüber Laugen eher erschöpft als gegenüber Säuren, da ca. 90% des Puffersystems als Hydrogenkarbonat und 10% als Kohlensäure ( $\text{CO}_2$  (aq)) vorliegen.

Grundsätzlich liegen noch weitere Puffersysteme in der Gülle vor, die jedoch für diesen praktischen Fall nicht von Bedeutung sind.

Aus den theoretischen Vorüberlegungen wird deutlich, dass zunächst der pH-Wert, der Gehalt an  $\text{NH}_4\text{-N}$  und an löslichem Sulfid in der Gülle bestimmt werden muss.

#### 4.3.2. Die Versuchsdurchführung

Für die weitere Versuchsplanung musste geprüft werden, welche Veränderungen des pH-Wertes und der Konzentrationsverhältnisse durch einen Zusatz von Ammoniumsulfatlösung im ersten Schritt und durch den Zusatz einer Natronlauge (als Simulation des alkalischen Reinigers) im zweiten Schritt eintreten. Hierzu wurde ein Vorversuch durchgeführt. Die Mischungsverhältnisse wurden anhand der Ausgangsbedingungen bestimmt.

In Tab. 1 sind die Analyseergebnisse der Gülle und die Eigenschaften der eingesetzten Zusatzstoffe zusammengestellt.

Der Sulfid-Gehalt der unvergorenen Gülle ist mit 15 mg/l sehr gering. Der Gehalt an Gesamtschwefel liegt im Allgemeinen bei Schweinegülle im Bereich von 100 bis 200 mg/l (verschiedene Quellen). Es kann davon ausgegangen werden, dass erst durch den Biogasprozess hieraus lösliche Sulfide entstehen und damit Schwefelwasserstoff in nennenswertem Umfang freigesetzt wird.

Der Gehalt an Ammonium-Stickstoff liegt mit 2,18 g/l im Erwartungsbereich von Schweinegülle (übliche Schwankungsbreite nach Literatur: 2 bis 4 g/l). Der Gehalt an NH<sub>4</sub>-N wird jedoch durch die Zugabe an ASL erheblich gesteigert, wie im Vorversuch gezeigt wird.

Tab. 1 Charakterisierung der Ausgangsstoffe

Analyse der Schweinegülle vom Hof Siebers			
Parameter	Wert	Einheit	Methode
NH <sub>4</sub> -N	2,18	g/l	DIN 38406
s <sup>2</sup> -löslich	0,015	g/l	DIN 38406
Dichte	1,05	Kg/l	allg. Stoffdaten
pH-Wert	7,5		pH-Meter
Analyse Ammoniumsulfatlösung			
Parameter	Wert	Einheit	Methode
Ammoniumsulfat	40	Ma.-%	gem. Einwaage
NH <sub>4</sub> -N	8	Ma.-%	gem. Einwaage
Dichte	1,22	Kg/l	allg. Stoffdaten
pH-Wert	5,5		gemessen
Analyse 10M NaOH als analytische Messlösung			
Parameter	Wert	Einheit	Methode
Konzentration in mol/l	10	mol/l	Molarität
Konzentration in Ma.-%	28	Ma.-%	Umrechnung
Dichte	1,43	Kg/l	allg. Stoffdaten

Im Vorversuch wurden 80 ml Gülle eingesetzt. Die Mengenverhältnisse der Zugaben im Vorversuch wurden so gewählt, dass sie dem Schadensfall möglichst nahe kommen, d.h.:

- Das Mengenverhältnis zwischen Gülle und 40 Ma.-%iger ASL ließ sich für den Schadensfall auf 15:1 bis 17,5:1 abschätzen. Mit einem Zusatz von 5,5 ml ASL wurde ein Verhältnis von 15:1 eingestellt.

**Dr. Basikow®**

Veterinär-, Hygiene-, TierschutzControl; Sachverständigenbüro  
 Tierhaltung / Nachweis von Schäden an und durch Tiere; Lebens- und Futtermittel / Nachweis von Schäden an und durch Lebens- und Futtermittel

- Da nicht genau bekannt ist, in welcher Konzentration und Mengen alkalische Reiniger zum Einsatz kamen, wurde eine 10 Molare Natronlauge verwendet, was einer Massenkonzentration an NaOH von 28 % entspricht. Da der Reiniger nur in verdünnter Form angewendet werden soll, wurde die Anwendung einer noch konzentrierteren Lauge nicht als sinnvoll erachtet. In 3 Schritten wurde jeweils 0,5 ml einer 10 M Natronlauge zugesetzt, was einem Zusatz von ca. 222 kg (Zugabe 1) bis 666 kg (Zugabe 3) des alkalischen Reinigers zu der Gülle entsprechen würde.

Der Vorversuch wurde mit einer auf Raumtemperatur erwärmten Gülle (ca. 23 °C) im Becherglas durchgeführt. Nach jeder Zugabe wurde die Lösung sofort gemischt, der pH-Wert gemessen und die Beobachtungen (Geruch, sonstiges Verhalten) notiert. Folgende Tabelle 2 stellt die Ergebnisse zusammen:

Tab. 2: Ergebnisse im Vorversuch

Vorversuch 22.08.2006	ml	pH	Gehalt NH <sub>4</sub> -N	Beobachtungen
Vorlage Gülle	80	7,5	2,18g/l	typischer Güllegeruch
Zugabe ASL (40%ig)	5,5	7,4	8,69 g/l	keine geruchlichen Veränderungen
Zugabe 10 M NaOH	0,5	8,5	8,64 g/l	leicht stechender Geruch
weitere Zugabe 10 M NaOH	0,5	8,9	8,59 g/l	stark stechender Geruch
weitere Zugabe 10M NaOH	0,5	9,1	8,54 g/l	etwas schwächer stechender Geruch

Tab. 3 Überprüfung der Pufferwirkung

Titration mit	0,1 M NaOH		0,05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	ml	pH	ml	pH
Gülle	50	7,4	50	7,4
	2	7,6	2	7,4
	2	7,8	2	7,3
	2	7,9	2	7,2
	2	8,0	2	7,1
	2	8,1	2	7,1
	2	8,2	2	7,0
	2	8,3	2	7,0
	2	8,4	2	6,9
	Summe der Zugaben in ml	16		16
Absenkung/Erhöhung		1,0		-0,5

Im Weiteren wurde eine Überprüfung der Pufferwirkung der Gülle gegenüber Säuren und Laugen durchgeführt. Dazu wurden jeweils 50 ml der Gülle schrittweise mit einer Lauge bzw. einer Säure versetzt und der pH-Wert gemessen.

Als Lauge wurde eine 0,1 M Natronlauge und als Säure eine 0,05 M Schwefelsäure eingesetzt. Da Schwefelsäure eine zweiprotonige Säure ist, haben beide die gleiche Stärke, d.h. 1 ml einer 0,1 M NaOH werden durch 1 ml einer 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neutralisiert.

Im Ergebnisse (Tabelle 3) wurde durch die Zugabe von 16 ml Lauge eine pH-Werterhöhung von 1 erreicht, durch die analoge Menge an Säure nur eine pH-Wertabsenkung von 0,5. Die Pufferwirkung gegenüber Säuren ist somit, wie zu erwarten, stärker.

#### 4.3.3. Zwischenergebnisse

1. Durch Zugabe der ASL zur Gülle wurde der pH-Wert nur sehr geringfügig erniedrigt. Auch eine Wiederholung (Werte in Klammern) führte zum gleichen Resultat. Es wurde kein Geruch nach Schwefelwasserstoff festgestellt, der im Falle einer Freisetzung unweigerlich wahrnehmbar sein müsste. Auch sonstige Veränderungen wie Blasenbildung oder Schäumen konnte nicht beobachtet werden.

**Anmerkung:** Der im Datenblatt der Fa. SF SoepenberG GmbH angegebene pH-Wert der Ammoniumsulfatlösung von 4 entspricht nicht den praktischen Erfahrungen. Die für den Versuch hergestellte ASL aus kristallinem Ammonsulfat hatte im Gegensatz zur Angabe im Datenblatt bereits einen pH-Wert von 5,5. Das stimmt mit Datenblättern anderer Lieferanten von ASL überein. Möglicherweise kann die ASL bei Herstellung aus der Umsetzung mit Schwefelsäure einen niedrigeren pH-Wert haben. Selbst wenn der pH-Wert der ASL im Schadensfall bei 4 lag, stünden nur 0,000097 mol/l mehr H<sup>+</sup>-Ionen zur pH-Wertanhebung der Gülle zur Verfügung. Diese Menge kann jedoch aufgrund der Pufferwirkung vernachlässigt werden (vgl. Tab. 6: Durch Titration mit 0,05 M Schwefelsäure werden 0,1 mol/l H<sup>+</sup>-Ionen zugegeben).

2. Die Zugabe der Ammonsulfatlösung führte zu einer Erhöhung des NH<sub>4</sub>-NGehaltes um fast das Dreifache. Die für Gülle ungewöhnlich hohe Konzentration von 8,7 g/l bleibt auch bei Zugabe der Natronlauge weitgehend erhalten (nur geringe Verdünnung), so dass ein erheblich höheres Ammoniakemissionspotenzial die Folge ist.
3. Die Zugabe von Natronlauge führte bereits im ersten Zugabeschritt zu einem pH Wert-Anstieg von 7,4 auf 8,5, verbunden mit einem stechenden Geruch nach Ammoniak, so dass von einer massiven Freisetzung von Ammoniak ausgegangen werden muss.
4. Durch weitere Zugabe von Natronlauge wird (bei weiterem Anstieg des pH) der Geruch zunächst verstärkt, um sich dann wieder etwas abzuschwächen. Da nach der starken Erstwahrnehmung des Ammoniak die geruchliche Wahrnehmung gestört sein kann, muss dies nicht mit einer Verringerung der Konzentration von Ammoniak in der Luft verbunden sein.

Aufgrund der Analysenergebnisse der Gülle und der Vorversuche muss mit der Freisetzung von Ammoniak infolge der Zugabe stark alkalische Mittel gerechnet werden.

#### 4.3.4. Durchführung der Emissionsmessung

Für die Quantifizierung der Ammoniakemissionen wurden folgende Versuche durchgeführt:

##### Versuchsanordnung:

Ein 1-Liter-Dreihalskolben wird am linken Hals mit einem verschließbaren Tropftrichter für die Zugabe der ASL und Natronlauge versehen. Am mittleren Hals erfolgt der Abzug der entstehenden Gase. Diese werden durch 2 Waschflaschen mit Schwefelsäure geleitet, wo Ammoniak quantitativ aufgefangen und zu Ammonium umgesetzt wird. Durch eine Labor-membranpumpe wird das ammoniakfreie Gas über den rechten Hals des Kolbens in die Gülle geleitet. Die Durchmischung der Gülle wird durch das Durchleiten des zurückgeführten Gases über eine Kanüle durch die Gülle gewährleistet.

**Dr. Basikow®**

Veterinär-, Hygiene-, TierschutzControl; Sachverständigenbüro  
 Tierhaltung / Nachweis von Schäden an und durch Tiere; Lebens- und Futtermittel / Nachweis von Schäden an und durch Lebens- und Futtermittel

Die Apparatur ist von der Umgebung abgeschlossen. Mit dem kontinuierlichen Gasabzug über der Gülle und der quantitativen Entfernung des ausgetragenen Ammoniaks kann der Gasaustrag aus der Gülle durch den Spaltenboden in die Atemluft der Schweine und der Luftwechsel im Stall simuliert werden. Durch Einstellung der Pumpleistung können unterschiedliche Luftwechselraten eingestellt werden.

Versuch 1 (23.08.2006):

500 ml Gülle mit einer Temperatur von 23°C wurden mit 31,25 ml ASL versetzt. Anschließend wurde 5 ml einer 10 M Natronlauge zugetropft. Der eingestellte Luftstrom betrug ca. 40 l/h, so dass ein max. Abtransport der entstehenden Gase gewährleistet wurde. Die Versuchszeit betrug 30 Minuten. Der pH-Wert der Gülle wurde gemessen und die aufgefangene Menge an Ammoniak in der Schwefelsäure durch Titration mit Natronlauge bestimmt.

Versuch 2 (28.08.2006):

250 ml Gülle mit einer Temperatur von 23°C wurden mit 15,625 ml ASL versetzt. Anschließend wurde 2,5 ml einer 10 M Natronlauge zugetropft. Der eingestellte Luftstrom betrug ca. 18 l/h, so dass noch ein guter Abtransport der entstehenden Gase gewährleistet wurde. Die Versuchszeit betrug 30 Minuten. Der pH-Wert der Gülle wurde gemessen, und die aufgefangene Menge an Ammoniak in der Schwefelsäure durch Titration mit Natronlauge bestimmt.

Die Versuchsergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt.

Tab. 4 Ergebnisse Emissionsmessung Versuch 1

Versuch 1	ml	pH	NH <sub>4</sub> -N	NH <sub>3</sub>	NaOH	Mengenverhältnisse
Gülle	500	7,5	2,18 g/l	0,0777 mol		
ASL (40%ig)	31,25	7,4	8,13 g/l	0,3085 mol		Gülle (m <sup>3</sup> ) : ASL (m <sup>3</sup> ) = 16 : 1
10 M NaOH	5	8,8	8,06 g/l		0,05 mol	Gülle (m <sup>3</sup> ) : NaOH absolut (kg) = 250 : 1
nach 30 min		8,5				
<b>Ergebnisse Versuch 1</b>						
max. freisetzbare Menge NH <sub>3</sub>				0,05 mol		
ausgetragene Menge NH <sub>3</sub>				0,00275 mol		entspricht 5,5% der durch NaOH freisetzbaren Menge
Volumenstrom				40 l/h		Versuchszeit 30 min
Leerraumvolumen				0,6 l		ausgetragenes Volumen NH <sub>3</sub> 0,068 l
Luftwechselrate				67 mal pro h		Anteil NH <sub>3</sub> in der Luft 3407 ppm

Tab. 5 Ergebnisse Emissionsmessung Versuch 2

Versuch 2	ml	pH	NH <sub>4</sub> -N	NH <sub>3</sub>	NaOH	Mengenverhältnisse
Gülle	250	7,5	2,18 g/l	0,0389 mol		
ASL (40%ig)	15,625	7,4	8,13 g/l	0,1543 mol		Gülle (m <sup>3</sup> ) : ASL (m <sup>3</sup> ) = 16 : 1
10 M NaOH	2,5	8,9	8,06 g/l		0,025 mol	Gülle (m <sup>3</sup> ) : NaOH absolut (kg) = 250 : 1
nach 30 min		8,7				
Ergebnisse Versuch 2						
max. freisetzbare Menge NH <sub>3</sub>				0,025 mol		
ausgetragene Menge NH <sub>3</sub>				0,00075 mol	entspricht 3% der durch NaOH freisetzbaren Menge	
Volumenstrom				18 l/h	Versuchszeit	30 min
Leerraumvolumen				0,9 l	ausgetragenes Volumen NH <sub>3</sub>	0,019 l
Luftwechselrate				20 mal pro h	Anteil NH <sub>3</sub> in der Luft	2065 ppm

Tab. 6 Übertragung der Versuchsbedingungen auf die Verhältnisse im Stall

Menge Gülle	40000 l
Gehalt an NH <sub>4</sub> -N in der Gülle	2,18 g/l
absolute Menge NH <sub>4</sub> -N, berechnet als NH <sub>3</sub>	105,87 kg
zugesetzte Menge ASL (40%-ig)	2300 l
Ammoniumsulfat, rein	1122,4 kg
Mengenverhältnis Gülle (m <sup>3</sup> ) : ASL (m <sup>3</sup> )	17,4 : 1
absolute Menge NH <sub>4</sub> -N nach Zugabe ASL, ber. als NH <sub>3</sub>	395 kg NH <sub>3</sub>
	23 kmol NH <sub>3</sub>
Gehalt an NH <sub>4</sub> -N nach der Zugabe von ASL	7,68 g/l
Anzahl Gebinde des Reinigers	13,7 à 26 kg
Menge Reiniger	356 kg
zugesetzte Menge Natriumhydroxid, rein	160 kg
	4,00 kmol NaOH
Mengenverhältnis Gülle (m <sup>3</sup> ) : NaOH absolut (kg)	250 : 1
max. freisetzbare Menge NH <sub>3</sub>	4,00 kmol NH <sub>3</sub>
freigesetzte Menge an NH <sub>3</sub> gemäß Versuch 2	3,3 % von Max.
entspricht einem freigesetzten Volumen an NH <sub>3</sub> von	3,3 m <sup>3</sup>
toxisch belastetes Volumen Luft mit dem LC50-Wert	818 m <sup>3</sup>



#### 4.3.5. Auswertung der Versuchsergebnisse

##### 4.3.5.1. Zugabe von ASL zur Gülle vom Hof des AS

Grundsätzlich kann es bei einem Zusatz von ASL zu Gülle durch Verschiebung des Schwefelwasserstoff/Hydrogensulfid-Gleichgewichtes zur Freisetzung von hochtoxischem Schwefelwasserstoff kommen.

In der untersuchten Gülle ist der Gehalt an freiem Sulfid sehr gering, so dass auch das Potenzial einer H<sub>2</sub>S-Emission niedrig ist. Wenn, wie im Experiment gezeigt, durch die Zugabe der Ammoniumsulfatlösung außerdem keine merkliche pH-Wert- Absenkung eintritt, dann kann bei dem geringen Gehalt an löslichem Sulfid in der Gülle eine plötzliche Schwefelwasserstoffemission in toxischen Mengen ausgeschlossen werden. Die geringe Änderung des pH-Wertes der Gülle bei Zugabe von ASL ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf die beschriebene Pufferwirkung gegenüber Säuren und deren Überprüfung zurückzuführen.

##### 4.3.5.2. Zugabe von NaOH zum Güllegemisch (Gülle vom Hof des AS und ASL)

Durch die Zugabe von ASL zur Gülle hat sich der Gehalt an Ammoniumstickstoff in der Gülle etwa verdreifacht. Damit ist auch das Potenzial für Ammoniakemissionen wesentlich höher. Durch Zugabe von starken Laugen wird der pH-Wert schnell und erheblich erhöht. Aber auch bei Zugabe geringerer Mengen in verdünnter Form kann der pH-Wert im Gegensatz zur Zugabe von Säuren nicht so gut abgepuffert werden.

Wenn es im Stall zu einer erheblichen Zugabe eines alkalischen Mittels (in verdünnter oder konzentrierter Form) gekommen ist, muss es nach der Vermischung mit der an Ammonium stark angereicherten Gülle zu erheblichen Ammoniakemissionen gekommen sein.

Bei einer pH-Wert-Erhöhung von 7,5 auf 8,9 und einer Luftwechselrate von 20 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>h betrug im Versuch 2 die mittlere Konzentration an Ammoniak in der Luft in 30 min Expositionszeit 2.065 ppm. Von der maximal durch die zugegebene Natronlauge freisetzbaren Menge an Ammoniak wurde in dem Versuch 3,3% freigesetzt.

Wenn man die Luftwechselrate stark erhöht, kann mehr Ammoniak von der Grenzfläche zwischen Gülle und Luft abtransportiert werden, so dass sich die mittlere Konzentration während der Expositionszeit von 30 min noch erhöht.

Im Versuch 1 mit einer Luftwechselrate von 67 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> h stieg die mittlere Konzentration an Ammoniak in der Luft auf 3.407 ppm an. Von der maximal durch die zugegebene Natronlauge freisetzbaren Menge an Ammoniak wurde in dem Versuch 5% freigesetzt.

Die in den Versuchen eingesetzte Menge an Natronlauge entspricht jedoch immerhin einem Verbrauch von ca. 350 kg des in Frage kommenden alkalischen Reinigers „MS Foam Cleaner Schaum NAL“ (ohne Verdünnung berechnet). Jedoch muss davon ausgegangen werden, dass bereits geringere Mengen des alkalischen Reinigers zu einer toxischen Emission an Ammoniak führen.

Überträgt man nämlich die Verhältnisse vom Laborversuch 2 auf die Größenordnungen im Stall, so würden unter diesen Bedingungen ca. 3,3 m<sup>3</sup> Ammoniak emittieren. Mit dieser

**Dr. Basikow®**

**Veterinär-, Hygiene-, TierschutzControl; Sachverständigenbüro**  
 Tierhaltung / Nachweis von Schäden an und durch Tiere; Lebens- und Futtermittel / Nachweis von Schäden an und durch Lebens- und Futtermittel

Menge an Ammoniak könnten 818 m<sup>3</sup> Luft mit einer mittleren Ammoniakkonzentration von 4.000 ppm vergiftet werden, also mit der letalen Konzentration für Menschen.

Mit der Annahme, dass die Stallhöhe 3 m, die Fläche 40 m<sup>2</sup> und somit das Stallvolumen 120 m<sup>3</sup> beträgt, würden bei einem angenommenen 8-fachen Luftwechsel pro Stunde eine Luftmenge von 480 m<sup>3</sup> in 30 min ausgetauscht. Somit genügen auch erheblich geringere Mengen an Natronlauge, um eine toxische Stallluft zu erzeugen.

Das Potenzial an Ammoniak ist aufgrund des hohen Gehaltes so groß, dass bei einem deutlich erhöhtem pH-Wert (8,5 bis 9) weitgehend unabhängig von der Luftwechselrate genügend gasförmiges Ammoniak aus der Gülle ausgasen kann.

Diese Betrachtung gibt jedoch nur den Grenzfall einer sofortigen Durchmischung des ausgetretenen Ammoniaks in der gesamten Stallluft wieder. Wie die Versuche zeigen, wird kurz nach der intensiven Durchmischung der Lauge mit der Gülle der höchste Volumenstrom an Ammoniakemission stattfinden, da die Triebkraft zur Ausgasung zwischen dem durch Laugenzugabe entstandenen undissoziierten Ammoniak in der Gülle und der geringen Konzentration an Ammoniak in der Luft am höchsten ist.

Durch eine thermodynamische Gleichgewichtsberechnung nach dem Henry-Gesetz kann die Einstellung des Gleichgewichts zwischen der Ammoniakkonzentration in der Flüssigphase und der Gasphase näherungsweise berechnet werden. Tabelle 7 gibt das Ergebnis der Gleichgewichtsberechnung in Abhängigkeit vom pH-Wert, der Konzentration an NH<sub>4</sub>-N in der Lösung und der Temperatur wieder.

Tab. 7 Berechnung der Emission von Ammoniak nach dem Henry-Gesetz

NH <sub>4</sub> -N-Gehalt	2,18 g/l		8,06 g/l	
pH	8	8,9	8	8,9
20 °C	81 ppm	508 ppm	299 ppm	1881 ppm
25 °C	145 ppm	844 ppm	538 ppm	3125 ppm
30 °C	256 ppm	1343 ppm	947 ppm	4972 ppm

Bedingt durch den hohen NH<sub>4</sub>-N-Gehalt nach der ASL-Zugabe kann demnach mit der Zugabe eines alkalischen Reinigers zur Gülle und der Durchmischung eine toxische „Ammoniakwolke“ über der Gülle entstanden sein. Diese „Wolke“ enthält dann eine Ammoniakkonzentration, die der o.g. Gleichgewichtskonzentration entspricht, also ca. 3.100 ppm bei pH 8,9 und 25 °C. Da Ammoniak leichter als Luft ist, kann diese „Wolke“ auch ohne erhöhte Luftwechselrate durch die Spalten des Stalls aufgestiegen und in die Atemluft der Tiere gelangt sein.

#### 4.3.5.3. Einfluss der Durchmischung von ASL und Gülle auf dem Hof das AS

Die Dichte der Ammonsulfatlösung (40%-ig) liegt mit 1,22 kg/l etwas über der von Gülle mit 1,05 kg/l, so dass die große Menge an ASL bei der Zugabe durch die Gülle nach unten fließt und sich auf diesem Wege bereits durchmischen kann. Der Dichteunterschied ist nicht so groß, dass nicht durch den täglichen Güllezufluss (also leichte Bewegungen) eine langsame Durchmischung auch ohne Rührung stattfinden würde.

Eine 45%-ige Natronlauge hat eine Dichte von 1,47 kg/l, was nochmals deutlich über der Ammonsulfatlösung liegt. Somit könnte die Natronlauge bei Zugabe zur Gülle nach unten sinken. Allerdings wird es bei Anwendung des Reinigers zur Verdünnung und zum Schäumen kommen. Bei Aufschäumung des Reinigers und Einspülung zur Gülle wird sich diese auf der Schwimmschicht der Gülle ansammeln und von dieser aufgesogen werden. Damit wird der Kontakt zwischen dem Reiniger und der Gülle vermutlich im Wesentlichen verhindert.

### 5. Behebung des Schadens und deren Kosten

Der Schaden ist nicht behebbar. Die Kosten liegen bei ca. 100 000,00€.

### 6. Zusammenfassung

Die Einleitung von ASL in das unter das, am 12.03.2006 verstorbenen Schweinen gelegene, Auffangbecken am 03.02.2003 hat in Zusammenhang mit den Äußerungen des AD-Mitarbeiters und den Angaben auf der Beschreibung von ASL „Eine Zumischung in Gülle zur Aufwertung mit Stickstoff und Schwefel hat sich bewährt.“ nicht zum Tod der Tiere geführt.

Die Durchmischung der Gülle mit ASL hat am Tag der Einleitung (03.02.2003) und im Laborversuch zu keiner Entstehung von Gaskonzentrationen geführt, die zu einem Tod der Tiere hat beitragen können.

Entsprechend der Untersuchungsergebnisse durch die Fa. BB FoodControl konnte gezeigt werden, dass die Schweine mit großer Wahrscheinlichkeit an einer Ammoniakvergiftung gestorben sind.

Die normale Ammonium-Stickstoff-Konzentration in der Gülle von 2,2 g/l wurde von dem Landwirt durch Zugabe von Ammoniumsulfatlösung auf ca. 8 g/l erhöht. Damit wurde in der Gülle ein erhebliches Ammoniakausgasungspotenzial aufgebaut.

Es ist davon auszugehen, dass im Zuge von Reinigungsmaßnahmen ein oder mehrere alkalisch wirkende Substanzen auf die Schwimmschicht der Gülle gespült wurden oder dass unbekannte Prozesse zu einer Entstehung von alkalisch wirkenden Substanzen geführt haben.

Mit Inbetriebnahme des Rührwerks wurde wahrscheinlich der pH-Wert der stark an Ammoniak angereicherten Gülle angehoben. In dessen Folge konnte aus der Oberfläche der Gülle Ammoniak in toxischen Konzentrationen ausgasen.

## 7. Schlussfolgerungen

### 7.1. Ursachen des Schadens und Verantwortlichkeiten

Die Ursache des Schadens sind mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit alkalisch wirkende Substanzen, die ein Ausgasen von Ammoniak aus Gülle unter bestimmten Voraussetzungen ermöglichen.

Hierzu ist ASL nicht notwendig, hat aber durch die Konzentrationserhöhung zur Heftigkeit der Reaktion beigetragen.

Der Aufbau des Schweinestalles, mit einer unter den Schweinen angebrachten Auffangwanne für Gülle, in der über Monate – insbesondere über den Winter wird keine Gülle ausgebracht- und die Technologie der Gülleentsorgung (ein Rührwerk wird eingelassen, damit die Schwimmschicht auf der Gülle sich mit der Flüssigphase vermischt und so mit abgepumpt werden kann) hat ebenfalls zum Schadenshergang beigetragen.

Es wurde in diesem Zusammenhang nicht geprüft, ob die Auffangwanne für die Gülle, in das das ASL geleitet wurde, ein für Flüssigdünger zugelassenen Behälter darstellt!

Das Gefahrendatenblatt des Herstellers des alkalischen Reinigungsmittel, welches eventuell eingesetzt wurde, enthält keine Angaben über Auswirkungen von alkalischen Mitteln auf Ammonium-Stickstoff-Konzentrationen in Gülle von 2,2 g/l bei „normaler“ Gülle und bei durch ASL aufgewerteter Gülle mit Werten über 2,2 g/l!

Aus produkthaftungsrechtlichen Gründen stellt dieses eine Vernachlässigung von Sicherheitshinweisen dar, da, wie bewiesen, erhebliche Gesundheitsgefahren daraus resultieren können. Die Aufklärung dieser Haftungsfrage war aber nicht Gegenstand dieses Gutachtens.

Für das Gefahrendatenblatt von ASL gilt ähnliches! Es sollte unverzüglich darauf hingewiesen werden, dass ASL nicht mit anderen Flüssigkeiten, die sauer oder basisch reagieren, gemischt werden darf, da es zu Ammoniakausgasungen kommen kann.

Des Weiteren sollte ASL nur in Behältnisse eingeleitet werden, die im Freien stehen und nicht in Behältnisse über denen sich Tiere und oder Menschen aufhalten können.

**Ein Verschulden des VN ist, aus den vorhandenen und ermittelten Tatsachen, auch im Zusammenhang mit den verbalen Angaben des Vertreters zum komplikationslosen Durchmischen von Gülle und ASL, sowie im Ergebnis der Laboruntersuchungen, somit nicht gegeben.**

### 7.2. Kostenhöhe des Schadens

Die vom AS ermittelten Kosten von 98 446,08€, die ihm aus dem Tod der 35 Sauen und den nachfolgendes Produktionsausfällen entstanden sind, entsprechen den tatsächlichen Bedingungen und sind real.

Dr. Basikow