



(10) **DE 10 2021 117 120 B4** 2023.10.19

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2021 117 120.2**

(22) Anmeldetag: **02.07.2021**

(43) Offenlegungstag: **05.01.2023**

(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **19.10.2023**

(51) Int Cl.: **B01J 13/02 (2006.01)**  
**C05F 11/08 (2006.01)**

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:

**Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung eingetragener Verein,  
80686 München, DE**

(74) Vertreter:

**Maiwald GmbH, 80335 München, DE**

(72) Erfinder:

**Latnikova, Alexandra, 14476 Potsdam, DE; Rottke,  
Juta, 14476 Potsdam, DE; Jobmann, Monika,  
14476 Potsdam, DE; Rosencrantz, Sophia, 14476  
Potsdam, DE; Rosencrantz, Ruben, 14476  
Potsdam, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	100 47 709	A1
US	2003 / 0 145 639	A1
US	2006 / 0 188 978	A1

**Nabil Ben Omar et al., Struvite crystallization  
on Myxococcus cells, In: Chemosphere, Volume  
36, Issue 3, February 1998, Pages 475-481,  
[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)10014-5](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)10014-5)**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines phosphorhaltigen Düngemittels unter Verwendung von  
Mikrokapseln umfassend Ammoniummagnesiumphosphat-bildende Bakterien und eine Magnesiumquelle**

(57) Hauptanspruch: Ein Verfahren zur Herstellung eines phosphorhaltigen Düngemittels, wobei das Verfahren die Schritte umfasst:

In Kontakt bringen von Mikrokapseln mit einem phosphorhaltigen Wasser,

Bilden von Ammoniummagnesiumphosphat innerhalb der Mikrokapseln durch Ammoniummagnesiumphosphat-bildende Bakterien,

Entfernen der Mikrokapseln umfassend Ammoniummagnesiumphosphat aus dem Wasser,

wobei die Mikrokapseln umfassen:

eine Hüllkomponente umfassend einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe, bestehend aus Polymeren, Lipiden und Wachsen, und

eine Aktivkomponente umfassend Ammoniummagnesiumphosphat-bildende Bakterien und eine Magnesiumquelle, wobei die Aktivkomponente in der Hüllkomponente verkapselt ist.

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines phosphorhaltigen Düngemittels unter Verwendung von Mikrokapseln umfassend Ammoniummagnesiumphosphat-bildende Bakterien und eine Magnesiumquelle.

## TECHNISCHER HINTERGRUND

**[0002]** Phosphorhaltige Düngemittel sind für den Einsatz in der Landwirtschaft unverzichtbar. Neben dem gewünschten Nutzen kann der Austrag solcher Düngemittel auf Pflanzen und Felder allerdings zu einer unerwünschten Zunahme des Phosphor- bzw. Phosphatgehalts in Gewässern oder Flüssen führen. Abwässer aus Haushalt oder Industrie können trotz Klärung ebenfalls zu der Zunahme von Phosphor in Gewässern beitragen. Übersteigt ein Gewässer einen bestimmten Phosphorgehalt, spricht man auch von der Eutrophierung eines Gewässers. Die Konsequenz des überhöhten Nährstoffgehalts ist ein übermäßiges Wachstum von Wasserpflanzen und eine damit oft einhergehende Verschlechterung der Wasserqualität.

**[0003]** Um die Eutrophierung von Gewässern zu verhindern, werden phosphorhaltige Substanzen zumindest aus Industrie- und Haushaltsabwässern und Klärschlämmen so weit wie möglich entfernt. Eine Möglichkeit, Phosphor aus Abwässern zu entfernen, ist die Fällung des Phosphors in Form von Struvit ( $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Struvit weist einen hohen Phosphoranteil auf, kombiniert mit einer eher geringen Löslichkeit. Daher bietet sich Struvit prinzipiell zu einer Wiederverwertung als Düngemittel an. Idealerweise kann durch eine Wiederverwendung von aus Abwässern gefällttem Struvit als Düngemittel der Phosphorkreislauf zumindest in Teilen geschlossen werden.

**[0004]** Bekannte Verfahren zur Fällung von Struvit aus Abwässern oder Klärschlämmen sind jedoch häufig  $\text{CO}_2$ - und energieintensiv, weisen eine zu hohe Restkonzentration an Phosphor auf oder reichen Struvit in einer Form an, die nicht oder nur begrenzt zu einer direkten Wiederverwendung geeignet ist. In der Regel sind aufwendige Trennverfahren nötig, um Struvit in ausreichender Qualität aus phosphathaltigen Schlämmen und Abwässern zu gewinnen. In Wasserkläranlagen können diese Trennverfahren Fällung, Zentrifugation, Filtration usw. umfassen. Solche Verfahren sind weitestgehend auf Abwässer beschränkt und sind zur Entfernung von Phosphor aus freien Gewässern wie Flüssen, Seen oder den Meeren nicht geeignet.

**[0005]** Als Alternative zur chemischen Struvitfällung aus Abwässern wurden in jüngster Zeit mikrobiologische Verfahren untersucht. In diesen Verfahren wer-

den phosphormineralisierende Bakterien eingesetzt, um gelöstes Phosphor in Struvit umzuwandeln. Diese Verfahren sind jedoch weiter verbesserungswürdig.

**[0006]** DE10047709 A1 betrifft ein Verfahren zur Reinigung und/oder Aufarbeitung von Wässern, insbesondere stehenden und fließenden Gewässern, unter Einsatz von Mikroorganismen, welche in Form von Mikrokapseln vorliegen, vorgeschlagen. Die Mikroorganismen werden in geeigneten Behältnissen, welche vom Wasser durchströmt werden, eingebracht und können in diesen Behältnissen im Wasser fixiert werden.

**[0007]** Nabil Ben Omar et al. beschreibt in Chemosphere, Vol. 36, Nr. 3 S. 475-481, 1998, die Kristallisation von Struvit auf Myxococcus-Zellen.

**[0008]** US 2006/0188978 A1 beschreibt Produkte und Verfahren zur Bekämpfung von Tierabfällen. Die Verfahren umfassen die Herstellung eines Inokulums, das eine Mischung von Bacillus-Arten enthält, das Mischen des Inokulums mit tierischen Abfällen und die anschließende Inkubation der Mischung, um eine angereicherte Kultur zu erhalten, und die anschließende Anwendung der angereicherten Kultur auf die tierischen Abfälle.

**[0009]** US 2003/0145639 A1 betrifft einen Langzeitdünger, welcher durch Kompostierung von Tiermist mit einer magnesiumreichen Verbindung hergestellt wird. Die Temperatur dieser Mischung wird auf 20-30° C gehalten und der pH-Wert liegt zwischen 7-10. Dem Gemisch wird Urease zugesetzt. Anschließend wird das Gemisch mit Bakterien der Arten Bacillus sphaericus, Bacillus globisporus oder Bacillus fusiformis geimpft. Die Mischung wird dann etwa 14 Tage lang bebrütet, um Magnesiumammoniumphosphat zu bilden.

**[0010]** Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes oder zumindest alternatives Verfahren auf Basis von phosphormineralisierenden Bakterien zu entwickeln, welches sich dazu eignet, gelöstes Phosphor in Form eines Ammoniummagnesiumphosphats aus phosphorhaltigem Wasser zu entfernen. Das Verfahren sollte ferner dazu geeignet sein, das gebundene Ammoniummagnesiumphosphat als Düngemittel nutzbar zu machen.

## ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0011]** Die Aufgabe wird durch das Bereitstellen des erfindungsgemäßen Verfahrens gelöst.

**[0012]** Ein Aspekt der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Düngemittels unter Verwendung der hierin beschriebenen Mikrokapseln.

**[0013]** Es handelt sich um Mikro kapseln, die eine Hüllkomponente und eine Aktivkomponente umfassen. Die Hüllkomponente umfasst einen oder mehrere Stoffe, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Polymeren, Lipiden und Wachsen. Die Aktivkomponente umfasst Ammoniummagnesiumphosphat-bildende Bakterien und eine Magnesiumquelle. Die Aktivkomponente ist in der Hüllkomponente verkapselt.

**[0014]** Das Verfahren umfasst die Schritte:

In Kontakt bringen von Mikro kapseln gemäß der vorliegenden Erfindung mit einem phosphorhaltigen Wasser,

Bilden von Ammoniummagnesiumphosphat innerhalb der Mikro kapseln durch die Ammoniummagnesiumphosphat-bildenden Bakterien,

Entfernen der Mikro kapseln umfassend Ammoniummagnesiumphosphat aus dem Wasser.

**[0015]** Die Erfindung basiert auf der Kombination von Ammoniummagnesiumphosphat-bildenden Bakterien und einer Magnesiumquelle in Mikro kapseln, bevorzugt polymeren Mikro kapseln. Durch das Bereitstellen der Magnesiumquelle in direkter Umgebung der Bakterien innerhalb der Mikro kapsel kann die Ammoniummagnesiumphosphat-Bildung durch die Bakterien gefördert werden. Werden die Mikro kapseln in ein phosphorhaltiges Wasser (z.B. ein Gewässer oder ein Abwasser) eingebracht, kann so durch die Bakterien effizienter gelöster Phosphor dem Wasser entzogen werden. Der gelöste Phosphor wird innerhalb der Kapseln durch die Bakterien in Ammoniummagnesiumphosphat (z.B. Struvit) umgewandelt. Das gebildete Ammoniummagnesiumphosphat kann die Kapselwand nicht ohne weiteres durchdringen, und wird so innerhalb der Mikro kapsel angereichert. Besonders vorteilhaft ist dabei, dass Schwermetalle bei der Mineralisation durch die Bakterien vergleichsweise wenig mitangereichert werden. Eine aktive Kontrolle der Reaktionsbedingungen (z.B. Einstellung des pH-Wertes) ist in der Regel im Gegensatz zu chemischen Verfahren zur Fällung von Ammoniummagnesiumphosphat aus Klärwassern nicht erforderlich. Außerdem sind die Mikro kapseln in der Regel wesentlich größer als chemisch gefälltes Ammoniummagnesiumphosphat, das normalerweise Teilchendurchmesser im Bereich weniger Mikrometer aufweist. Dadurch sind die Mikro kapseln im Vergleich zu gefälltem Struvit deutlich leichter von einem wässrigen Medium abzutrennen. Ein zusätzlicher, technisch aufwendiger Trennschritt ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren daher nicht erforderlich. Nach einem bestimmten Zeitraum zur Phosphormineralisation können die Kapseln dem Wasser einfach entnommen und, falls gewünscht, direkt als Düngemittel verwendet werden.

**[0016]** Im folgenden Abschnitt wird die vorliegende Erfindung genauer beschrieben.

## DETAILLIERTE BESCHREIBUNG

### Mikro kapseln und deren Herstellung

**[0017]** Hier beschrieben werden Mikro kapseln, die eine Hüllkomponente und eine Aktivkomponente umfassen. Die Hüllkomponente umfasst einen oder mehrere Stoffe, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Polymeren, Lipiden und Wachsen. Die Aktivkomponente umfasst Ammoniummagnesiumphosphat-bildende Bakterien und eine Magnesiumquelle, wobei die Aktivkomponente in der Hüllkomponente verkapselt ist.

**[0018]** Der Begriff „umfassend“ oder „umfassen“ bedeutet für die vorliegende Beschreibung und Ansprüche, dass die angegebenen Merkmale im Erzeugnis bzw. Verfahren enthalten sind, das Vorhandensein anderer Merkmale aber nicht ausgeschlossen ist. Für die vorliegende Beschreibung und Ansprüche sind die Begriffe „im Wesentlichen bestehend aus“ und „bestehend aus“ als optionale Ausführungsformen des Begriffs „umfassend“ zu verstehen.

**[0019]** Zur begrifflichen Präzisierung sei außerdem angemerkt, dass der Begriff „Mikro kapsel“ im Sinne der vorliegenden Erfindung nicht einschränkend hinsichtlich der Größe oder Durchmessers der Kapseln zu verstehen ist.

**[0020]** Die Größe der Mikro kapseln kann durch die Wahl des Herstellverfahrens und der Hüllkomponente, bevorzugt polymeren Hüllkomponente, ausgewählt werden, wie an sich bekannt ist. Die Mikro kapseln können einen Durchmesser im Bereich von 50 µm bis 20 mm aufweisen. Vorzugsweise haben die Mikro kapseln einen Durchmesser im Bereich von 100 µm bis 12 mm, und besonders bevorzugt von 400 µm bis 12 mm. Zum Beispiel können die Mikro kapseln einen Durchmesser im Bereich von 500 µm bis 5 mm aufweisen.

**[0021]** Die Mikro kapseln umfassen eine Hüllkomponente und eine Aktivkomponente. Vorzugsweise besteht die Mikro kapsel im Wesentlichen aus der Hüllkomponente und der Aktivkomponente. Die Mikro kapseln können auch nur aus der Hüllkomponente und der Aktivkomponente bestehen.

**[0022]** Der Begriff „Hüllkomponente“ kann vorzugsweise so verstanden werden, dass die Hüllkomponente eine feste Struktur der Kapsel bildet, die dazu geeignet ist, in ihrem Inneren Stoffe einzuschließen. Der Begriff „Aktivkomponente“ kann vorzugsweise als die Bestandteile der Mikro kapsel verstanden werden, die im Inneren der Hüllkomponente einge-

geschlossen sind. Die Aktivkomponente kann so durch die Hüllkomponente immobilisiert und gegebenenfalls von äußeren Einflüssen geschützt werden. Mikrokapseln mit einer Hüllkomponente und einer darin verkapselten Aktivkomponente sind im Stand der Technik allgemein bekannt.

**[0023]** Die Hüllkomponente der Mikrokapseln umfasst einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe, bestehend aus Polymeren, Lipiden und Wachsen. Der/die Stoffe aus der angegebenen Gruppe ist/sind vorzugsweise der/die Hauptbestandteil/e der Hüllkomponente. In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die Hüllkomponente (im Wesentlichen) aus einem oder mehreren Polymeren, Lipiden und/oder Wachsen, und bevorzugt aus einem oder mehreren Polymeren.

**[0024]** Die Hüllkomponente der Mikrokapseln kann unterschiedliche Strukturen aufweisen. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bilden der oder die Stoffe der Hüllkomponente eine Polymer-, Lipid- und/oder Wachsmatrix, in der die Aktivkomponente verkapselt ist. Diese Art der Mikroverkapselung ist auch als Matrixverkapselung bekannt. In einer spezifischen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bilden der oder die Stoffe der Hüllkomponente eine Polymermatrix, in der die Aktivkomponente verkapselt ist.

**[0025]** In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bilden der oder die Stoffe der Hüllkomponente eine Polymer-, Lipid- und/oder Wachsschale die einen Kern umschließt, wobei die Aktivkomponente im Kern verkapselt ist. Diese Art der Mikroverkapselung wird auch als Kern-Schale-Verkapselung bezeichnet. In einer spezifischen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bilden der oder die Stoffe der Hüllkomponente eine Polymerschale, die einen Kern umschließt, wobei die Aktivkomponente im Kern verkapselt ist.

**[0026]** Eine Kombination dieser beiden Formen der Verkapselung ist ebenfalls möglich. Zum Beispiel können die Stoffe der Hüllkomponente eine Polymer- und/oder Lipidschale und eine Polymer- und/oder Lipidmatrix bilden, wobei die Polymer- und/oder Lipidschale die Polymer- und/oder Lipidmatrix in ihrem Kern umschließt. Die Aktivkomponente kann in diesem Fall dann in der Polymer- und/oder Lipidmatrix des Kerns verkapselt sein. In einer bevorzugten Ausführungsform bilden die Stoffe der Hüllkomponente eine Polymerschale und eine Polymermatrix, wobei die Polymerschale in ihrem Kern eine Polymermatrix umschließt, und wobei die Aktivkomponente in der Polymermatrix des Kerns verkapselt ist. In dieser Ausführungsform umfasst die Polymermatrix und die Polymerschale vorzugsweise zwei unterschiedliche Polymere oder besteht

die Polymermatrix und die Polymerschale vorzugsweise aus zwei unterschiedlichen Polymeren.

**[0027]** Die Hüllkomponente kann ein oder mehrere Polymere umfassen. Polymere zur Bildung einer Polymermatrix, einer Polymerschale oder einer Kombination davon zur Mikroverkapselung von Aktivkomponenten sind im Stand der Technik bekannt. Prinzipiell kann die Hüllkomponente jedes Polymer umfassen, das zur Bildung einer Mikrokapsel geeignet ist. Hierzu zählen synthetische Polymere, wie unter anderem Polyacrylate, Polyurethane, Polyphosphazene, oder biologisch basierte Polymere. Vorzugsweise umfasst oder basiert die Hüllkomponente auf einem biologisch abbaubaren Polymer. Biologisch abbaubare Polymere sind dem Fachmann bekannt. Die Hüllkomponente kann auch mehrere Polymere umfassen, wie z.B. zwei oder drei Polymere, die miteinander ionisch interagieren oder vernetzt sind.

**[0028]** Alternativ kann die Hüllkomponente ein oder mehrere Lipide oder Wachse umfassen. Ein Lipid oder ein Wachs zur Bildung einer Partikelmatrix, einer Kapselschale oder einer Kombination davon zur Mikroverkapselung von Aktivkomponenten sind ebenfalls im Stand der Technik bekannt. Auch hier gilt, dass die Hüllkomponente prinzipiell jedes Lipid oder Wachs umfassen kann, das zur Bildung einer Mikrokapsel geeignet ist. Hierzu zählen unter anderem Fettsäuren, Triglyceride, Wachse, Phospholipide, Sphingolipide, Glycolipide und Etherlipide.

**[0029]** Es ist auch möglich, dass die Hüllkomponente eine Kombination an Stoffen umfasst, die ausgewählt sind aus Gruppe, bestehend aus Polymeren, Lipiden und Wachsen. Zum Beispiel kann die Hüllkomponente ein Polymer und ein Lipid umfassen. Im Stand der Technik sind Mikrokapseln bekannt, deren Hüllkomponente aus einem Polymer und einem Lipid aufgebaut sind.

**[0030]** Die Hüllkomponente der Mikrokapseln umfasst vorzugsweise ein oder mehrere Polymere. Die Hüllkomponente der Mikrokapseln kann (im Wesentlichen) aus einem oder mehreren (z.B. ein bis drei) Polymeren bestehen.

**[0031]** Das Polymer ist vorzugsweise ein biologisch basiertes Polymer. Die Hüllkomponente kann als einzige Polymerbestandteile ein oder mehrere (z.B. ein bis drei) biologisch basierte Polymere umfassen. Ein „biologisch basiertes Polymer“ kann in diesem Zusammenhang als ein Polymer verstanden werden, das auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen erzeugt wird. Biologisch basierte Polymere sind zum Beispiel Stärken, Stärkeblends, Polysaccharide (z.B. Celluloseprodukte, Chitosan, Chitin) und Proteine (z.B. Casein, Gelatine) sowie Lignin. Die Hüllkomponente kann aber auch eine Kombination aus

einem biologisch-basierten Polymer und einem nicht-biologisch basierten Polymer umfassen.

**[0032]** Biologisch basierte Polymere sind oft gut biologisch abbaubar. Dadurch kann sich die Hüllkomponente der Mikrokapseln, zum Beispiel nach Austrag auf ein Feld, in einer akzeptablen Geschwindigkeit in prinzipiell unbedenkliche Bestandteile zersetzen. Dies hat den Vorteil, dass die mit Ammoniummagnesiumphosphat beladenen Mikrokapseln direkt als Düngemittel verwendet werden können, ohne dass es zu einer nennenswerten Belastung der Böden durch polymere Bestandteile (z.B. Mikroplastik) kommt.

**[0033]** Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung umfasst die Hüllkomponente ein oder mehrere Polymere aus der Gruppe, bestehend aus Stärke, Stärkeblends, Polysacchariden, und Proteinen. Das Polymer kann modifiziert sein. Zum Beispiel kann das Polymer mit anionischen (z.B. Carboxylat- und/oder Sulfatgruppen) oder kationischen Gruppen (z.B. Ammoniumgruppen) modifiziert sein. Zusätzlich oder alternativ kann das Polymer mit synthetischen und/oder natürlichen Vernetzern (z.B. Polylysin, Polyethylenimin, Hexamethyldiisocyanat) vernetzt sein.

**[0034]** Geeignete Polysaccharide sind zum Beispiel, aber nicht ausschließlich, Alginate (z.B. Calciumalginate), Carrageene (z.B. Kalium- $\kappa$ -Carrageen), Pektin, Chitosan, Cellulose oder Cellulosesulfat. Geeignete Stärken oder Stärkeblends sind zum Beispiel, aber nicht ausschließlich, Stärke oder Maltodextrin. Geeignete Proteine sind zum Beispiel, aber nicht ausschließlich, Molkenprotein oder Sojaprotein.

**[0035]** In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Hüllkomponente ein oder mehrere Polymere, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Stärke, Stärkeblends, Polysacchariden, und Proteinen, wobei das oder die Polymere eine Polymermatrix bilden, in der die Aktivkomponente verkapselt ist (Matrixverkapselung), und/oder wobei das oder die Polymere eine Polymerschale bilden, die einen Kern umschließt, und wobei die Aktivkomponente im Kern verkapselt ist (Kern-Schale-Verkapselung).

**[0036]** Die Hüllkomponente der Mikrokapseln kann Zusatzstoffe umfassen, die für die Stabilität oder Ausbildung der Kapseln förderlich sind. Solche Zusatzstoffe sind für die unterschiedlichen Mikrokapsel-Systeme bekannt und können zum Beispiel Stärkekörner oder Talkpartikel umfassen.

**[0037]** Die Hüllkomponente der Mikrokapseln ist vorzugsweise durchlässig für bestimmte Stoffe (semipermeable Membran), und erlaubt so einen Austausch zwischen der Aktivkomponente und der Umgebung der Mikrokapsel, z.B. einem Gewässer.

Die Hüllkomponente ist vorzugsweise durchlässig für Wasser und in Wasser gelöste Ionen und/oder Salze. Auf diese Weise können Nährstoffe und/oder Mineralstoffe aus der Umgebung der Mikrokapseln, z.B. einem Gewässer, mittels des osmotischen Drucks zu den Ammoniummagnesiumphosphat-bildenden Bakterien gelangen. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Hüllkomponente, bevorzugt die Polymermatrix und/oder die Polymerschale, der Mikrokapseln mindestens durchlässig für Wasser und wasserlösliche Phosphat- und Ammoniumsalze. „Wasserlöslich“ ist in diesem Zusammenhang vorzugsweise so zu verstehen, dass die Phosphat- und Ammoniumsalze eine Löslichkeit von mindestens 50 g/L bei einer Temperatur von 20°C aufweist. Im Gegensatz dazu ist die Hüllkomponente für schwerlösliche und/oder feste Ammoniumphosphatsalze (z.B. Struvit) vorzugsweise nicht durchlässig.

**[0038]** Die Hüllkomponente der Mikrokapseln ist vorzugsweise stabil in Wasser und/oder unter den Bedingungen in Gewässern, Abwässern oder Klärschlämmen. Vorzugsweise ist die Hüllkomponente der Mikrokapseln stabil in Wasser und/oder unter den Bedingungen in Gewässern, Abwässern oder Klärschlämmen über einen Zeitraum von mehreren Wochen. So kann eine besonders einfache Anwendbarkeit der Mikrokapseln in einem mit Phosphor belasteten Wasser gewährleistet werden.

**[0039]** Die Aktivkomponente ist in der Hüllkomponente verkapselt, wie an sich bekannt. Die Aktivkomponente umfasst Ammoniummagnesiumphosphat-bildende Bakterien. Die Ammoniummagnesiumphosphat-bildenden Bakterien müssen zumindest teilweise vitale Bakterien sein. „Teilweise vital“ ist dabei so zu verstehen, dass zumindest ein Teil der Bakterien vital ist. Idealerweise sind alle oder nahezu alle Bakterien vital.

**[0040]** Das durch die Bakterien gebildete Ammoniummagnesiumphosphat ist vorzugsweise Struvit ( $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Ammoniummagnesiumphosphat-bildende, vorzugsweise Struvitbildende, Bakterien sind im Stand der Technik bekannt. Es ist ferner bekannt, dass die Phosphoranreicherung durch Struvit-Bildung nicht zwangsläufig proportional zur Masse an Bakterien verläuft. Solange für die Bakterien günstige Bedingungen herrschen, können daher vergleichsweise wenige Bakterien vergleichsweise hohe Mengen an Phosphor mineralisieren.

**[0041]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Ammoniummagnesiumphosphat-bildenden Bakterien, vorzugsweise Struvit-bildenden Bakterien, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus *Brevibacterium antiquum*, *Enterobacter* spp., *Bacillus pumilus*, *Myxococcus xanthus*, *Proteus mirabilis*, *Idiomarina loihiensis*, *Shewanella*

oneidensis, Halobacterium salinarum und Mischungen davon. Die Ammoniummagnesiumphosphat-bildenden Bakterien können natürlich vorkommende Bakterien sein oder genetisch modifizierte Bakterien.

**[0042]** Außerdem umfasst die Aktivkomponente eine Magnesiumquelle. Der Begriff „Magnesiumquelle“ im Sinne der Erfindung bedeutet, dass die Aktivkomponente eine Magnesiumverbindung umfasst, die nicht Bestandteil der Bakterien und der Stoffe der Hüllkomponente ist.

**[0043]** Die Magnesiumquelle kann ein organisches oder anorganisches Magnesiumsalz sein. Selbstverständlich können auch Mischungen von organischen und/oder anorganischen Magnesiumsalzen eingesetzt werden. Vorzugsweise ist die Magnesiumquelle ein anorganisches Magnesiumsalz. Hierzu zählen unter anderem Magnesiumsulfat oder-sulfit, Magnesiumnitrat oder -nitrit, Magnesiumoxide, Magnesiumphosphat, Magnesiumhalogenide, Magnesiumcarbonat, Magnesiumhydroxid, magnesiumhaltige Mineralien oder Mischungen dieser Salze. Das Magnesiumsalz kann ein schwer oder kaum lösliches Magnesiumsalz, insbesondere anorganisches Magnesiumsalz, sein. Die Magnesiumquelle kann ein anorganisches Magnesiumsalz sein, welches eine Löslichkeit von unter 10 g/L (Wasser) bei 20°C, vorzugsweise unter 1 g/L (Wasser) bei 20°C (z.B. unter 0.2 g/L (Wasser) bei 20°C), aufweist. Geeignete Salze sind beispielsweise Magnesiumoxid, Magnesiumcarbonat, und synthetische oder natürliche Magnesiumminerale (z.B. Dolomit). In einem Ausführungsbeispiel ist die Magnesiumquelle Magnesiumoxid und/oder Magnesiumcarbonat, zum Beispiel Magnesiumoxid.

**[0044]** Normalerweise werden für die chemische Struvitfällung lösliche bzw. löslichere Magnesiumsalze eingesetzt, um eine effiziente Fällung von Struvit zu erreichen. Schwer oder kaum lösliche Magnesiumsalze sind oft weniger aufwendig herzustellen und sind folglich meist auch kostengünstiger. Außerdem können schwer oder kaum lösliche Magnesiumsalze nicht oder nur in geringem Maße in einer wässrigen Umgebung aus der Mikrokapsel herausgelöst werden bzw. herausdiffundieren. Auf diese Weise verbleibt die Magnesiumquelle in direkter Nachbarschaft der Bakterien, die die Magnesiumverbindung zur Struvit-Bildung nutzen.

**[0045]** Die Aktivkomponente kann zusätzlich noch weitere Bestandteile umfassen, die für die Vitalität der Bakterien oder die Funktionalität der Mikrokapseln vorteilhaft sind. Zum Beispiel kann die Aktivkomponente außerdem ein Wachstumsmedium für die Ammoniummagnesiumphosphat-bildenden Bakterien umfassen. Das Wachstumsmedium kann gängige Bestandteile aufweisen wie organische und mineralische Salze und/oder Saccharide. In einer

spezifischen Ausführungsform umfasst die Aktivkomponente ein Wachstumsmedium und/oder einen Zusatzstoff zur Förderung der Vitalität der Bakterien.

**[0046]** Außerdem wird hierin ein Verfahren zur Herstellung der Mikrokapseln beschrieben. Das Verfahren umfasst die Herstellung von Mikrokapseln durch ionische Vernetzung, Sprühtrocknung, Erstarrung, Oberflächenpolymerisation, Suspensionspolymerisation oder einem Sol-Gel Prozess.

**[0047]** Im Allgemeinen sind solche Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln und mikroverkapselten Mikroorganismen im Stand der Technik bekannt. Diese Technologie wird intensiv im pharmazeutischen Bereich und in der Ernährungswissenschaft genutzt.

**[0048]** Grundsätzlich können folgende Prinzipien zur Kapselherstellung und Trägerpartikelherstellung verwendet:

1. Ionische Vernetzung: Wässrige Lösungen aus Polykationen, Polyanionen, Bakterien und/oder Hilfsadditiven werden in wässrige Lösungen aus Polyanionen oder Polykationen getropft, gesprüht oder eingemischt. Dabei entstehen wasserunlösliche Kern-Schale-Mikrokapseln oder Matrixkapseln, die Bakterien enthalten.

2. Sprühtrocknung: Wasserlösliche Polymere werden mit einer Bakteriensuspension und Hilfsadditiven gemischt und mittels Sprühtrocknung versprüht. Während der Sprühtrocknung verdunstet das Wasser und es entstehen Partikel, die Bakterien enthalten.

3. Erstarrung: Meist niedrigschmelzende Wachse und Fette werden in geschmolzenem Zustand mit einer Bakteriensuspension gemischt und in einer kontinuierlicheren Phase dispergiert. Bei Temperatursenkung werden die Tröpfchen fest und können in Form von bakterienhaltigen Partikeln isoliert werden.

4. Oberflächenpolymerisation, Suspensionspolymerisation und Sol-Gel Prozesse:

Synthetische Monomere werden durch Zugabe komplementärer Monomere, eines Initiators oder eines Katalysators polymerisiert. Die Bakteriensuspension und

Hilfsadditive werden vorher in dem Monomer oder Präpolymer dispergiert. Diese Dispersion wird anschließend in einer kontinuierlichen Phase dispergiert und die Polymerisation wird durch Zugabe von weiteren Komponenten oder

Temperaturerhöhung initiiert. Nach dem Abschluss der Polymerisation können bakterienhaltigen feste Partikeln isoliert werden.

**[0049]** Zur Verkapselung (Hüllkomponente) von Mikroorganismen sind unterschiedliche Verbindungen bekannt. Meistens basieren diese Verbindungen und die daraus hergestellten Hüllkomponenten der Kapseln auf Polymeren. Beispielhaft wird bezüglich bekannter Ausgangsverbindungen zur Verkapselung und den entsprechenden Verfahren auf folgenden Stand der Technik verwiesen: Alginate (US 2012263826 A1), Chitosan (US 2018243716 A1), US 2012263826 A1), Proteine (WO 2009070012 A1), Cellulosesulfat (US2009011033 A1).

**[0050]** Kits zur Herstellung bestimmter Mikrokapselformen sind kommerziell erhältlich. Geräte zur Verkapselung sind ebenfalls kommerziell erhältlich (z.B. Encapsulator B-390 der Firma Büchi).

**[0051]** Vorzugsweise umfasst das Verfahren die Herstellung von Mikrokapselformen mittels ionischer Vernetzung.

**[0052]** Das Verfahren umfasst vorzugsweise die Schritte:

Bereitstellen einer wässrigen Suspension umfassend die Ammoniummagnesiumphosphat-bildenden Bakterien,

Bereitstellen der Magnesiumquelle,

Bereitstellen einer Polymerzusammensetzung,

Mischen der wässrigen Suspension umfassend die Ammoniummagnesiumphosphat-bildenden Bakterien, der Magnesiumquelle und der Polymerzusammensetzung, um eine Ausgangssuspension zu erhalten,

Zugeben der Ausgangssuspension zu einer wässrigen Zusammensetzung umfassend ein Fällungsreagenz und/oder einen Vernetzer, um die Mikrokapselformen zu bilden,

gegebenenfalls Isolieren der Mikrokapselformen.

**[0053]** Das Verfahren umfasst vorzugsweise in einem Schritt das Bereitstellen einer wässrigen Suspension umfassend die Ammoniummagnesiumphosphat-bildenden Bakterien. Die Bakterien sind zumindest teilweise vital. Der Begriff „wässrige Suspension“ umfasst auch Suspensionen mit hohem Feststoffgehalt wie Pasten.

**[0054]** Das Verfahren umfasst vorzugsweise in einem Schritt das Bereitstellen der Magnesiumquelle. Die Magnesiumquelle kann in fester Form (z.B. als Pulver) oder in flüssiger Form (z.B. wässrige Lösung oder wässrige Suspension) bereitgestellt werden.

**[0055]** In einem weiteren Schritt umfasst das Verfahren vorzugsweise das Bereitstellen einer Polymerzusammensetzung. Die Polymerzusammensetzung

ist vorzugsweise eine Polymerlösung. Die Polymerzusammensetzung umfasst vorzugsweise eine Vorstufe der Hüllkomponente. Zum Beispiel ist Natriumalginate eine Vorstufe von Calciumalginate als Hüllkomponente (Matrixverkapselung). Die Vorstufen der möglichen Hüllkomponenten sind bekannt. Typischerweise kann die Polymerzusammensetzung in Form einer 0,1 bis 5%igen Polymerlösung bereitgestellt werden

**[0056]** Der nachfolgende Schritt des Verfahrens betrifft vorzugsweise das Mischen der wässrigen Suspension umfassend die Ammoniummagnesiumphosphat-bildenden Bakterien, die Magnesiumquelle und die Polymerzusammensetzung, um eine Ausgangssuspension zu erhalten.

**[0057]** Der anschließende Schritt des Verfahrens betrifft vorzugsweise das Zugeben der Ausgangssuspension zu einer wässrigen Zusammensetzung umfassend ein Fällungsreagenz und/oder einen Vernetzer, um die Mikrokapselformen zu bilden. Ein „Fällungsreagenz“ ist in diesem Kontext jede Verbindung, die in ausreichender Menge durch Interaktion mit der Ausgangssuspension zur Bildung von Mikrokapselformen führt. Vorzugsweise führt eine ionische Vernetzung des Fällungsreagenz mit der Vorstufe der Hüllkomponente zur Bildung der Mikrokapselformen. Das Fällungsreagenz und/oder der Vernetzer ist auf die ausgewählte Hüllkomponente des Mikroverkapselungssystems bzw. dessen Vorstufe abgestimmt, wie an sich bekannt. Zum Beispiel sind Calciumionen ein Fällungsreagenz zur Herstellung von Calciumalginate-Matrixverkapselungen.

**[0058]** Für das Verfahren zur Herstellung der Mikrokapselformen ist von Bedeutung, dass die Ammoniummagnesiumphosphat-bildenden Bakterien das Verfahren zumindest teilweise überleben. Die erhaltenen Mikrokapselformen umfassen Ammoniummagnesiumphosphat-bildende Bakterien, die zumindest teilweise vital sind. Je nach verwendetem Bakterienstamm (natürlich vorkommend oder genetisch modifiziert) können die optimalen Bindungen für das Verfahren hinsichtlich pH-Wert, Temperatur, Medium, usw. variieren. Das Verfahren, und insbesondere die Schritte des Mischens der Ausgangssuspension und/oder des Bildens der Mikrokapselformen, kann in einem Temperaturbereich von 0 bis 80°C, bevorzugt von 10 bis 60°C, noch bevorzugter von 20 bis 35°C, durchgeführt werden. Außerdem kann das Verfahren, und insbesondere die Schritte des Mischens der Ausgangssuspension und/oder des Bildens der Mikrokapselformen, in einem pH-Bereich von 3 bis 10, bevorzugt von 5 bis 9, noch bevorzugter von 6 bis 8 durchgeführt werden. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das Verfahren, und insbesondere die Schritte des Mischens der Ausgangssuspension und/oder des Bildens der Mikrokapselformen, in einem Temperaturbereich von 0 bis 80°C, bevorzugt

von 10 bis 60°C, noch bevorzugter von 20 bis 35°C, und in einem pH-Bereich von 3 bis 10, bevorzugt von 5 bis 9, noch bevorzugter von 6 bis 8 durchgeführt.

**[0059]** Zusatzstoffe zur Förderung der Kapselbildung (z.B. Stärkekörner, Talk), Bestandteile eines Wachstumsmediums (z.B. Mineralstoffe, Saccharide), Bestandteile zur Förderung der Vitalität der Bakterien, und/oder optional schwerlösliche Inhaltsstoffe eines Düngemittels (z.B. Mikroelemente) können vor, während oder nach der Kapselbildung hinzugegeben werden.

**[0060]** Nach Bildung der Mikrokapseln kann das Verfahren weitere Schritte umfassen. Zum Beispiel können die Mikrokapseln aus der Reaktionsmischung isoliert werden (Filtern, Absaugen, Trocknen, usw.).

Erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung eines Düngemittels

**[0061]** Ein Aspekt der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Düngemittels unter Verwendung der hier beschriebenen Mikrokapseln. Das Verfahren umfasst die Schritte:

In Kontakt bringen von Mikrokapseln gemäß der vorliegenden Erfindung mit einem phosphorhaltigen Wasser,

Bilden von Ammoniummagnesiumphosphat innerhalb der Mikrokapseln durch die Ammoniummagnesiumphosphat-bildenden Bakterien,

Entfernen der Mikrokapseln umfassend Ammoniummagnesiumphosphat aus dem Wasser.

**[0062]** Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst den Schritt: In Kontakt bringen der Mikrokapseln mit einem phosphorhaltigen Wasser.

**[0063]** Die Mikrokapseln sind vorzugsweise in einem Behälter eingeschlossen, der zumindest für Wasser und wasserlösliche Salze durchlässig ist. Geeignete Behälter sind Gitterkäfige (z.B. aus Metall, Plastik), Tüten und Textilbeutel. Das erleichtert die Handhabung der Mikrokapseln und erlaubt ein einfaches Einbringen und Entfernen der Kapseln aus dem Wasser. Es können biologisch abbaubare Behälter verwendet werden, so dass der gesamte Behälter, gegebenenfalls nach Zerkleinerung, als Düngemittel verwendet werden kann.

**[0064]** Prinzipiell eignet sich jedes phosphorhaltige Wasser zur Anwendung der Mikrokapseln. Das phosphorhaltige Wasser ist vorzugsweise ein phosphathaltiges Wasser. Das phosphorhaltige Wasser kann jedes natürliche Gewässer sein, z.B. ein See, ein Teich, ein Meer oder ein Fluss. Das phosphorhaltige Wasser kann auch ein Abwasser oder ein Klärschlamm sein, z.B. in einer Kläranlage (inklusive

Effluent und teilbehandeltes Abwasser). Außerdem kann das phosphorhaltige Wasser ein flüssiger oder verflüssigter Abfall aus Tierhaltung, Landwirtschaft und Lebensmittelproduktion sein (inklusive Abfällen, die biologisch behandelt/fermentiert bzw. teilbehandelt wurden). Folglich kann das phosphorhaltige Wasser, vorzugsweise das phosphathaltige Wasser, ein natürliches Gewässer, ein Abwasser, ein Klärschlamm oder ein flüssiger oder verflüssigter Abfall sein.

**[0065]** Anschließend umfasst das Verfahren den Schritt: Bilden von Ammoniummagnesiumphosphat innerhalb der Mikrokapseln durch die Ammoniummagnesiumphosphat-bildenden Bakterien. Dieser Schritt kann prinzipiell über einen Zeitraum von einigen Tagen bis zu einigen Monaten oder länger durchgeführt werden. Typischerweise kann der Schritt über eine bis vier Wochen durchgeführt werden.

**[0066]** In diesem Schritt diffundiert im Wasser gelöster Phosphor und/oder Phosphat durch die Hüllkomponente der Mikrokapseln zur Aktivkomponente, die die Bakterien umfasst. Die Bakterien nehmen den gelösten Phosphor und/oder Phosphat auf und wandeln es unter Aufnahme von Magnesiumionen der Magnesiumquelle zu einem Ammoniummagnesiumphosphat um, vorzugsweise zu Struvit. Das gebildete Produkt kann die Kapselwand nicht ohne weiteres durchdringen. Das Ammoniummagnesiumphosphat, vorzugsweise Struvit, wird so innerhalb der Mikrokapseln angereicht.

**[0067]** Sofern die Mikrokapsel nicht bereits mit Wasser gesättigt ist, kann die Mikrokapsel in diesem Schritt Wasser aus dem phosphorhaltigen Wasser binden (z.B. in Hüll- und/oder Aktivkomponente).

**[0068]** Anschließend umfasst das erfindungsgemäße Verfahren den Schritt: Entfernen der Mikrokapseln umfassend Ammoniummagnesiumphosphat, vorzugsweise Struvit, aus dem Wasser. Die erhaltenen Mikrokapseln sind für die Verwendung als Düngemittel geeignet.

**[0069]** Wenn die Mikrokapseln zuvor in einem Behälter eingeschlossen, können die Mikrokapseln entweder aus dem Behälter entfernt werden oder, wie oben beschrieben, zusammen mit dem Behälter zerkleinert werden. Die Mikrokapseln können auch in einem zusätzlichen Schritt getrocknet werden.

**[0070]** Das Düngemittel, das nach dem hier beschriebenen Verfahren erhältlich ist oder erhalten wird, umfasst ein Ammoniummagnesiumphosphat, vorzugsweise Struvit. Außerdem kann das Düngemittel Mikrokapseln umfassen oder Abbauprodukte davon. Das Düngemittel kann zum Beispiel Ammoniummagnesiumphosphat (z.B. Struvit), Mikrokapseln umfassend eine Hüllkomponente umfassend

ein Polymer, Ammoniummagnesiumphosphat-bildende Bakterien (vital oder tot), und gegebenenfalls eine Magnesiumquelle, umfassen.

**[0071]** Das Düngemittel hat mehrere Vorteile. Zum einen kann es aufgrund der Verkapselung und/oder der Löslichkeit des Phosphatsalzes über einen längeren Zeitraum kontrolliert Phosphat an einen Boden abgeben. Es kann also als ein sog. controlled release fertiliser (CRF) wirken. Die generellen Vorteile von CRF für die Phosphatdüngung sind bekannt. Durch eine kontrollierte Abgabe von Phosphor oder Phosphat wird die Aufnahme der Nährstoffe durch den Boden optimiert und ihre Ausbreitung in der Umwelt, insbesondere im Grundwasser, stark eingeschränkt. Zum anderen kann es bei Trockenheit gegebenenfalls gebundenes Wasser an den Boden abgeben oder bei Nässe Wasser aus der Umgebung binden, und so als Wasserspeicher wirken.

**[0072]** Ferner wird hierin ein Verfahren zur Entfernung von Phosphor aus einem phosphorhaltigen Wasser beschrieben. Das Verfahren umfasst die Schritte:

In Kontakt bringen der hierin beschriebenen Mikrokapseln mit einem phosphorhaltigen Wasser,

Bilden von Ammoniummagnesiumphosphat innerhalb der Mikrokapseln durch die Ammoniummagnesiumphosphat-bildenden Bakterien,

Entfernen der Mikrokapseln umfassend Ammoniummagnesiumphosphat aus dem Wasser.

**[0073]** Beim In-Kontakt-bringen der Mikrokapseln mit dem phosphorhaltigen Wasser hat das Wasser vorzugsweise einen Phosphor- und/oder Phosphatgehalt X, und beim Entfernen der Mikrokapseln aus dem Wasser hat das Wasser vorzugsweise einen Phosphor- und/oder Phosphatgehalt Y, wobei  $X > Y$  ist.

**[0074]** Folglich betrifft die vorliegende Offenbarung ebenfalls die Verwendung der Mikrokapseln zur Entfernung von Phosphor aus einem phosphorhaltigen Wasser.

**[0075]** Im Folgenden wird die Erfindung anhand von beispielhaften Ausführungsformen weiter beschrieben:

#### Beispielhafte Ausführungsformen

##### Ausführungsform 1:

**[0076]** 10 ml einer wässrigen Suspension mit vitalen *Bacillus pumilus* Bakterien wird in 100 ml einer 2% Natrium Alginate-Lösung mittels eines Magnetrührers dispergiert. Anschließend wird 0,2 g MgO-Pulver

dazu gegeben und ebenfalls dispergiert. Die erhaltene Suspension wird zu 1 L einer 2 Gew.-% Lösung von Calciumchlorid mittels einer Schlauchpumpe und Spritzenkanüle getropft. Die erhaltenen Kapseln (Matrixverkapselung, Durchmesser 1-5 mm) werden gegebenenfalls nachvernetzt, zum Beispiel, durch besprühen mit einem Isocyanatvernetzer. Die erhaltenen Kapseln werden anschließend in einem Textilbeutel verpackt. Der Beutel wird über 2 Wochen in einen Teich gelegt. Nach 2 Wochen werden die Kapseln aus dem Beutel herausgenommen und als Dünger verwendet. Die Kapseln agieren als Wasserspeicher im Boden und setzen langsam pflanzenverfügbaren Phosphor frei. Der Textilbeutel kann wiederverwendet werden.

##### Ausführungsform 2:

**[0077]** 10 ml einer wässrigen Suspension an vitalen *Brevibacterium antiquum* Bakterien wird in 100 ml einer 1% Natrium Carrageen-Lösung bei 50 °C mittels Magnetrührer dispergiert, 2 g MgO-Pulver wird dazu gegeben und ebenfalls dispergiert. Die erhaltene Suspension wird in 1 L einer 2 Gew.-% Lösung von Kaliumchlorid-Lösung mittels einer Schlauchpumpe und Pipettenspitze getropft. Die erhaltenen Kapseln (Matrixverkapselung, Durchmesser 3-10 mm) werden in einen verschließbaren Metallgitterkorb (2 mm Masche) gelegt. Der Metallgitterkorb wird am Abfluss von einer Wasserkläranlage für 2 Wochen installiert. Nach 2 Wochen werden die Kapseln entnommen und als Dünger verwendet. Die Kapseln agieren als Wasserspeicher im Boden und setzen langsam pflanzenverfügbaren Phosphor frei. Der Metallgitterkorb kann wiederverwendet werden.

##### Ausführungsform 3:

**[0078]** 10 ml einer wässrigen Suspension von vitalen *S. oneidensis* wird in 100 ml einer 1 % Chitosan-Lösung bei pH 5 mittels eines Magnetrührers dispergiert. 2 g MgO-Pulver wird hinzugegeben und ebenfalls dispergiert. Die erhaltene Suspension wird in 200 ml einer 2 Gew.-% Natriumphosphat-Lösung mittels Propellerrührer dispergiert und für 2 Stunden gerührt. Die erhaltene Suspension (Matrixverkapselung) wird in eine Papiertüte gegossen. Die Tüte wird für 2 Stunden zum Abtropfen von überschüssiger Flüssigkeit auf ein Metallgitter gelegt. Eine oder mehrere Tüten werden in einen Metallgitterkorb (5 mm Masche) gelegt und in einem Fluss unter Wasser für 3 Wochen gelagert. Nach 3 Wochen werden die Tüten herausgenommen, zerschnitten oder geschreddert und als Dünger verwendet. Die Kapseln agieren als Wasserspeicher im Boden und setzen langsam pflanzenverfügbaren Phosphor frei. Der Metallgitterkorb kann wiederverwendet werden.

## Ausführungsform 4:

**[0079]** 10 ml einer wässrigen Suspension von vitalen *Bacillus pumilus* wird in 100 ml einer 2% Natrium Cellulosesulfat-Lösung mittels Magnetrührer dispergiert. 2 g MgO-Pulver wird hinzugegeben und dispergiert. Die erhaltene Suspension wird in 1 L einer 2 Gew.-% Chitosan-Lösung (pH 5) mittels einer Schlauchpumpe und Spritzenkanüle getropft. Die erhaltenen Kapseln (Kern-Schale-Verkapselung, Durchmesser 1-2 mm) werden in einen Plastikgitterbeutel (1 mm Masche) gelegt. Der Beutel wird über für 2 Wochen in einen Abfallfermenter gelegt. Nach 2 Wochen wird die Tüte entfernt, die Partikeln werden herausgenommen und als Dünger verwendet. Die Kapseln agieren als Wasserspeicher im Boden und setzen langsam pflanzenverfügbaren Phosphor frei. Der Plastikgitterbeutel kann wiederverwendet werden.

## Ausführungsform 5:

**[0080]** 10 ml einer wässrigen Suspension von vitalen *Bacillus pumilus* wird in 100 ml einer 2% Cellulosesulfat (DS 1,5)-Lösung mittels Magnetrührer dispergiert. 2 g MgO-Pulver wird dazu gegeben und dispergiert. Die erhaltene Suspension wird in 1 L einer 1 Gew.-% Lösung von Polydiallyldimethylammoniumchlorid (polyDADMAC) mittels einer Schlauchpumpe und Spritzenkanüle getropft. Die erhaltenen Kapseln (Kern-Schale-Verkapselung, Durchmesser 1-5 mm) werden in einen Textilbeutel gelegt. Der Beutel wird über eine Woche in einen Fluss gelegt. Nach einer Woche werden die Kapseln entnommen und als Dünger verwendet. Die Kapseln agieren als Wasserspeicher im Boden und setzen langsam pflanzenverfügbaren Phosphor frei. Der Textilbeutel kann wiederverwendet werden.

## Ausführungsform 6:

**[0081]** 10 ml einer wässrigen Suspension von vitalen *Brevibacterium antiquum* wird in 50 ml einer 1% Natrium Carrageen-Lösung bei 50 °C mittels Magnetrührer dispergiert. 2 g MgO-Pulver wird zugefügt und dispergiert. Die erhaltene Suspension wird in 1 L einer 2 Gew.-% Kaliumchlorid-Lösung mittels einer Schlauchpumpe und Pipettenspitze getropft. Die erhaltenen Kapseln (Matrixverkapselung, Durchmesser 3-10 mm) werden in einen verschließbaren Metallgitterkorb (2 mm Masche) gelegt. Der Metallgitterkorb wird für 2 Wochen am Abfluss einer Wasserkläranlage installiert. Nach 2 Wochen werden die Kapseln entnommen und als Dünger verwendet. Die Kapseln agieren als Wasserspeicher im Boden und setzen langsam pflanzenverfügbaren Phosphor frei. Der Metallgitterkorb kann wiederverwendet werden.

## Ausführungsform 7:

**[0082]** 10 ml einer wässrigen Suspension von vitalen *Bacillus pumilus* wird in 100 ml einer 2% Soya-protein-Lösung/Suspension mittels Magnetrührer dispergiert. 2 g MgO-Pulver wird zugefügt und dispergiert. Die erhaltene Suspension wird in 300 ml einer 1 Gew.-% von Hexamethyldiisocyanat-Lösung in Sonnenblumenöl: Span 80 (9,9:0,1 gew, %) mittels Rotor-Stator-Homogenisator (Rührgeschwindigkeit: 3000 UpM) dispergiert. Die Suspension wird bei 40°C für eine Stunde mittels Propellerrührer bei 300 UpM gerührt. Die erhaltene Suspension (Kern-Schale-Verkapselung) wird filtriert und der Filterkuchen wird in eine Papiertüte gelegt und die Tüte für 24 Stunden unter Wasser gelagert. Die Tüte wird zum Abtropfen von überschüssiger Flüssigkeit für 10 Stunden auf ein Metallgitter gelegt. Eine oder mehrere Tüten werden in einen Metallgitterkorb (5 mm Masche) gelegt und für 3 Wochen in einem Fluss unter Wasser gelagert. Nach 3 Wochen werden die Tüten herausgenommen, zerschnitten oder geschreddert, getrocknet und anschließend als Dünger verwendet. Die erhaltenen Kapseln setzen langsam pflanzenverfügbaren Phosphor frei. Das Sonnenblumenöl und Metallgitterkorb können wiederverwendet werden.

## Patentansprüche

1. Ein Verfahren zur Herstellung eines phosphorhaltigen Düngemittels, wobei das Verfahren die Schritte umfasst:

In Kontakt bringen von Mikrokapseln mit einem phosphorhaltigen Wasser,  
Bilden von Ammoniummagnesiumphosphat innerhalb der Mikrokapseln durch Ammoniummagnesiumphosphat-bildende Bakterien,  
Entfernen der Mikrokapseln umfassend Ammoniummagnesiumphosphat aus dem Wasser,  
wobei die Mikrokapseln umfassen:

eine Hüllkomponente umfassend einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe, bestehend aus Polymeren, Lipiden und Wachsen, und  
eine Aktivkomponente umfassend Ammoniummagnesiumphosphat-bildende Bakterien und eine Magnesiumquelle,  
wobei die Aktivkomponente in der Hüllkomponente verkapselt ist.

2. Das Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der oder die Stoffe der Hüllkomponente eine Polymer-, Lipid- und/oder Wachsmatrix, bevorzugt Polymermatrix, bilden, in der die Aktivkomponente verkapselt ist (Matrixverkapselung), und/oder wobei der oder die Stoffe der Hüllkomponente eine Polymer-, Lipid- und/oder Wachsschale, bevorzugt Polymer-schale, bilden, die einen Kern umschließt, und wobei die Aktivkomponente im Kern verkapselt ist (Kern-Schale-Verkapselung).

3. Das Verfahren gemäß dem Anspruch 1 oder 2, wobei die Hüllkomponente ein oder mehrere Polymere umfasst aus der Gruppe, bestehend aus Stärke, Stärkeblends, Polysacchariden, und Proteinen.

4. Das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Hüllkomponente mindestens durchlässig ist für Wasser und wasserlösliche Phosphat- und Ammoniumsalze.

5. Das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Ammoniummagnesiumphosphatbildenden Bakterien Struvit ( $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )-bildende Bakterien sind, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus *Brevibacterium antiquum*, *Enterobacter* spp., *Bacillus pumilus*, *Myxococcus xanthus*, *Proteus mirabilis*, *Idiomarina loihiensis*, *Shewanella oneidensis*, *Halobacterium salinarum* und Mischungen davon.

6. Das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Magnesiumquelle ein anorganisches Magnesiumsalz ist, welches eine Löslichkeit von unter 10 g/L(Wasser) bei 20°C aufweist.

7. Das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Magnesiumquelle ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Magnesiumsulfat und-sulfit, Magnesiumnitrat und -nitrit, Magnesiumphosphat, Magnesiumoxide, Magnesiumhalogenide, Magnesiumcarbonat, Magnesiumhydroxid, magnesiumhaltige Mineralien, und Mischungen davon.

Es folgen keine Zeichnungen