



Entwicklung agronomischer und ökologischer Anforderungen an die Mindestqualität von Mineralischen Recyclingdüngern (MinRec)

Weggler K., Richner W., Reiser R., Bucheli T., Bürge D. und Mayer J.



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Departement für
Wirtschaft, Bildung und Forschung WBF
Agroscope

Impressum

Herausgeber: Agroscope
Reckenholzstrasse 191
8046 Zürich
www.agroscope.ch

Auskünfte: Jochen Mayer, Walter Richner

Titelbild: Karin Weggler

Copyright: © Agroscope 2017

Inhalt

1	Zusammenfassung	5
2	Einleitung.....	7
3	MinRec-Dünger: Allgemeines und Probenauswahl	9
3.1	Probenauswahl und Beschaffung	9
3.2	Herstellerangaben und Literatur	11
4	Material und Methoden	14
4.1	Anorganische Analytik.....	14
4.2	Organische Analytik	16
5	Resultate.....	18
5.1	Anorganische Analysen.....	18
5.1.1	Phosphor	18
5.1.2	Schwermetalle	19
5.2	Organische Schadstoffe.....	22
5.2.1	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	22
5.2.2	Polychlorierte Biphenyle (PCB)	23
5.2.3	Polychlorierte Dibenzo[p]dioxine und -furane (PCDD/F).....	24
6	Ableitung von Grenzwerten für MinRec-Dünger	26
6.1	Anorganische Schadstoffe: Konzept 1 „Eintrag = Austrag“	26
6.1.1	Bilanzgrösse: Austrag durch das Erntegut	27
6.1.2	Bilanzgrösse: Austrag durch das Sickerwasser	29
6.1.3	Bilanzgrösse: Eintrag durch atmosphärische Deposition	30
6.1.4	Bilanzgrösse: Eintrag durch Stickstoff- und Kaliumdünger	30
6.1.5	Bilanzgrösse: durchschnittliche Phosphordüngerapplikation	32
6.1.6	Bilanzierung: Resultierende Frachten und Grenzrelationen.....	32
6.2	Anorganische Schadstoffe: Konzept 2 „Reduzierte Akkumulation“	34
6.3	Organische Schadstoffe: Konzept 3 „Gleiches zu Gleichem“	39
6.3.1	Bilanzierung: Resultierende Frachten.....	40
6.4	Diskussion.....	44
6.4.1	Anorganische Schadstoffe	44
6.4.2	Organische Schadstoffe	47
7	Agromische Anforderungen an MinRec-Dünger	49
7.1	Einleitung	49
7.2	Material und Methoden	49
7.3	Resultate.....	49
7.4	Diskussion.....	53
8	Literaturverzeichnis	57
9	Tabellenverzeichnis	60
10	Abbildungsverzeichnis	63
11	Appendix	64

11.1	Literatur-und Herstellerangaben zu MinRec-Düngern	64
11.1.1	Quellen der Literatur- oder Herstellerangaben	64
11.1.2	Schwermetall- und Phosphorkonzentrationen	65
11.2	Resultate: Analysen anorganischer Schadstoffe	66
11.2.1	Analysierte Proben von MinRec-Verfahren.....	66
11.2.2	Phosphor- und Schwermetallkonzentrationen	67
11.2.3	Relationen Schwermetalle zu Phosphor.....	70
11.2.4	Konzentrationen an Makro- und Mikronährstoffen sowie Natrium.....	71
11.3	Konzentrationen von Phosphor, Chrom, Chrom(VI), Relation Chrom(VI) zu Phosphor und pH-Wert	72
11.4	Resultate: Analysen organischer Schadstoffe	73
11.4.1	Konzentrationen der 16 EPA-PAK-Verbindungen	73
11.5	Pflanzenversuche: P-Verfügbarkeit in MinRec-Düngern (Literatur)	74
11.6	Schwermetalle in NK-Düngern	75

1 Zusammenfassung

Das Rezyklieren von substanziellen Mengen an Phosphor in Klärschlamm ist wegen der Endlichkeit dieser Ressource und zur Verringerung von Importen sinnvoll. Seit dem 1. Januar 2016 besteht gemäss der Verordnung über die Vermeidung und die Entsorgung von Abfällen (Abfallverordnung, VVEA; SR 814.600) eine Rezyklierungspflicht für Phosphor aus Klärschlamm in der Schweiz, die innert 10 Jahren umgesetzt werden muss. Neue Technologien zur P-Rückgewinnung und Schadstoffabreicherung in Klärschlämmen sind in der Entwicklung. Die momentan gültigen Schadstoffgrenzwerte für organische Recyclingprodukte gemäss Verordnung zur Reduktion von Risiken beim Umgang mit bestimmten besonders gefährlichen Stoffen, Zubereitungen und Gegenständen (Chemikalien-Risikoreduktions-Verordnung, ChemRRV; SR 814.81) werden diesen neuen, mineralstoffreichen Produkten nicht mehr gerecht, da sie in der Gesetzgebung eine Zwischenstufe zwischen Recyclingdüngern und Mineraldüngern darstellen. Mit der vorliegenden Arbeit sollte ein Überblick über die Schadstoffkonzentrationen in diesen neuartigen P-Düngern gewonnen und gleichzeitig eine Basis für eine adäquate Schadstoffreglementierung dieser neuen Produkte vorgeschlagen werden. Eine Prämisse dabei war, dass die neue Regelung eine nachhaltige Anwendung der mineralischen Recyclingdünger (MinRec-Dünger) sichern soll.

Technologien zur MinRec-Produktion sind vielschichtig. Sie lassen sich in drei Kategorien einteilen: Fällungsprodukte aus Abwasser oder Faulschlamm, nasschemisch gewonnene Produkte nach Zugabe von Säure und Produkte, die nach starker Hitzeeinwirkung entstanden sind, wie z. B. Pyrolyse- oder thermochemisch behandelte Klärschlamm- oder Ascheprodukte.

Eine Auswahl an MinRec-Düngern wurde auf deren Gehalte an Phosphor, anorganischen (Cd, Ni, Hg, Cr, Cr[VI], Zn, Cu, Pb) sowie organischen Schadstoffen (PAK, PCB, PCDD/F) analysiert. Da einige dieser neuen Verfahren momentan von der Versuchs- in die Pilotphase übergehen, standen nicht von allen Verfahren Proben zur Verfügung, so dass wir die Datengrundlage mithilfe von Literatur- und Herstellerangaben erweiterten.

Der Grundsatz war, dass die Anwendung von MinRec-Düngern zu keinen Schadstoffanreicherungen im Ökosystem Boden führen darf. Deshalb wurde eine bilanzbasierte Frachtenregelung nach dem Prinzip „*Eintrag = Austrag*“ verfolgt. Um diesen Ansatz umzusetzen wurden Schwermetallausträge über Erntegut und Sickerwasser quantifiziert und dem Eintrag durch atmosphärische Deposition und durch N- und K-Mineraldünger gegenübergestellt. Aus der Differenz wurde die maximale Grenzfracht an Schadstoffen (Menge/ha und Jahr) berechnet, die mit MinRec-Düngern eingetragen werden darf. Diese erlaubten Schadstoffgrenzfrachten wurden in Relation zu Phosphor, als sogenannte Grenzrelation, in Menge Schadstoff pro kg Phosphor ausgedrückt. Eine mittlere Phosphordüngung von 34 kg P/ha zu Ackerkulturen in der Schweiz liegt den Berechnungen zugrunde. Eine Reglementierung auf der Basis der Grenzrelationen zu Phosphor garantiert die Einhaltung einer konstanten Schadstoffgrenzfracht bei variierenden Phosphorkonzentrationen der MinRec-Dünger und ist sehr viel spezifischer als eine Reglementierung auf Basis einer Schadstoffkonzentration bezogen auf die gesamte Trockensubstanz.

Die Bilanzrechnungen ergaben, dass für die Schwermetalle Cd, Hg und As ausgeglichene Schwermetallbilanzen bei Einsatz von MinRec-Düngern auf Basis der derzeitigen Schadstoffkonzentrationen möglich sind.

Für einige Schwermetalle war eine ausgeglichene Bilanz „*Eintrag = Austrag*“ nicht möglich. Allerdings wären geringe Akkumulationen einiger Schwermetalle relativ wenig umweltbelastend, wenn akkumulierte Konzentrationen unter den ökotoxikologisch erarbeiteten Grenzwerten der Verordnung über Belastungen des Bodens (VBBo; SR 814.12) bleiben. Aus diesem Grund wurden Akkumulationszeiten für unterschiedliche Szenarien berechnet, um die Höhe einer potenziellen

Bodenbelastung abschätzen zu können. Aus diesen Szenarien können nun erweiterte Grenzrelationen für die Schwermetalle Ni, Cr, Pb, Cu und Zn entnommen werden, die eine nur moderate Zunahme der Schwermetallkonzentrationen in Böden erwarten lassen.

Für organische Schadstoffe ist der Entzug durch Kulturpflanzen sehr gering, so dass über Ernteprodukte praktisch kein Austrag stattfindet. Eintrags-Austrags-Bilanzen, wie bei den Schwermetallen verwendet, können deshalb nicht zur Ableitung von Grenzwerten für organische Schadstoffe angewendet werden. Die gemessenen Schadstoffkonzentrationen waren sehr gering, i. d. R. unter den Richtwerten der VBBo. Deshalb wurde das Prinzip „*Gleiches zu Gleichem*“ zur Ableitung von Grenzrelationen bei den organischen Schadstoffen angewandt. Dieses Prinzip basiert darauf, dass die maximalen Konzentrationen organischer Schadstoffe in MinRec-Düngern die entsprechenden VBBo-Richtwerte für Böden nicht übersteigen dürfen. Diese Regelung gewährt, dass auch nach langjähriger Düngieranwendung die Schadstoffkonzentration im Boden niemals den VBBo-Richtwert überschreitet, sich allenfalls diesem annähert. Die atmosphärische Deposition, die darüber hinaus auftritt, bedingt eine minimale Schadstoffakkumulation. Diese Akkumulation wurde quantifiziert und als gering eingeschätzt. Dem gegenüber steht auch bei persistenten, organischen Schadstoffen eine gewisse Abbaurate im Boden, die hier nicht quantifiziert wurde.

Die agronomische Qualität von MinRec-Düngern wurde mittels fünf verschiedener Extraktionsmittel untersucht, die in der Analyse von mineralischen P-Düngern gebräuchlich sind. Zusätzlich wurde ein Totalaufschluss von Phosphor mit drei verschiedenen Säuren durchgeführt.

Gebräuchliche Extraktionsmethoden wurden für Rohphosphate und deren Düngerderivate entwickelt. Weitere Pflanzenversuche sind nötig, um zu testen, ob diese Methoden auch bei ganz anderen Matrices wie MinRec-Düngern eine verlässliche Prognose über deren P-Pflanzenverfügbarkeit abgeben. Extraktionsergebnisse von MinRec-Düngern wurden in einigen Studien mit der Phosphoraufnahme durch Pflanzen verglichen, um die Zuverlässigkeit dieser Methoden für MinRec-Dünger zu prüfen. Auf der Basis unserer Analysen und der oben erwähnten Literaturangaben erscheint eine Extraktion mit zwei Extraktionsmitteln, neutrales Ammoncitrat (NAC) und Zitronensäure, der beste Ansatz, um den verschiedenartigen MinRec-Düngermatrices gerecht zu werden.

2 Einleitung

Phosphor ist ein essenzieller Makronährstoff, der für das Pflanzenwachstum und den Erhalt der Bodenfruchtbarkeit unabdingbar ist. Allerdings ist Phosphor auch ein begrenzt vorkommender Rohstoff, der in der Zukunft mit erhöhtem finanziellem Aufwand (Mew 2016) und/oder aus stärker schadstoffbelasteten Lagerstätten wie beispielsweise in Marokko gewonnen werden muss. Diese Phosphatlagerstätten haben meist erhöhte Gehalte an Cadmium (Cd) (McLaughlin et al. 1996) und Uran, die über Düngieranwendung die landwirtschaftlichen Böden belasten. Aus Gründen der Nachhaltigkeit, Verringerung der Exportabhängigkeit und zur Vermeidung vermehrter Cd-Applikationen auf landwirtschaftlichen Böden bietet sich die Nutzung der bedeutenden Phosphormengen im Abwasser und Klärschlamm zur Düngung als Alternative an.

Klärschlamm enthält eine bedeutende Menge an Phosphor, deren Nutzung in den letzten Jahren durch das Klärschlammausbringungsverbot nicht möglich war. Mit dem Inkrafttreten der Verordnung über die Vermeidung und Entsorgung von Abfällen (VVEA) am 1. Januar 2016 ist erstmalig eine P-Rückgewinnung aus Abwasser, Klärschlamm, Klärschlammasche oder Asche aus Tier- und Knochenmehl mit einer Übergangsfrist von 10 Jahren vorgeschrieben (VVEA, Art. 15).

Technische Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus den oben genannten Quellen existieren oder sind in der Entwicklungsphase weit fortgeschritten. Die bestehende Gesetzgebung für Mineral- oder Recyclingdünger ist aber auf diese neuen Düngertypen nicht anwendbar oder wird diesen nicht in vollem Masse gerecht.

Die Anwendung von mineralischen Düngern wird durch die Verordnung des WBF über das Inverkehrbringen von Düngern (Düngerbuch-Verordnung, DüBV; SR 916.171.1) und Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngern (Dünger-Verordnung, DüV; SR 916.171) geregelt, während Qualitätsvorgaben in Bezug auf Schadstoffe für mineralische, organische oder Recyclingdünger über die ChemRRV geregelt werden. Die bestehenden Grenzwerte für Recyclingdünger stammen aus den 1980er Jahren und basieren auf den Eigenschaften von biogenen Abfällen, insbesondere Kompost, die einen hohen Anteil an organischer Substanz enthalten.

Die neuen Klärschlamm-Recyclingprodukte, hier als MinRec-Dünger bezeichnet, sind allerdings durch neuartige Verfahren gewonnen, die entwickelt wurden, um Phosphor zu konzentrieren und die Schadstoffgehalte zu reduzieren. Der Anteil an organischem Material ist generell gering oder nicht nachweisbar. Die neuen MinRec-Dünger weisen einen deutlich höheren Nährstoffgehalt pro Einheit Trockenmasse auf als Kompost und gleichen in ihrer Phosphorkonzentration eher den mineralischen Düngern.

Potenzielle Ausbringungsmengen dieser Dünger würden sich an der Nährstoffkonzentration, in diesem Fall Phosphor, orientieren und in geringeren Applikationsmengen ausgebracht als Kompost. Geringere Applikationsmengen bedingen allerdings auch, dass Schadstofffrachten substantiell geringer ausfallen und Reglementierungen auf Basis von hohen Applikationsmengen (z. B. bei Kompost) MinRec-Dünger unverhältnismässig benachteiligen würden. Die bestehende Gesetzgebung in der Kategorie Recyclingdünger ist mithin für die neuen P-MinRec-Dünger wenig zweckmässig geworden.

Mit der Einführung einer neuen Düngerkategorie „mineralische Recyclingdünger (MinRec)“ sollen rechtliche Rahmenbedingungen für die agronomischen Qualitäten (Nährstoffe) und ökologischen Anforderungen (Schadstoffgrenzwerte) für die Zulassung geschaffen werden. Vorab gilt der Fokus dem Recycling von Phosphor aus Klärschlamm, das auch auf Asche aus der Verbrennung von Fleisch und Knochen angewendet werden kann (Kratz et al. 2010; Möller 2015). Dieses Projekt hat

das Ziel, fachliche Grundlagen für die Definition von agronomischen und ökologischen Mindestqualitäten von MinRec-Düngern zu schaffen.

Reglementierungen von Schadstoffmengen können von verschiedenen Gesichtspunkten aus angegangen werden. Mögliche Bewertungsansätze haben sich mit der Zeit verschoben. In der jüngeren Vergangenheit war ausschlaggebend, dass die Anreicherung in Böden in den nächsten 100 Jahren (D) nicht zur Überschreitung von Bodengrenzwerten führt, um die Verwertung von Düngemitteln zu ermöglichen (Bannick et al. 2006). Nunmehr steht im Vordergrund, welche Anforderungen, vom Schutzgut Boden aus betrachtet, erfüllt werden müssen, ohne dass es zu Anreicherungen kommt (Bannick et al. 2006). Ansätze, in denen Schadstoffeintrag, -verbleib im Boden und -entzug durch Pflanzen bilanziert werden, um eine mögliche Akkumulation abschätzen zu können, rückten in den letzten Jahren vermehrt in den Fokus (Bannick et al. 2001; Bannick et al. 2006; Knappe et al. 2008). Diese neuen Ansätze sollten in einer neuen Gesetzgebung berücksichtigt werden, auch wenn sie in bislang geltenden Reglementierungen noch nicht implementiert sind.

Der folgende Bericht gliedert sich in vier Teile: a) Auswahl und chemische Analysen von MinRec-Düngern, b) Schadstoffgehalte von MinRec-Düngern, c) Vorschläge für eine angepasste Gesetzgebung für MinRec-Dünger und d) Agronomische Qualitäten.

3 MinRec-Dünger: Allgemeines und Probenauswahl

3.1 Probenauswahl und Beschaffung

Phosphor aus Klärschlamm kann an mehreren Punkten des Abwasserprozesses gewonnen werden. Wie und wann in diesem Prozess der Phosphor rezykliert wird, sagt schon einiges über dessen Qualität aus. Die Schadstoffbelastung von MinRec-Produkten hängt neben dem Prozess auch stark von der Schadstoffbelastung des Ausgangsproduktes ab, wofür allerdings meist die Informationen fehlen.

In unserem Bericht unterscheiden wir zwischen folgenden drei MinRec-Verfahrenskategorien:

- 1) Fällung aus Abwasser oder Klärschlamm
- 2) Nasschemischer Aufschluss von meist Klärschlammasche
- 3) Thermochemischer Aufschluss von Klärschlamm (z. B. auch nach Pyrolyse) oder von Klärschlammasche.

Wenn genügend Proben oder Angaben vorhanden waren, berücksichtigten wir Pyrolyse- und thermochemische Verfahren separat. Es gibt eine Vielzahl von MinRec-Typen, die sich nicht immer eindeutig einer dieser Gruppen zuordnen lassen. Allerdings hilft eine Gruppierung bei der Übersichtlichkeit, wobei die Grenzen fließend sein können und die Kategorien als Arbeitshilfsmittel verstanden werden sollten.

Nachfolgend eine kurze Beschreibung der drei MinRec-Kategorien, die nicht umfassend ist, sondern nur wichtige Gemeinsamkeiten innerhalb der Gruppen hervorheben soll. Weiterführende Informationen über MinRec-Herstellungsverfahren, -Eigenschaften und weitere Aspekte sind in einer umfassenden Publikationen vom Bundesamt für Umwelt (BAFU) zusammengestellt worden (Hermann 2009). Details zu einzelnen Verfahren oder Analysen finden sich unter anderem in folgenden Publikationen: Adam (2009), Hermann (2009), Adam et al. (2015), Möller (2015 und 2016) sowie Wollmann und Möller (2015).

1) Fällung aus Abwasser oder Klärschlamm

1a) Fällungs- und Kristallisationsverfahren

Unter dieser Kategorie sind Fällungsprodukte aus Abwasser oder Klärschlamm zusammengefasst. Diese Fällungsprodukte entstehen nach der Zugabe von Fällungsmitteln, wobei meist Mg angewandt wird. In diese Gruppe gehören die sogenannten Struvite, die in vielen technischen Variationen und Handelsnamen schon grosstechnisch hergestellt werden (P-Rex 2017). Zu den ältesten Vertretern dieser Art gehört die „Berliner Pflanze“. Diese Produktionsart wird schon in mehreren Ländern in Grossanlagen betrieben. Sie hat den Vorteil, dass sie kosteneffizient angewandt werden kann und den Nachteil, dass sie in der Regel nur einen niedrigen Prozentsatz des Phosphors fällt (<20 %) und rezykliert.

1b) Aufschlussverfahren des Abwassers oder Klärschlammes

In diese Kategorie fallen u. a. das Stuttgarter Verfahren und das Seaborne/Gifhorn-Verfahren die mithilfe eines Säureaufschlusses des Klärschlammes den Phosphor rückgewinnen. Weiterhin gehört zu dieser Kategorie das Budenheim-Verfahren, das im Vergleich zu den vorherigen Methoden deutlich geringere Mengen an Chemikalien und keine Mineralsäuren benötigt und stattdessen unter erhöhtem Druck und Zugabe von CO₂ den Phosphor aus Klärschlamm rezykliert. Die P-Rückgewinnungsrate dieser Verfahren ist meist höher als bei Struviten und sie sind mit einer P-Elimination mittels Eisensalzfällung kompatibel, was in vielen Klärwerken durchgeführt wird. Verfahren, die mit einer Fe/Al-Phosphatfällung kompatibel sind, liefern

Produkte mit erhöhten Konzentrationen an Fe und Al, was die P-Verfügbarkeit des Produktes beeinträchtigen kann:

1a) 1b) Für diese Kategorien sind zusätzlich hygienische Anforderungen (E. coli, Enterobakterien) zu beachten, was bei Klärschlamm-Ascheprodukten nicht notwendig wäre.

2) Nasschemischer Aufschluss von Aschen

Durch das Verbot der landwirtschaftlichen Nutzung von Klärschlamm in der Schweiz wird Klärschlamm in vielen Regionen der Schweiz wie z. B. in Zürich, Basel, Genf und Bern mittlerweile verbrannt und es fällt Klärschlammasche an. Der Phosphor in der Asche kann durch einen Säureaufschluss rückgewonnen, von Schwermetallen teilweise gesäubert und konzentriert werden. Die Phosphorrückgewinnungsrate ist relativ hoch. Die Zugabe von Säuren könnte die P-Verfügbarkeit für Pflanzen positiv beeinflussen. Diese Verfahren sind ebenfalls mit einer Fe/Al-Phosphat-Fällung kompatibel.

3) Thermochemischer Aufschluss

In diese Kategorie gehören Klärschlammprodukte, die unter Hitzeeinwirkung oder Verbrennung entstehen. Diese Kategorie enthält unter anderem thermochemische Verfahren, die mithilfe von Additiven und Hitze, Verbrennung oder Pyrolyse, den Schwermetallgehalt abreichern. Als Eingangsprodukt ist Klärschlamm oder Klärschlammasche möglich. Das Pyrolyse-Verfahren arbeitet bei gemässigter Hitze (200-900 °C) unter Luftabschluss und kann eigenständig oder mit einer Nachverbrennung bei Temperaturen von >1'000 °C durchgeführt werden. Der thermochemische Aufschluss hat den Vorteil, dass er gewisse, wenn auch nicht alle Schwermetalle, abreichert (Herzel et al. 2016). Starke Hitzeeinwirkungen oder Verbrennung könnten potenziell die P-Verfügbarkeit negativ beeinflussen. Diese Verfahren sind mit einer Fe/Al-Phosphatfällung kompatibel.

In diese Kategorie gehören auch Klärschlammaschen aus der Monoverbrennung, denn sie enthalten Phosphor in konzentrierterer Form, obwohl keine technische Schwermetallabreicherung stattfand. Asche aus schwermetallarmem Klärschlamm wäre ein Produkt, das für den Düngermarkt in Frage kommen könnte.

In einigen Abbildungen wurde diese Kategorie aufgeteilt in **drei Subkategorien**:

3a) Pyrolyse-Produkte

3b) Thermochemische Produkte

3c) Aschen

Pyrolyse läuft bei geringeren Temperaturen und unter Luftabschluss ab, während thermochemische Prozesse mit Sauerstoff und in der Regel höheren Temperaturen ablaufen. Je nach Höhe der Temperatur kann die P-Verfügbarkeit beeinflusst werden (Schick 2010) oder können sich gewisse organische Substanzen bilden oder im Gegenzug zerstört werden. Eine Differenzierung erschien daher sinnvoll. Allerdings werden in der Praxis diese beiden Verfahrensschritte auch kombiniert angewendet. Entsprechend gibt es auch ein gutes Argument, vor allem bei geringer Probenanzahl, diese beiden Verfahren in einer Kategorie darzustellen.

Die Schadstoffgehalte von Aschen stecken den Rahmen ab, an dem ein MinRec-Abreicherungsprozess ansetzen würde. Aschen sind meist Ausgangsprodukte für einen MinRec-Prozess und nur in wenigen Fällen direkt als Düngeprodukt eingeplant; darum wurden sie in Grafiken einzeln aufgeführt.

3.2 Herstellerangaben und Literatur

Geplant war, eine repräsentative Auswahl an MinRec-Verfahren und Proben vergleichend auf Nähr- und Schadstoffe zu untersuchen. Im Verlauf des Projektes war jedoch eine Reihe von Proben nicht erhältlich, da die Verfahren noch in Entwicklung sind und die Produkte nur sporadisch in Versuchsanlagen produziert werden oder weil Verfahren im Übergang zwischen Versuchs- und Pilotphase sind und die Pilotanlagen im Projektverlauf noch nicht fertiggestellt waren (Budenheim, Mephrec).

Um trotz dieser technischen Einschränkungen über eine repräsentative Datensammlung von MinRec-Düngern verfügen zu können, haben wir über die eigenen Untersuchungen hinaus Literatur- und Herstellerangaben zusammengestellt.

Mischdünger aus Klärschlamm und Phosphaterzen (z. B. EcoPhos) wurden von der Beurteilung ausgeschlossen, weil die Herkunft von Schadstoffen in einem Mischprodukt nicht eindeutig dem Klärschlamm oder der mineralischen Komponente zugeordnet werden kann.

Die mittleren Schwermetallgehalte und die Phosphorkonzentrationen, wie sie sich in der Literatur oder nach Herstellerangaben darstellen, sind in Abbildung 1 dargestellt. Zur Orientierung wurden die momentan geltenden ChemRRV-Grenzwerte für organische Recyclingdünger in die Abbildungen integriert. Informationsquellen und kurze Beschreibungen zu den MinRec-Düngern sind im Appendix, Tabelle 37, und Schwermetall-Einzelwerte im Appendix, Tabelle 38, aufgeführt.

Im Allgemeinen haben die MinRec-Dünger der der Kategorien „Struvit“ und „F.Wasser“ geringere Schwermetallkonzentrationen als die thermochemischen, nasschemischen und Pyrolyseprodukte. Die Ausnahmen sind Cd und Hg. Die Cd- und Hg-Konzentrationen waren in den meisten MinRec-Kategorien ausser den nasschemisch gewonnenen Produkten eher gering. Die Uran-Konzentrationen sind angegeben, soweit Werte zur Verfügung standen. Sie liegen generell unter den Grenzwerten der ChemRRV und sind im Vergleich zu konventionellen Phosphordüngern als gering einzustufen. Die Phosphorkonzentrationen bewegen sich in einer Bandbreite zwischen 10 und 40 % P_2O_5 , mit dem Grossteil der Werte zwischen 12 und 25 % P_2O_5 . Angaben zu weiteren Inhaltsstoffen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

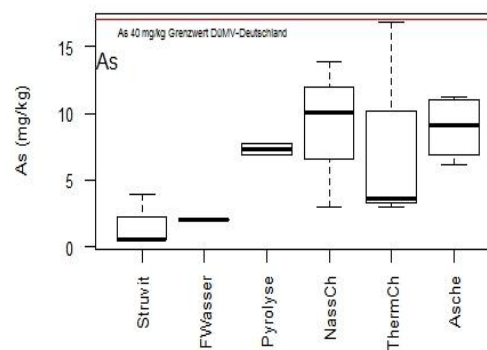
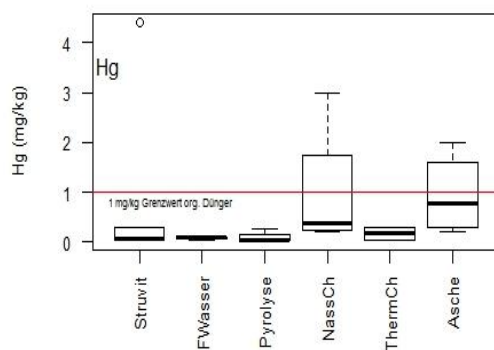
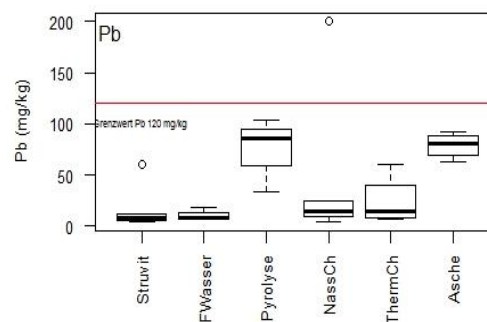
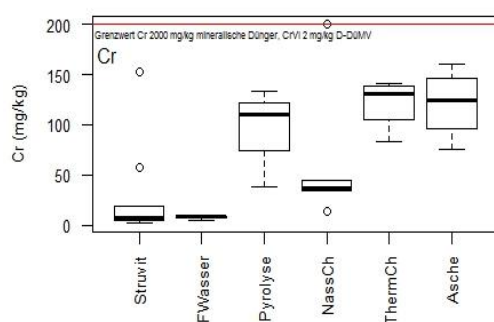
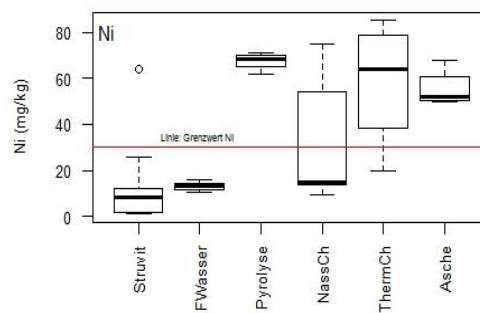
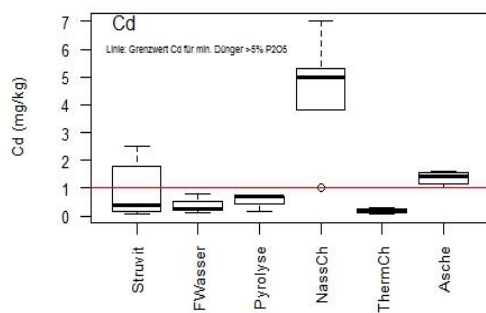
Tabelle 1: Gehalte an organischer Substanz, Makronährstoffen, Eisen und Aluminium in fünf MinRec-Kategorien (Literatur- und Herstellerangaben)

MinRec-Typ	Org. Subst. ¹	N	P	K	Mg	Fe	Al
	%	(g/kg)					
Struvit	9	47 (5) ²	101 (10)	0.8 (7)	77 (7)	9.8 (2)	17 (2)
F. Wasser	16.7	16 (2)	113 (5)	0.91 (3)	53 (3)	86 (1)	
Pyrolyse	5.6	1 (1)	54 (3)	8.8 (3)	10 (3)	125 (2)	43 (1)
NassChem			141 (4)	3 (4)	8 (4)	25 (3)	67 (3)
ThermoChem			77 (3)	9 (2)	22 (2)	51 (2)	46 (2)
Asche	n. a. ³	n. a.	97 (4)	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.

¹ Einzelwerte

² Angaben in Klammern: Anzahl Messwerte (n)

³ Keine Angaben verfügbar



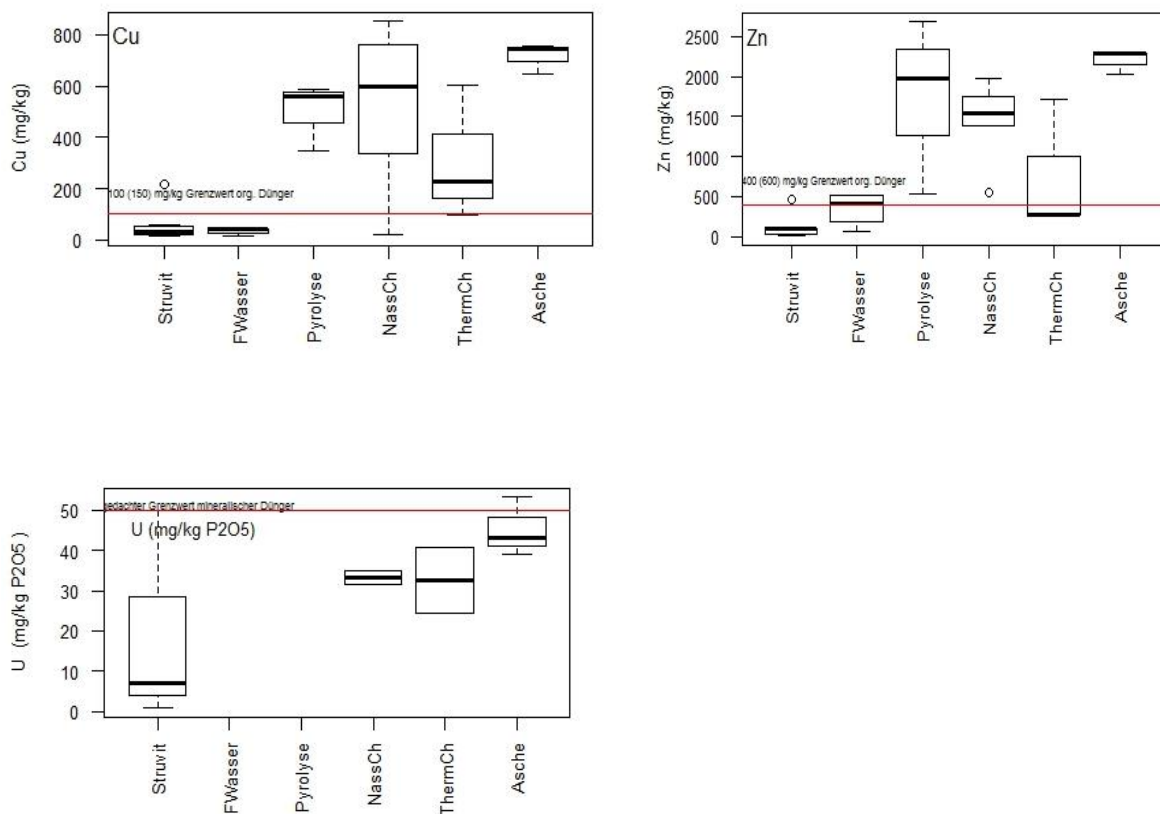


Abbildung 1: Schwermetallkonzentrationen in den MinRec-Dünger-kategorien (Literatur- und Herstellerangaben)

Struvit	Fällungs- und Kristallisationsverfahren (1a)
F. Wasser	Aufschlussverfahren des Abwassers oder Klärschlamm (1b)
Pyrolyse	Pyrolyse-Produkte 3a
NassCh	Nasschemischer Aufschluss (2)
ThermCh	Thermochemische Produkte(3b)
Asche	Aschen (3c)

4 Material und Methoden

4.1 Anorganische Analytik

Zur Bestimmung der Quasitotal-Gehalte von B, Cd, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S und Zn wurde ein Mikrowellenaufschluss mit Königswasser gewählt. Dieser Aufschluss wurde ausgewählt, weil er zum einen üblich ist für eine breite Palette von Materialien (ISO EN 13346) und zum anderen auch in den Schweizerischen Referenzmethoden für die organischen Recyclingdünger benutzt wird. Da kein Referenzmaterial zur Verfügung steht, um den Anteil extrahierbarer Elementkonzentrationen zu überprüfen, wurden die so erhaltenen Gehalte mit denen eines Veraschungsaufschlusses mit anschliessender Aufnahme in HCl verglichen. Bei den organischen Recyclingdüngern haben langjährige Studien und Auswertungen der MARSEP-Ringversuche von WEPAL gezeigt, dass bei beiden Methoden in etwa gleiche Werte erhalten werden. Bei einigen Elementen wie Cr oder K wird mit dem HCl-Aufschluss oft etwas weniger erfasst. Bei den MinRec-Düngern wurden gleiche Gehalte für P mit beiden Extraktionsmethoden erhalten. Aber bei anderen Elementen wie Pb oder Cr waren die Unterschiede gross. Mit der HCl-Methode konnte nur ein kleiner Teil extrahiert werden. Erhaltene Resultate befinden sich in Tabelle 2. Die Salzsäuremethode ist also ganz klar ungeeignet für diese Proben. Die Königwassermethode wird als Aufschlussmethode vorgeschlagen. Sie kann als Quasitotal-Aufschluss angesehen werden und ergab reproduzierbare Werte.

Tabelle 2: Gehalte von P, Ca, Pb und Cr in MinRec-Düngern (Ergebnisse eines separaten Messgangs zum Vergleich von Königswasser- und HCl-Aufschluss)

Produkt	P		Ca		Pb		Cr	
	(g/kg)		(g/kg)		(mg/kg)		(mg/kg)	
	KW	HCl	KW	HCl	KW	HCl	KW	HCl
Abwasser 1	174	147	9	7	< 9	10	5	83
F.Wasser 1	203	157	11	10	< 9	< 1	< 1	8
Abwasser 2	45	40	119	80	15	11	114	50
Abwasser 3	109	77	181	88	< 9	< 1	< 1	6
NassCh 1	128	92	194	80	35	35	26	31
Pyrolyse 1	60	45	70	66	53	40	204	58
ThermoCh 1a	69	59	118	80	68	40	173	9
ThermoCh 1b	67	55	120	79	72	37	154	10
ThermoCh 1 (null)	58	49	98	76	129	75	192	44
ThermoCh 1c	41	42	73	73	48	35	146	14
ThermoCh 1d	40	41	76	75	37	18	165	8
ThermoCh 1 (xx)	45	45	121	87	209	121	285	38
Asche 1	86	64	108	75	112	70	138	27

¹ KW: Königswasserextraktion

² HCl: Veraschungsaufschluss und Aufnahme in Salzsäure (HCl)

Die erhaltenen Extrakte wurden unverdünnt mit ICP-OES (inductively coupled plasma – optical emission spectroscopy) gemessen. Das Gerät war der „Arcos“ von Spectro, ausgestattet mit V-groove-Zerstäuber, Scott-Sprühkammer und axialem Plasma. Yttrium wurde als interner Standard benützt. Mit ICP-OES wurden B, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Pb, S und Zn bestimmt. Ni und Cd wurden mit ICP-MS (inductively coupled plasma – mass spectroscopy) gemessen. Benutzt wurde das „ICP-MS 820“ von Varian, ausgestattet mit konzentrischem Zerstäuber vom Typus MicroMist und Scott-Sprühkammer. Als interne Standards dienten Germanium und Indium.

Um die Proben auf noch unbekannte anorganische Schadstoffe hin zu untersuchen wurden im ICP-MS Massenscans durchgeführt. Hierfür wurde der ganze Massenbereich von 6 bis 238 Masseneinheiten abgefahren. Damit alle potenziellen Schadstoffe festgestellt werden können, wurde der Detektor für alle Elemente des Periodensystems auf maximale Empfindlichkeit und lange Messzeiten eingestellt. Ausgenommen hiervon waren Elemente, bei denen hohe Konzentrationen in den Proben erwartet wurden, wie zum Beispiel P und andere Makronährstoffe, sowie sämtliche Interferenzen aus diesen und aus der Aufschlussmatrix. So musste Masse 75 abgeblendet werden wegen der Interferenz von $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ auf dieser Masse, das im Argonplasma aus dem Königswasser entsteht. Zur Auswertung wurden die Scans grafisch und numerisch mit denen der Blindwerte verglichen. Gab es Unterschiede in den Intensitäten zwischen Blindwert und Probe, wurde das Signal genauer untersucht. Zur Interpretation wurde die natürliche Verteilung der einzelnen Isotopen berücksichtigt. Erst wenn diese mit dem Signal übereinstimmte, konnte ein Element zweifelsfrei zugeordnet werden. Viele Signale konnten mit bekannten Interferenzen erklärt werden und entstammten nicht einem noch unbekannten Schadstoff. In Abbildung 2 wird gezeigt, wie die Pb-Peaks durch die natürliche Häufigkeitsverteilung eindeutig zugeordnet werden können. ^{208}Pb mit einer natürlichen Häufigkeit von 52.4 %, zeigt einen etwa doppelt so hohen Peak wie ^{206}Pb oder ^{207}Pb , deren relative Häufigkeit jeweils 24.1 % und 22.1 % beträgt. ^{206}Pb und ^{207}Pb haben erwartungsgemäss einen etwa gleich hohen Peak. Bei dem kleinen Peak bei Masse 204 handelt es sich um eine Stickstoffverbindung.

In den Spektren konnte kein bis jetzt unbekannter Schadstoff ausgemacht werden. Daher wurden nur die in diesem Bericht vorkommenden Elemente der Prüfung unterzogen.

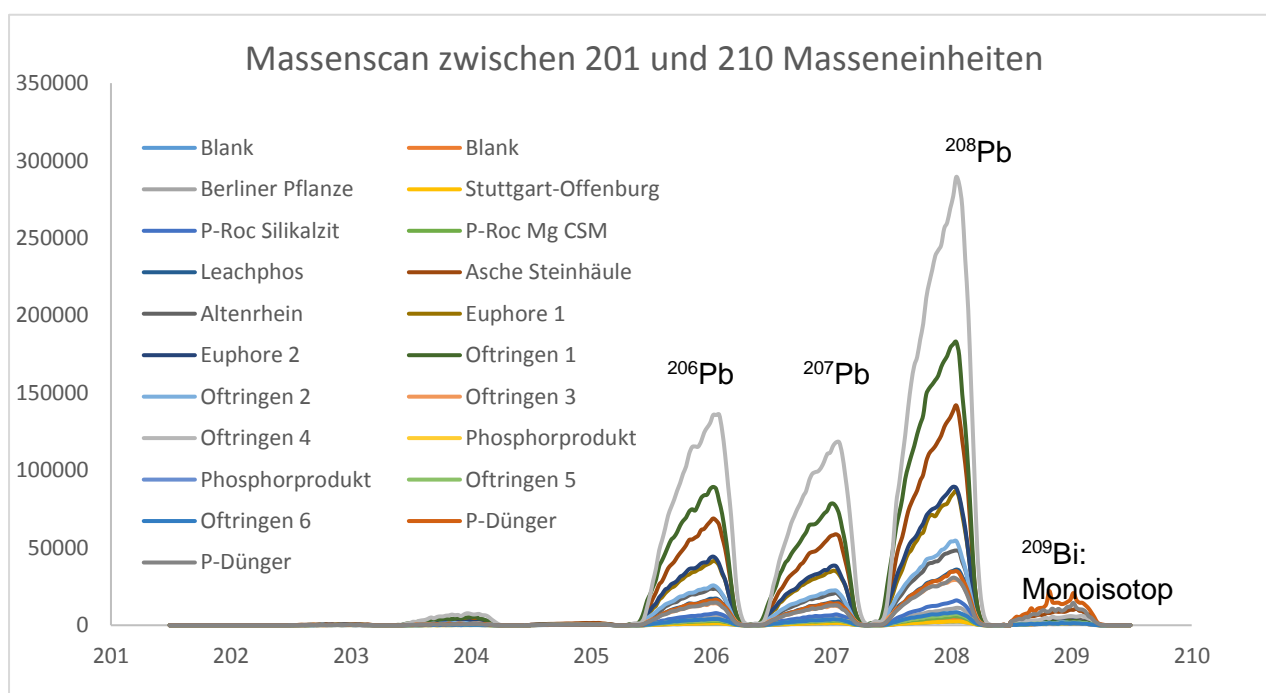


Abbildung 2: Abschnitt des Massenscans zwischen 201 und 209

Chrom(VI)-Bestimmung

Die Chrom(VI)-Bestimmung wurde gemäss der BAFU-Vollzugshilfe mittels einer Eluatanalyse durchgeführt. Die Analyse wurde vom Labor ARCADIS Schweiz AG durchgeführt (ARCADIS AG, Ifangstrasse 11, 8952 Schlieren, Zürich). Die Analyse erfolgte in einem wässrigen Extrakt und Ionenkartusche mit ICP-MS als Analysegerät.

4.2 Organische Analytik

Die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) wurden Soxhlet-extrahiert und mittels Gaschromatografie-Massenspektrometrie (GC-MS) getrennt und detektiert. Die polychlorierten Biphenyle (PCB) und polychlorierten Dibenzo-p-Dioxine und Furane (PCDD/F) wurden ebenso extrahiert, dann aber mittels GC und hochauflösender MS detektiert. In allen Fällen kamen Isotopen-markierte Analoge der Zielanalyten als interne Standards zur Kompensation von möglichen Verlusten und zur Quantifizierung zum Einsatz.

In einem ersten Schritt hat man die Extraktionseffizienz von verschiedenen, für feste Proben wie Böden, Sedimente und Pflanzenkohle häufig verwendeten Lösemitteln wie Toluol, Dichlormethan, Hexan und Dichlormethan:Aceton (v/v 50 % : 50 %) von PAK anhand einer repräsentativen Auswahl von verschiedenen MinRec-Proben getestet. Dabei erwies sich Toluol als das Lösemittel der Wahl: Es ergab gegenüber den anderen im Mittel um 67 bis 118 % erhöhte Konzentrationen. Zur Quantifizierung von PAKs war für mehrere Probenotypen (Abwasser 1, 2 und 3, F.Wasser 1, NassCh 1 und 2) eine Extraktaufreinigung mittels N,N-Dimethylformamid-Wasser flüssig-flüssig-Verteilung wie in Bucheli et al. (2004) beschrieben notwendig.

Damit entsprechen die schliesslich zur Quantifizierung der organischen Schadstoffe in den vorliegenden MinRec-Proben eingesetzten Methoden im Wesentlichen denjenigen von Hilber et al. (2012) für PAK und von Schmid et al. (2005) für PCB und PCDD/F. Während die Analyse der PAK bei Agroscope durchgeführt wurde, hat man die Analysen von PCB und PCDD/F durch die EMPA Dübendorf (Markus Zennegg) analysieren lassen.

Die Wiederfindungen der einzelnen PAK waren insgesamt tief ($24 \pm 5 \%$), was analytisch nicht befriedigend ist und auf die Notwendigkeit einer vertieften Methodenoptimierung für diese Art von Proben hinweist. Dies war in der kurzen gegebenen Zeit und mit den beschränkten zur Verfügung stehenden Ressourcen nicht möglich. Wie für analoge Fälle dargelegt (z. B. Hilber et al. 2012) ermöglicht die Verwendung von internen Standards trotz tiefer Wiederfindungsraten eine verlässliche Quantifizierung.

Die Nachweisgrenzen, bestimmt über Signal-zu-Rauschen-Verhältnisse in mehreren Proben-extrakten, lagen für individuelle PAK zwischen 0.07 und 0.7 $\mu\text{g/kg}$, für PCB zwischen 0.5 und 2.9 ng/kg und PCDD/F zwischen 0.001 und 0.16 ng I-TEQ/kg . Die Laborblindwerte für individuelle PAK (1.4 bis 8.8 $\mu\text{g/kg}$; Mediane) befanden sich im Bereich der Quantifizierungsgrenzen und waren damit gegenüber früheren Arbeiten (Bucheli et al. 2004; Desaulles et al. 2008) etwas erhöht, mit Ausnahme der Proben ThermoCh 1b und ThermoCh 1 (xx) aber deutlich unter der quantifizierten Gehalten der Realproben.

Darstellung der Ergebnisse

Die Konzentrationsangaben der verschiedenen organischen Schadstoffe sind unterschiedlich. Die PAK werden als Summe von 16 von der US-Umweltbehörde ausgewählten repräsentativen Einzelsubstanzen rapportiert. Zusätzlich wird das karzinogene Benz[a]pyren (BaP) ausgewiesen, welches u. a. in der VBBo reglementiert ist.

Die Konzentration von PCBs wird als Summe der sechs Indikator-Kongeneren (Nr. 28, 52, 101, 138, 153, 180) sowie zusätzlich dem Dioxin-ähnlichen dl-PCB 118 angegeben. Das sind die sieben sogenannten IRMM-Kongeneren, auf der auch die Reglementierung der VBBo für den Gehalt von PCBs in Böden basiert.

Die Konzentrationen der polychlorierten Dibenzo[p]dioxine und -furane (PCDD/F) werden massenbasiert (ng/kg) oder als Toxizitätsäquivalente (TEQ) angegeben (ng TEQ/kg). Für die Bewertung von PCDD/F werden 17 Kongeneren gemessen und deren TEQ addiert. Man unterscheidet zur Bewertung die I-TEQ, welche nur PCDD/F beinhalten, und die WHO-TEQ, die TEQ von PCDD/F und dl-PCBs beinhalten. Die verschiedenen Masseinheiten sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Masseinheiten von drei Gruppierungen organischer Schadstoffe

	PAK	PCB	dl PCB	PCDD/F
Vorkommen	ubiquitär	Hitzeprozesse mit Cl	Hitzeprozesse mit Cl	Hitzeprozesse mit Cl
Messung	16 EPA-PAK (oder B(a)P)	6 Indikator PCB	12 Kongenere	17 Kongenere

5 Resultate

5.1 Anorganische Analysen

5.1.1 Phosphor

Die Phosphorkonzentrationen der analysierten MinRec-Dünger, aufgeteilt in Kategorien, sind in Abbildung 3 aufgezeigt. Zusätzlich sind Hersteller- und Literaturangaben zum Vergleich ebenfalls in die Abbildung aufgenommen. Die Analysewerte der einzelnen MinRec-Dünger sind im Appendix, Tabelle 38, aufgeführt.

Die gemessenen Phosphorgehalte bewegen sich zwischen 40 und 216 g P/kg, mit einem Median von 79 g P/kg (18 % P_2O_5) und einem Mittelwert von 99 g P/kg (23 % P_2O_5). Der geringste gemessene Wert lag bei 40 g P/kg (9.2 % P_2O_5). Eine grosse Variationsbreite der Konzentrationen ist erkennbar, die teilweise auf den verschiedenartigen Produkten in einer Kategorie beruhen kann.

Wie eingangs erwähnt sind die Grenzen zwischen den MinRec-Kategorien nicht immer eindeutig. So hat z. B. das Pyrolyseverfahren, dass die gemessenen Proben kennzeichnet, eine Nachverbrennungsstufe, könnte also auch den thermochemischen Verfahren zugeordnet werden.

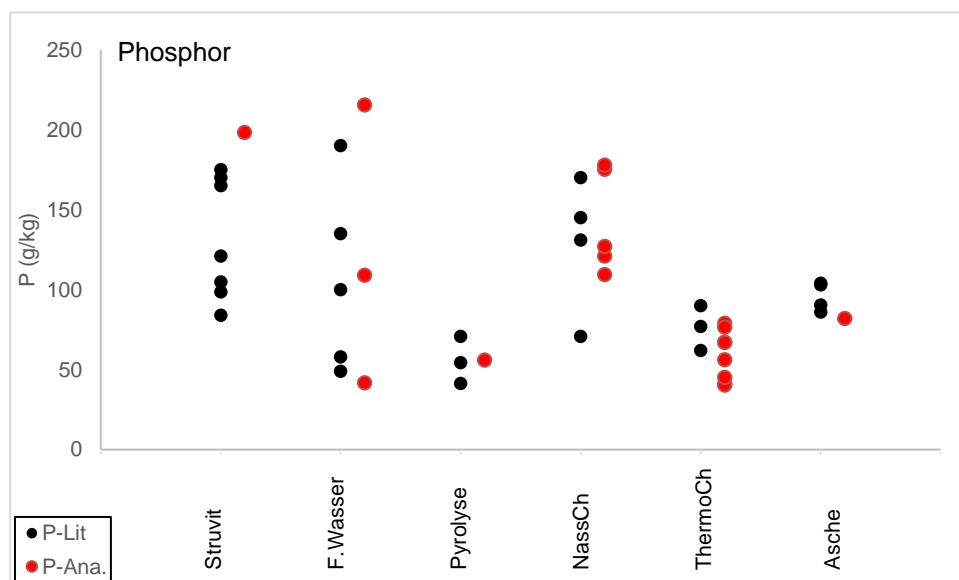
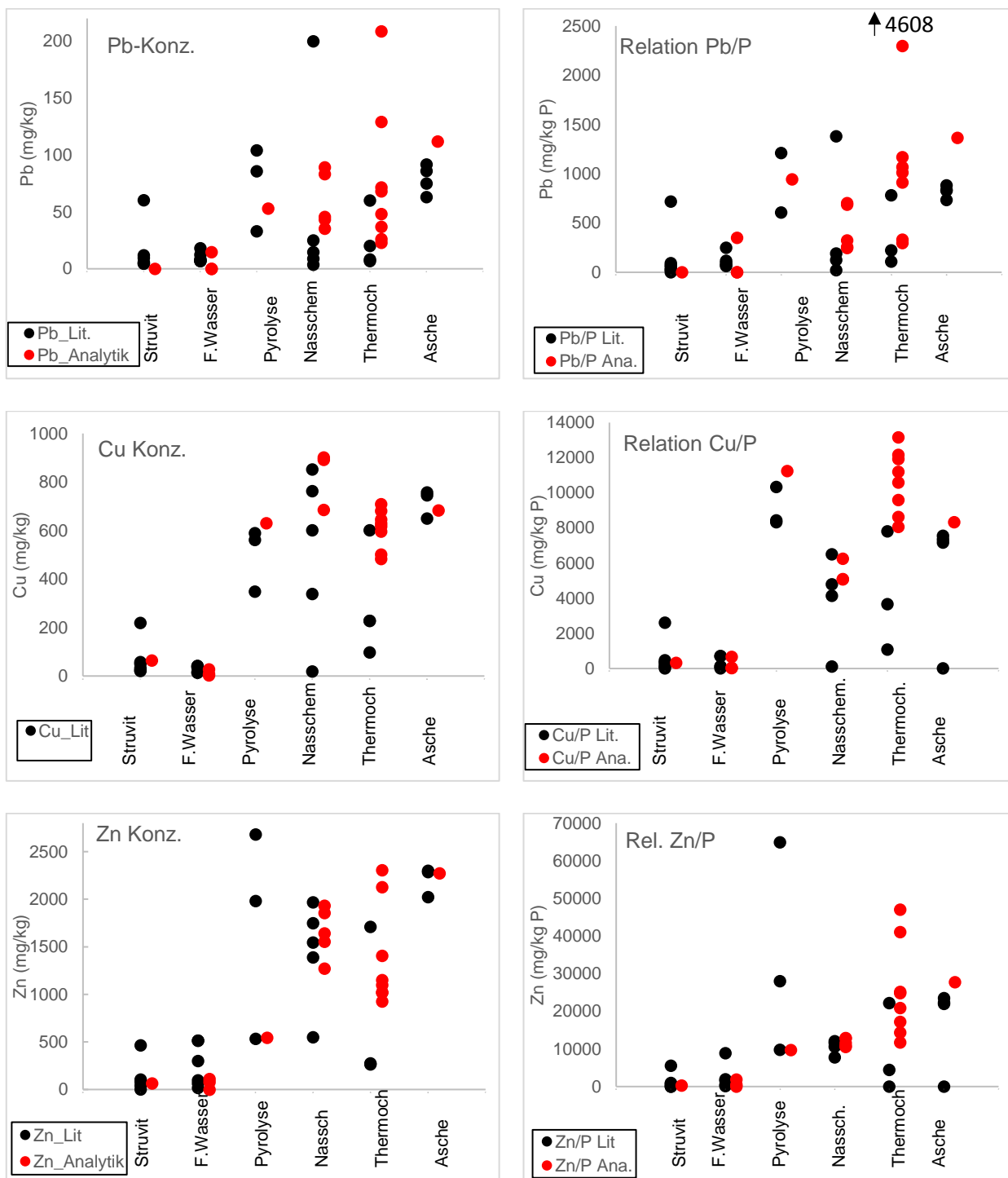


Abbildung 3: Phosphorkonzentrationen in MinRec-Dünger kategorien, Analysen- (rot) und Literaturwerte (schwarz)

Struvit	Fällungs- und Kristallisationsverfahren (1a)
F. Wasser	Aufschlussverfahren des Abwassers oder Klärschlamms (1b)
Pyrolyse	Pyrolyse-Produkte (3a)
NassCh	Nasschemischer Aufschluss (2)
ThermoCh	Thermochemische Produkte (3b)
Asche	Aschen (3c)

5.1.2 Schwermetalle

Die gemessenen Schwermetallkonzentrationen bzw. -gehalte relativ zu Phosphor sind in Abbildung 4 für die Schwermetalle Pb, Cu, Zn, Cr, Cd und Ni dargestellt. Die einzelnen Messwerte und zusätzlich Werte für Hg sind im Appendix, Tabelle 40, gezeigt. Wie schon erwähnt können die von uns gemessenen Pyrolyseprodukte auch den thermochemischen Produkten zugeordnet werden.



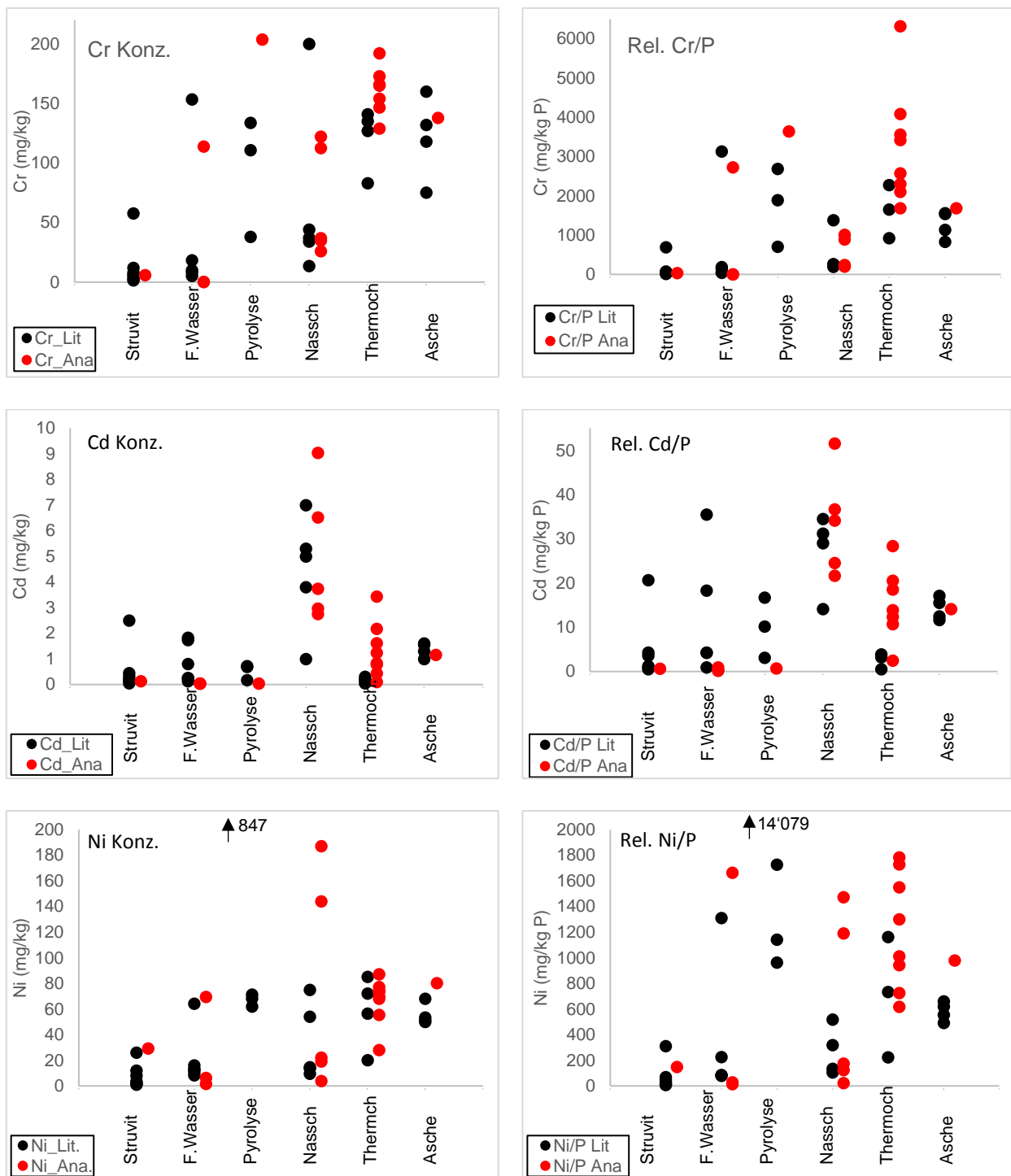


Abbildung 4: Publierte (schwarz) und gemessene (rot) Schwermetallkonzentrationen und Relationen zu den Phosphorgehalten für die Schwermetalle Pb, Cu, Zn, Cr, Cd und Ni

Struvit: Fällungs- und Kristallisationsverfahren (1a)
 F. Wasser: Aufschlussverfahren des Abwassers oder Klärschlamm (1b)
 Pyrolyse: Pyrolyse-Produkte 3a
 Nassch: Nasschemischer Aufschluss (2)
 Thermoch: Thermochemische Produkte (3b)
 Asche: Aschen (3c)

Allgemein zu vermerken ist, dass die Literatur- und Herstellerangaben in den gleichen Grössenordnungen sind wie die Messwerte. Sowohl in den Konzentrationen von Schwermetallen in Min-Rec-Düngern als auch in den Relationen Schwermetall zu Phosphor gibt es eine grosse Bandbreite von Werten.

Die Resultate dieser Untersuchungen bestätigen den im Kapitel 3.1.1 beschriebenen Befund, wonach die aus Abwasser oder Klärschlamm gefällten Phosphorprodukte deutlich geringere Schwermetallverunreinigungen aufweisen als die nasschemisch oder thermochemisch gewonnenen Produkte.

Zusätzlich zu Chrom(III) (Abbildung 4) wurden die Gehalte der MinRec-Dünger an Chrom(VI) bestimmt (Abbildung 5). Die Chrom(VI)-Gehalte der einzelnen Proben sind, bis auf wenige Ausnahmen, sehr gering und zumeist unter dem Detektionslimit von 0.05 mg/kg. In einigen Ländern wird der Gehalt an Cr(VI) reglementiert. In Deutschland muss die Cr(VI)-Konzentration unter dem Grenzwert von 0.872 mg/kg P (2 mg/kg P_2O_5) liegen (DüMV 2012) und es besteht eine Deklarationspflicht ab 0.52 mg/kg P (1.2 mg/kg P_2O_5). Diese Werte würden von einem der MinRec-Düngerprodukte überschritten werden. Interessant ist, dass das unbehandelte Ascheprodukt ThermoCh 1 (xx) höhere Cr(VI)-Konzentrationen zeigt als das $MgCl_2$ behandelte Produkt (ThermoCh 1a, b, e, f).

Die Gehalte von Chrom(VI) im Vergleich zu Gesamt-Chrom sind sehr gering und um oder unter 1 % (Tabelle 4). Im Gleichgewicht mit atmosphärischem Sauerstoff stellt Chrom(VI) die stabilere Form dar. Aufgrund seines hohen positiven Redoxpotenzials ist es jedoch eine stark oxidierend wirkende Spezies, die in Gegenwart von organischem Material im Boden zum immobileren und weniger toxischen Chrom(III) reduziert wird (McGrath 1999). Wir erachten es deshalb als ausreichend sicher, die Höchstgehalte hinsichtlich Human- und Ökotoxizität sowie Produktionssicherheit auf Chrom(III) abzustützen.

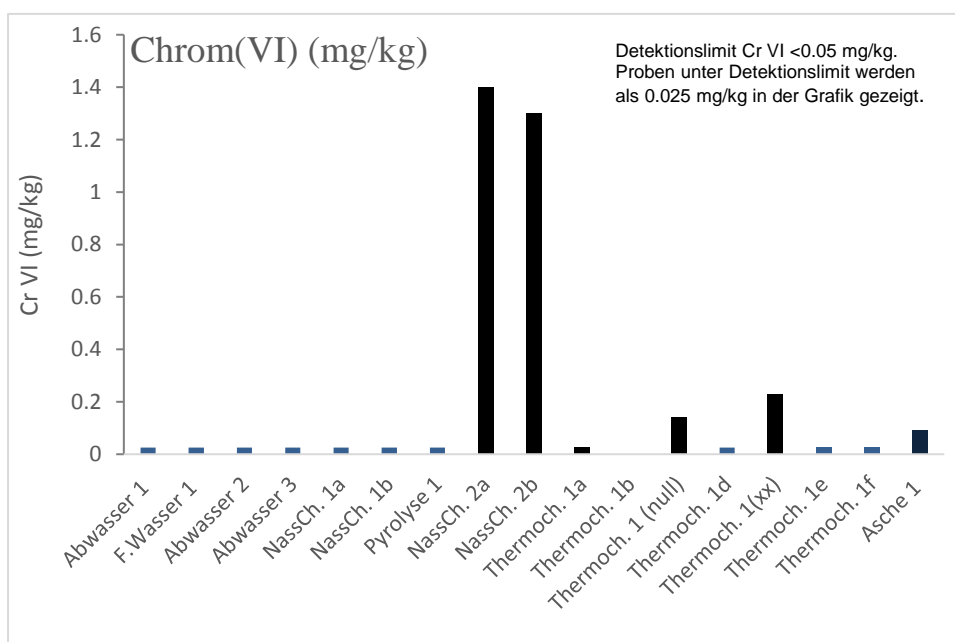


Abbildung 5: Chrom(VI)-Gehalte von MinRec-Düngern

Tabelle 4: Anteil des Chrom(VI)-Gehalts am Gesamt-Chrom-Gehalt für MinRec-Dünger, deren Chrom(VI)-Gehalt über dem Detektionslimit liegt (siehe Abb. 5)

Produkt	Cr(VI) (% von Cr-Gesamt)
NassCh 2a	1.15
NassCh 2b	1.15
ThermoCh 1 (null)	0.07
ThermoCh 1 (xx)	0.08
Asche 1	0.07

5.2 Organische Schadstoffe

Die Resultate der organischen Schadstoffe werden im Folgenden grundsätzlich anhand der VBBo-Richtwerte beurteilt (Tabelle 5, für Erläuterungen siehe Kap. 4.2, „Darstellung der Ergebnisse“). Abweichend davon wurden den PCDD/F auch die 12 dl-PCB-Kongenere gemäss WHO zugeschlagen, wodurch die Beurteilung der TEQ auf der konservativeren Seite zu liegen kam.

Tabelle 5: PAK-, PCB- und PCDD/F-Masseinheiten und VBBo-Richt- und Prüfwerte

Attribut	PAK	PCB	dl PCB	PCDD/F
Einheit	µg/kg	µg/kg	ng TEQ/kg	ng TEQ/kg
Messung	16 US EPA-PAK (oder B(a)P)	7 IRMM PCB (6 Indikator PCB plus dl-PCB 118)	12 Kongenere	17 Kongenere
VBBo-Richtwert (Prüfwert)	1'000 (10'000-20'000)	- (100-200)	- -	5 (20)

5.2.1 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Die PAK-Konzentrationen (Summe der 16 US EPA-PAK) waren für die Mehrzahl der MinRec-Dünger deutlich unter dem VBBo-Richtwert von 1'000 µg/kg TS. Allerdings hatten einzelne Proben erhöhte Werte, die deutlich über dem ChemRRV-Grenzwert lagen. Hohe Werte traten nicht einheitlich auf, sondern über verschiedene MinRec-Typen hinweg. Die PAK-Konzentrationen der MinRec-Dünger sind in Abbildung 6 mit unterschiedlichen Auflösungen dargestellt. Die relativen Anteile der einzelnen Verbindungen (Fingerprints) sind im Appendix, Tabelle 46, aufgeführt.



Abbildung 6: Summe der 16 EPA-PAK-Konzentrationen für die analysierten MinRec-Dünger

5.2.2 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Die PCB-Konzentrationen in MinRec-Düngern (Summe der 7 IRMM Kongenere) sind in Abbildung 7 dargestellt. Die VBBo legt einen Prüfwert von 0.1 mg/kg PCB für Böden mit „Nutzung mit möglicher direkter Bodenaufnahme“ fest. Für den Nahrungs- und Futterpflanzenanbau ist der Prüfwert höher und liegt bei 0.2 mg/kg PCB. Die VBBo-Richt- und Prüfwerte für PCB konnten in der Grafik nicht dargestellt werden, weil es einerseits keine Richtwerte für PCB in Böden gibt und andererseits der Prüfwert für den Nahrungs- und Futterpflanzenanbau von 0.2 mg/kg Boden (200'000 ng/kg) weit über der Skala der Grafik angesiedelt wäre.

Die Gehalte an PCB sind allgemein als niedrig einzuschätzen, weil sie fast immer unter 2'000 ng/kg (0.002 mg/kg) Trockensubstanz (TS) liegen. Gemessene Werte sind also mindestens um den Faktor 100 niedriger als der VBBo-Prüfwert von 0.2 mg/kg und liegen im Bereich der Hintergrundbelastungen von PCB in landwirtschaftlich genutzten Böden.

Gehalte an Dioxin-ähnlichen PCB werden im folgenden Kapitel über Dioxine behandelt, weil deren Umweltrelevanz nicht mittels Konzentrationen, sondern mittels TEQ bewertet wird.

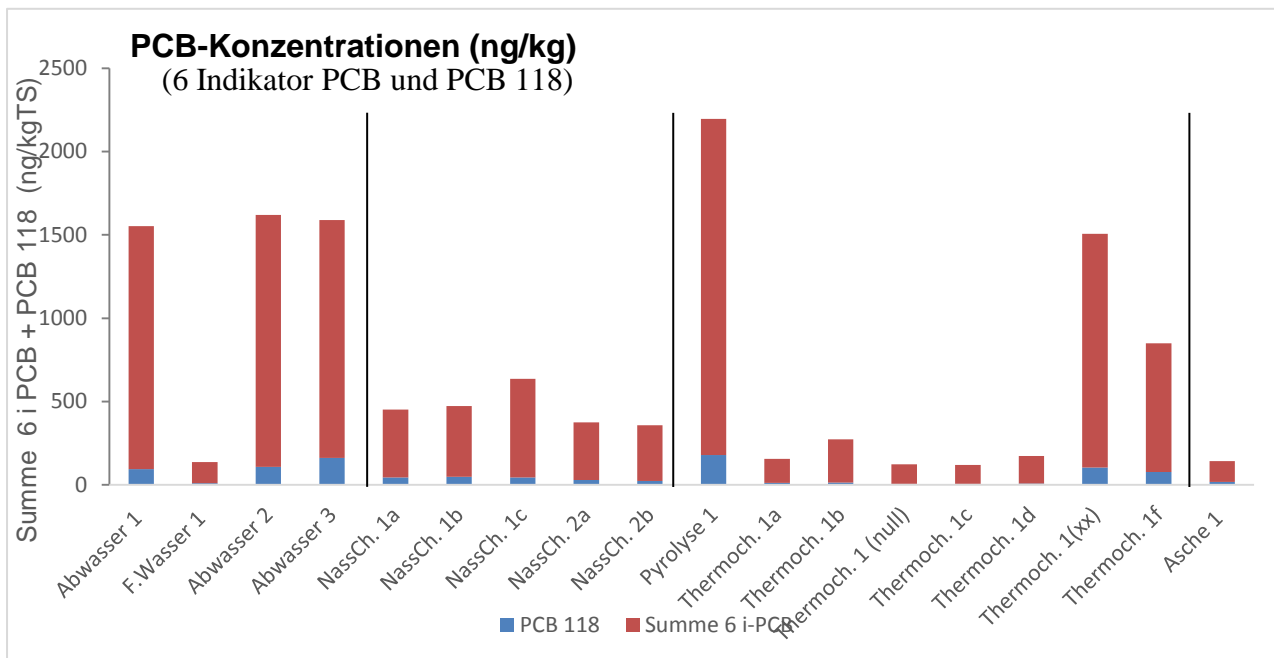


Abbildung 7: PCB-Konzentrationen in MinRec-Düngern

5.2.3 Polychlorierte Dibenzo[p]dioxine und -furane (PCDD/F)

Die Belastung von MinRec-Düngern mit PCDD/F, ausgedrückt in TEQ, war vergleichsweise niedrig (Abbildung 8).

MinRec-Dünger, die aus Abwasser oder Klärschlamm direkt gewonnen wurden, hatten extrem geringe Werte. Die MinRec-Düngertypen, die nass- oder thermochemisch aus Klärschlamm asche gewonnen wurden, zeigten ebenfalls geringe Konzentrationen, die leicht über 5 ng WHO-TEQ/kg, also dem VBBö-Richtwert waren. Toxizitätsäquivalente blieben aber durchwegs unter 20 ng WHO-TEQ/kg, was dem ChemRRV-Grenzwert entspricht.

Die PCDD/F-Gehalte (TEQ) in MinRec-Düngern aus thermochemischen Verfahren sind höher als die Gehalte aus Abwasser oder nasschemisch gewonnenen Produkten; sie liegen jedoch noch unter dem ChemRRV-Grenzwert. Innerhalb dieses einen thermochemischen Verfahrens divergieren die Werte allerdings immer noch deutlich, je nach Einstellung des Verfahrens. Die Werte an PCDD/F einer Nullkontrolle sind sehr niedrig und niedriger als die meisten Proben dieses Verfahrens, das $MgCl_2$ zur Schwermetallabreicherung benutzt.

Das Produkt ThermoCh 1 (xx) weist die grösste Konzentration an PCDD/F-TEQ auf. Dieses Produkt wurde mit KCl-, anstatt $MgCl_2$ -Zugabe produziert und eine unzulängliche Nachverbrennung wurde beobachtet (pers. Mitt.). Allerdings haben auch einige Proben dieses Verfahrens sehr niedrige PCDD/F-Werte. Möglicherweise ist eine verbesserte oder umfassendere Nachverbrennung des Produktes der Grund dafür.

Der Anteil an PCB-TEQ (dl PCB) ist vergleichsweise gering gegenüber den PCDD/F-TEQ, wie in Abbildung 8 gezeigt.

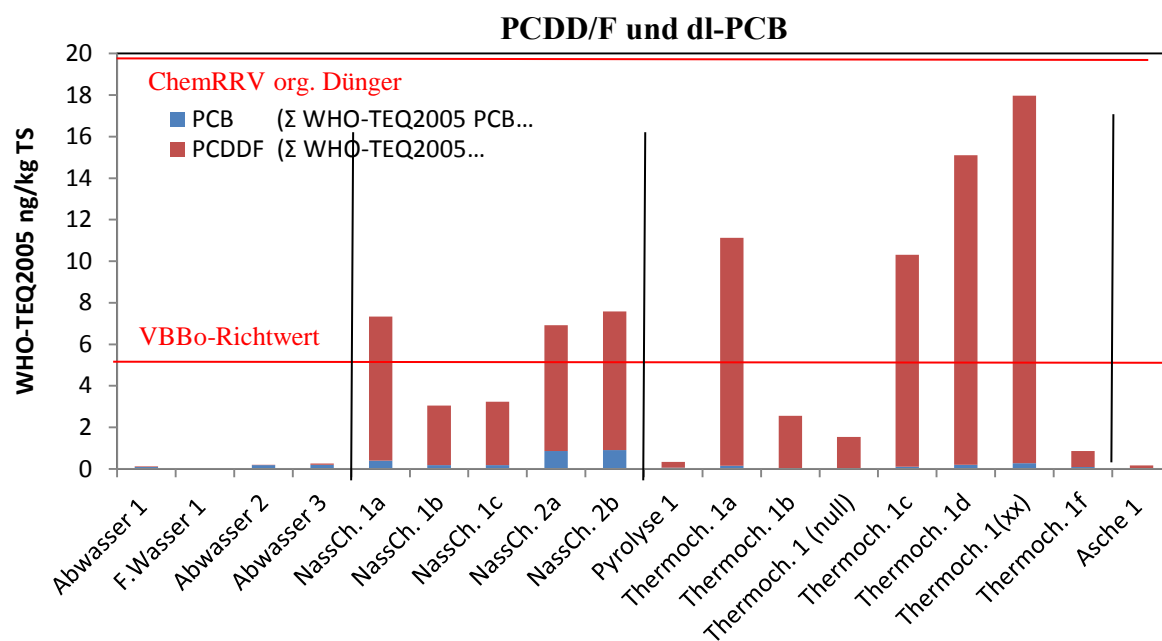


Abbildung 8: PCDD/F und dl-PCB in MinRec-Düngern

6 Ableitung von Grenzwerten für MinRec-Dünger

6.1 Anorganische Schadstoffe: Konzept 1 „Eintrag = Austrag“

Die Anwendung von MinRec-Düngern sollt den Einsatz von mineralischen Düngern in der Zukunft ergänzen oder möglicherweise ersetzen können. Entsprechend sollt eine langjährige Anwendung dieser MinRec-Dünger nachhaltig sein. Dies beinhaltet, dass ein möglicher Schadstoffeintrag durch diese Dünger so gering bleibt, dass auf lange Zeit keine negativen Auswirkungen auf die landwirtschaftlichen Flächen und die Umwelt zu erwarten sind. Die Reglementierung der Schadstoffeinträge durch MinRec-Dünger sollt sich also an einem nachhaltigen Konzept orientieren.

Gemäss den von BAFU und BLW (2008) gemeinsam erarbeiteten „Umweltzielen Landwirtschaft“ ist ein Konzept nachhaltig, wenn bezüglich Boden gilt: „*Schadstoffeintrag gleich Schadstoffaustrag*“. Das bedeutet, dass ein möglicher Schadstoffeintrag durch Düngerapplikationen auf eine Menge begrenzt wird, die aus dem Ackerboden wieder ausgetragen wird. Die Bilanzrechnung über „Eintrag“ und „Austrag“ von Schwermetallen eines Ackerbodens enthält auf der Eintragsseite die Ausbringung von landwirtschaftlichen Produktionsmitteln, wie z. B. Dünger, sowie die geogenen und atmosphärischen Hintergrundeinträge. Auf der Austragsseite stehen Abfuhr durch Erntegüter, Auswaschung mit dem Sickerwasser sowie Abbau und Verflüchtigung (nur organische Stoffe). Geogene Einträge, Abbau und Verflüchtigung wurden aufgrund der relativen Geringfügigkeit nicht weiter berücksichtigt. Die Bilanz wurde somit auf die Hauptgrössen „Pflanzenaustrag (Erntegut)“, „atmosphärische Deposition“, „Sickerwasseraustrag“ und „Eintrag durch N-, K- und P-Dünger“ beschränkt.

Ein möglicher Restbetrag von Austrag minus Eintrag wurde dem Schadstoffeintrag durch P-Dünger zugeordnet und als Grenzfracht ausgewiesen. In der Bilanzrechnung basieren agronomische Grössen, wie z. B. Pflanzenaustrag, auf einer sehr breiten Datenbasis, während die atmosphärische Deposition und der Sickerwasseraustrag auf einer sehr viel kleineren Datenbasis abgestützt werden mussten.

Für unser Projekt führten wir gestaffelte Bilanzrechnungen durch, indem zuerst nur der Pflanzenaustrag und der Düngereintrag mineralischer N- und K-Dünger berücksichtigt wurden. In einem zweiten Schritt wurden zusätzlich die atmosphärische Deposition und der Sickerwasseraustrag mit einbezogen.

Schritt	Austrag	-	Eintrag	=	Differenz
1	Pflanzenaustrag	-	mineralische N-, K-Dünger	=	P-Dünger (MinRec) Grenzfracht 1a
2	Pflanzenaustrag Sickerwasseraustrag	-	mineralische N-, K-Dünger atmosphärisch Deposition	=	P-Dünger (MinRec) Grenzfracht 1b

Die entstehende Differenz zwischen Eintrag und Austrag wurde jeweils dem P-Dünger zugestanden. Weil die ausgebrachte Düngermenge vom Nährstoffgehalt abhängt, ist zu empfehlen, die aus den Grenzfrachten abgeleiteten Schadstoffgehalte in Bezug auf die Nährstoffgehalte (hier Phosphor) zu regeln.

Nachfolgend werden die Bilanzgrössen für die Schweiz beschrieben und die durchgeführten Bilanzierungen mit Ergebnissen dargestellt.

6.1.1 Bilanzgrösse: Austrag durch das Erntegut

Der mittlere Schwermetallaustrag (SM) durch das Erntegut setzt sich zusammen aus

$$SM\text{-Austrag} = \text{Pflanzenart (Pflanzenteil)} * \text{Ertrag} * SM\text{-Konzentration}$$

Um ein gewichtetes Mittel für Schweizer Ackerflächen zu berechnen, wurde a) der prozentuale Anteil der 10 Hauptkulturen der Schweiz ermittelt (Tabelle 6), b) der durchschnittliche Ertrag pro Erntegut oder Pflanzenteil errechnet (Tabelle 7 und 8) und c) der mittlere Schwermetallgehalt dieser Kulturpflanzen (oder bestimmter Pflanzenteile) auf *unbelasteten* Böden (Tabelle 10) ermittelt. Hier wurde auf zwei Datenbanken zurückgegriffen: 1. Auf die Schweizer RECO SOL-Datenbank (RECO SOL, Agroscope intern) und 2. auf die TRANSFER-Datenbank des deutschen Umweltbundesamts UBA (Knoche et al. 1997). Daten für Schwermetallgehalte in Pflanzen von schadstoffbelasteten Böden standen zahlreich zur Verfügung. Die Datenbasis für Pflanzen von unbelasteten Standorten war jedoch merklich kleiner. Die Datenquellen für die jeweiligen Bilanzgrössen sind in den Tabellen 14 und 15 aufgeführt.

Tabelle 6: Wichtigste Kulturen auf Ackerflächen der Schweiz (Daten des Schweizer Bauernverbandes, SBV 2014)

Kultur	Fläche (ha)	Anteil (%)	Anmerkungen
Kunstwiese	130'940	33	Kleegrasmischungen
Weizen	85'270	21	Brot-, Futterweizen
Mais	62'760	16	Silomais, Körnermais
Gerste	28'820	7	Futtergerste
Raps	21'710	5	
Zuckerrüben	19'970	5	Zucker-, Futterrüben
Kartoffeln	11'060	3	Früh-, Speise-, Saatkartoffeln
Freilandgemüse	9'980	3	(Werte von Kartoffeln für diese Kultur benutzt)
Triticale	9'210	2	(Werte von Weizen für diese Kultur benutzt)
Sonnenblume	3'800	1	(Werte von Raps für diese Kultur benutzt)
Summe	383'520	96	Kulturenmix

Zur Berechnung eines mittleren Schwermetallaustrags durch Erntegüter in der Schweiz wurde die Annahme getroffen, dass nur Austräge von unbelasteten Standorten in die Bilanzierung eingehen sollen. Deshalb wurde die Datenbanken mit den Wertepaaren zu Boden- und zugehörigen Pflanzenkonzentrationen auf Hintergrund- oder VBBo-Richtwert-Konzentrationen gefiltert. Das heisst, nur Wertepaare mit einer Bodenkonzentration unter dem jeweiligen VBBO-Richtwert wurden einbezogen (siehe Tabelle 9). Weiterhin wurden extreme Ausreisser entfernt. Zur Ausreisserkontrolle wurde der Boxplot-Whisker-Test durchgeführt. Für unsere Analysen haben wir eine relativ grosse Variationsbreite erlaubt und einen Boxplot-Koeffizienten von 5 angewandt (R, boxplot coefficient). Werte, die nach dieser Analyse als Ausreisser klassifiziert wurden, wurden von der Analyse ausgeschlossen. Weiterhin wurden nur Datenpaare aus Freilandversuchen oder Freilandproben zugelassen. Für Blei wurden nur ungewaschene Pflanzenproben einbezogen.

Zur Medianfindung wurden Werte aus der Schweiz und Deutschland herangezogen, um eine ausreichende breite Datenbasis für jede Kulturpflanze, Pflanzenteil und jedes Schwermetall gewährleisten zu können. Die Mediane der Schwermetallkonzentrationen in Pflanzen von unbelasteten Hauptkulturen der Schweiz sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 7: Durchschnittliche Erträge und Trockenmassegehalte der landwirtschaftlichen Hauptkulturen in der Schweiz sowie deren prozentualer Anteil an der Anbaufläche (Richner und Sinaj 2017)

Pflanze	Pflanzen- teil	Ertrag (dt/ha)	TM-Gehalt (%)	Anteil Fläche (%)	Flächen- anteil angepasst ¹ (%)
W. Weizen	Korn	61.2	85	21	+2
W. Weizen	Stroh	70.4	85		
W. Gerste	Korn	60	85	7	
W. Gerste	Stroh	60	85		
Mais	Korn	85.6	85	6	
Mais	Silo	185	100	10	
Kartoffel	Knolle	400	22	3	+3
Rüben	Rübe	198	100	5	
Raps	Korn	35	90	5	+1
Kunstwiese	Schnitt	135	100	33	
<i>Triticale</i>				2	
<i>Sonnenblume</i>				1	
<i>Freilandgemüse</i>				3	

¹ Anbauanteil für Triticale in Weizen, für Sonnenblume in Raps und für Freilandgemüse in Kartoffel berücksichtigt

Tabelle 8: Ertrag, Trockenmassegehalt, Anbaufläche und geerntete Pflanzenteile der Kulturen, deren Angaben zur Berechnung des Schwermetallaustrages benutzt wurden (Richner und Sinaj 2017)

Pflanze	Austrag Pflanzenteil	Ertrag (dt/ha)	TM (%)	Anbaufläche (%)
Winterweizen	Korn	61.2	85	23
Winterweizen	Stroh	70.4	85	23
Wintergerste	Korn	60	85	7
Wintergerste	Stroh	60	85	7
Mais	Korn	86	85	6
Mais	Silomais	185	100	10
Kartoffel	Knolle	400	22	6
Rüben	Rübe	198	100	5
Raps	Korn	35	90	6
Kunstwiese	Schnitt	135	100	33

Tabelle 9: VBBO-Richtwerte für Schwermetallkonzentrationen in Böden

	Cd	Ni	Cr	Hg	As	Pb	Zn	Cu
	(mg/kg)							
VBBO-Richtwerte	0.8	50	50	0.5	-	50	150	40

Tabelle 10: Median der Schwermetallkonzentrationen für die in der Schweiz wichtigsten landwirtschaftlichen Nutzpflanzen. Quellen: RECOSOL-Datenbank, UBA-Datenbank (Knoche et al. 1997)

Pflanze, Erntegut	Cd	Ni	Cr	Hg	As	Pb	Zn	Cu
	(mg/kg)							
Winterweizen, Korn	0.06	0.20	0.24	0.01	0.13	0.14	36.0	4.4
Winterweizen, Stroh	0.15	0.50	0.36	0.03	0.13	0.68	26.0	3.3
Wintergerste, Korn	0.04	0.12	0.66	0.01	0.09	0.09	32.4	4.6
Wintergerste, Stroh	0.09	0.88	0.37	0.03	0.09	0.50	16.8	6.0
Mais, Korn	0.09	0.53	0.55	0.004	0.01	0.56	31.0	6.1
Mais, Ganzpflanze	0.16	0.52	0.55	0.03	0.09	0.89	43.5	5.0
Kartoffel, Knolle	0.10	0.35	0.40	0.001	0.06	0.30	19.4	5.2
Rüben, Rübe	0.30	1.30	0.56	0.01	0.01	1.05	53.3	5.9
Raps, Korn	0.11	0.79	0.44	0.003	0.05	0.06	37.8	3.8
Kunstpflanzen (Klee-grasmischungen)	0.13	1.17	0.71	0.03	1.05	0.95	47.2	8.1

Zur Berechnung eines mittleren Schwermetallaustrages wurde gewichtet die Anbaufläche, der Pflanzenertrag, die Trockenmassekonzentration, der Pflanzenteil und die Schwermetallkonzentration eingerechnet, um einen repräsentativen Entzug für die Ackerflächen der Schweiz zu erhalten (Tabelle 11). Darin werden Austräge durch Getreidestroh (aber nicht Rapsstroh) berücksichtigt. Pflanzenteile, die hier zum Austrag beitragen, sind in Tabelle 10 erwähnt.

Tabelle 11: Berechneter Schwermetallaustrag durch Ernteentzug von nicht belasteten Ackerbauflächen der Schweiz. Der Entzug beinhaltet eine repräsentative Gewichtung der Hauptkulturen der Schweiz (Kulturenmix) (siehe Tabelle 6)

Kultur	Cd	Ni	Cr	Hg	As	Pb	Zn	Cu
	g/ha*Jahr							
Kulturenmix	1.57	9.30	6.41	0.27	5.30	8.35	504	72

6.1.2 Bilanzgrösse: Austrag durch das Sickerwasser

Zur Abschätzung des Sickerwasseraustrags von Schwermetallen liegen nur wenige publizierte Messungen vor. Dies mag an den gravierenden technischen Schwierigkeiten liegen, die bestehen, um Proben in ungestörten Böden entnehmen zu können. Darum hat man sich, unter anderem, mit Messungen in Lysimeteranlagen beholfen. Für Schwermetallanalysen müssen diese Anlagen allerdings speziell zur Spurenelementanalyse ausgelegt sein, das heisst, die benutzten Baumaterialien dürfen die Sickerwasserproben nicht beeinflussen oder kontaminieren. Nur ein kleiner Anteil der Lysimeteranlagen entspricht diesen Anforderungen. Das sind möglicherweise Gründe, weshalb wenige Daten über Hintergrundwerte von Spurenelementen in Sickerwasser vorliegen. Eine Studie wurde 1999 vom Deutschen Umweltbundesamt veröffentlicht (Bielert et al. 1999), für welche 340 Sickerwasserproben über 3 Jahre von 16 verschiedenen Böden (Lysimeteranlagen), auf deren Spurenelementkonzentration hin untersucht wurden. Die untersuchten Böden waren unbelastet und hatten Schwermetallkonzentrationen unterhalb der Grenzwerte der deutschen Bundesbodenschutzverordnung (BBodSchV). Ergebnisse dieser Studie wurden auch in der jüngeren Vergangenheit weiterhin zur Abschätzung von Sickerwasserverlusten aller oder der meisten Schwermetalle herangezogen (Bannick et al. 2001; Knappe et al. 2008), wobei nur einzelne Werte angepasst wurden.

Da kein vergleichbarer Datensatz aus der Schweiz zugänglich war, wurde der Datensatz von Bielert et al. (1999) zur Abschätzung des Sickerwasseraustrags von Schwermetallen aus unbelasteten Ackerböden herangezogen. Die Exportfrachten setzen sich aus Sickerwasserkonzentrationen und -mengen zusammen (Tabelle 12). Für die Modellrechnungen wurde eine Nettosickerwasserrate von 200 mm angenommen. Diese Menge ist repräsentativ für grosse Flächen in Deutschland, kann aber in regenreichen Gebieten wie Bayern bis 400 mm erreichen (Bannick et al. 2001). Die hier angenommenen 200 mm als Sickerwasserrate sind konservativ, vor dem Hintergrund, dass sich bei einzelnen Elementen ein Trend zu abnehmenden Konzentrationen bei erhöhter Sickerwassermenge abzeichnet (Knappe et al. 2008), wodurch Exportfrachten überschätzt werden könnten.

Tabelle 12: Mittlere Spurenelementkonzentration im Sickerwasser von unbelasteten Böden (Daten von Bielert et al. 1999, weiter aufbereitet von Knappe et al. 2008) und berechneter Sickerwasseraustrag (Daten von Knappe et al. 2008)

Median	Cd	Ni	Cr	Hg	As	Pb	Zn	Cu
	Sickerwasserkonzentration (µg/l)							
Median aller Proben (Bielert et al. 1999)	0.14	8.9	4.6	<0.14	0.72	0.28	19.0	4.00
Landwirtschaft (Knappe et al. 2008, zitiert in Bielert et al. 1999)	0.11	14.5	5.55	0.07	0.67	0.28	22.0	5.45
	Sickerwasseraustrag (g/ha*a)							
200 mm/a Sickerwasser	0.22	29.0	11.1	0.14	1.44	0.6	44	11.1

6.1.3 Bilanzgrösse: Eintrag durch atmosphärische Deposition

Zur Abschätzung der mittleren Deposition an Schwermetallen auf landwirtschaftlichen Flächen der Schweiz wurden Depositionsdaten des Nationalen Beobachtungsnetzes für Luftfremdstoffe (NABEL 2016) herangezogen (Tabelle 13). Da der Grossteil der Schweizer ackerbaulich genutzten Flächen ländlich gelegen ist und in einer Höhenlage unter 1'000 m liegen, wurden nur Messstationen mit diesen Kriterien zur Bilanzierung herangezogen. Vergleichbare Daten für den Europäischen Raum (Bannick et al. 2001; Nziguheba and Smolders 2008) sind ebenfalls in Tabelle 13 zu finden. Für das Element Chrom lagen keine Depositionswerte für die Schweiz vor, deshalb wurden die Werte aus Deutschland herangezogen.

6.1.4 Bilanzgrösse: Eintrag durch Stickstoff- und Kaliumdünger

Durchschnittliche Schwermetallgehalte in den N-, P-, K- und Mischdüngern wurden durch verschiedene Studien in unterschiedlichen Ländern untersucht (Nicholson et al. 2003). In diesen Studien waren P-Dünger oder P-Mischdünger meist die Hauptquelle von Schwermetalleinträgen in die Böden (sporadisch waren Kalke ebenfalls eine signifikante Quelle von Schwermetalleinträgen). Für dieses Projekt sollte der mittlere Schwermetalleintrag durch N- und K-Dünger, getrennt von den P-Düngern, quantifiziert werden. Zu diesem Zweck wurde der mittlere Schwermetallgehalt von reinen N- und K-Düngern, also keinen Mischdüngern, berechnet. Die durchschnittlichen Schwermetallkonzentrationen der analysierten Schweizer Dünger sind in Tabelle 14 aufgeführt.

Tabelle 13: Schwermetalldeposition an Messstandorten der NABEL (BAFU and NABEL 2016) und Werte aus Europa: ¹ Bannick et al. (2001), ² Nziguheba and Smolders (2008)

Die ausgewählten NABEL-Messstationen Nr. 6 und 7 entsprechen den geografischen Bedingungen eines Grossteils der landwirtschaftlichen Gebiete der Schweiz.

Median	Cd	Ni	Cr	Hg	As	Pb	Zn	Cu
NABEL Messwerte	(µg/m²*d)							
6) Ländlich < 1'000 m	0.09	3.00	n. a. ¹	n. a.	0.59	4.3	25.0	9.0
7) Ländlich < 1'000 m	0.12	0.75	n. a.	n. a.	0.16	1.1	9.5	3.0
	(g/ha*a)							
6) Ländlich < 1'000 m	0.33	11.0	n. a.	n. a.	2.15	15.7	91.3	32.9
7) Ländlich < 1'000 m	0.44	2.7	n. a.	n. a.	0.58	4.0	34.7	11.0
Mittelwert (6, 7)	0.38	6.8	n. a.	n. a.	1.37	9.9	63.0	21.9
D: atmosph. Deposition ¹	0.8	9.1	2.0	n. a.	n. a.	16.5	188	12
EU: atmosph. Deposition ²	1.90	10.0	9.3	n. a.	2.00	38.0	227	n. a.

¹ n. a.: nicht verfügbar

Die Schwermetallfracht errechnet sich aus Schwermetallkonzentration im Dünger und applizierter Düngermenge. Die mittlere Düngerapplikation für die unterschiedlichen Hauptkulturen der Schweiz wurde von der empfohlenen Nährstoffgabe pro Kultur und der Nährstoffkonzentration im Dünger abgeleitet.

Die empfohlenen Nährstoffapplikationen für die Hauptkulturen der Schweiz wurden der GRUD 2017 entnommen (Richner und Sinaj 2017) und, wie in Abschnitt 6.1.1 beschrieben, gewichtet gemittelt für einen repräsentativen Kulturenmix der Schweiz. Als Nährstoffkonzentration im Düngermaterial wurde für N-Dünger 27 % N (Ammoniumnitrat) und für K-Dünger 22.2 % K angenommen. Dies sind die Mindestkonzentrationen an Nährstoffen für die jeweilige Düngerkategorie (DüBV 2008).

Gemessene Schwermetallkonzentrationen in N- und K-Düngern und die berechnete, durchschnittliche Schwermetallfracht aufgrund der Applikation dieser N- und K-Dünger sind in Tabelle 14 aufgeführt.

Zum Vergleich sind auch Konzentrationen und Frachten der mineralischen P-Dünger angegeben (Annahme: 10.4 % P-Gehalt). Der Anteil der Schwermetallfrachten von N- und K-Düngern relativ zu der von mineralischen P-Düngern findet sich in Tabelle 14. Die Schwermetallkonzentration in P-Düngern hängt allerdings stark von der Phosphatquelle (Rohphosphat) ab und Informationen sind hier indikativ zu verstehen.

Ein möglicher Schwermetalleintrag durch Kalkdünger wurde in unserer Bilanzierung nicht berücksichtigt, da das Kalken von landwirtschaftlichen Flächen nur im Turnus von ein paar Jahren und darüber hinaus nicht gleichmässig bei allen Kulturen oder Böden durchgeführt wird. Kalkapplikationen können vereinzelt, je nach Abbauort des Kalkes, einen signifikanten Schwermetalleintrag bewirken (Dittrich and Klose 2008).

Tabelle 14: Schwermetallkonzentrationen in und potenzielle Schwermetallfrachten durch die Applikation von Normmengen an N-, P- und K-Düngern (Schwermetallkonzentrationen aus Gisler und Schwab, 2015)

Dünger ^{1,2}	Cd	Ni	Cr	Hg	As	Pb	Zn	Cu
	Konzentration (mg/kg)							
N-Dünger ³	0.13	1.11	1.66		0.80	1.21	3.1	3.6
K-Dünger	0.03	0.59	0.50		0.17	0.5	4.7	0.6
P-Dünger	6.60	21.80	57.4		9.20	4.0	160.0	14.2
	Applikation (g/ha)							
118 kg N ha ⁻¹	0.06	0.49	0.73		0.35	0.53	1.33	1.57
167 kg K ha ⁻¹	0.02	0.44	0.38		0.13	0.38	3.54	0.42
32.5 kg P ha ⁻¹	2.06	6.81	17.94		2.88	1.25	50.0	4.44
	Anteil der SM-Fracht mit N- und K-Düngern (%) zu der mit P-Düngern							
N-Dünger	2.8	7.1	4.0		12.1	42.3	2.7	35.2
K-Dünger	0.9	6.5	2.1		4.4	30.1	7.1	9.5
P-Dünger	100	100	100		100	100	100	100

¹ Düngemenge für N, P, K aus Richner und Sinaj (2017)

² Dünger mit mittleren Nährstoffkonzentrationen angenommen: N-Dünger 27 % N, K-Dünger 22.2 % K, P-Dünger 10.4 % P

³ Ammoniumnitrat

6.1.5 Bilanzgrösse: durchschnittliche Phosphordüngerapplikation

Die empfohlene Phosphordüngemenge variiert für die unterschiedlichen Hauptkulturen zwischen 21 bis zu 39 kg P/ha (Tabelle 15). Das gewichtete Mittel der empfohlenen P-Düngermengen für die unterschiedlichen Kulturen ergibt die mittlere P-Düngerate für landwirtschaftliche Kulturen im Ackerbau der Schweiz (Tabelle 15). Dauergrünland ist nicht berücksichtigt.

6.1.6 Bilanzierung: Resultierende Frachten und Grenzrelationen

Im Konzept 1 „*Eintrag = Austrag*“ müssen die verschiedenen Schwermetallströme in landwirtschaftlichen Flächen bilanziert werden. Ist der Austrag grösser als der Eintrag, kann diese Differenz dem Schadstoffeintrag durch P-Dünger zugeschlagen werden. Die vorher aufgezeigten Schwermetallströme sind in Tabelle 16 noch einmal zusammenfassend aufgeführt. Je nachdem, welche Fraktionen berücksichtigt werden (+/- atmosphärische Deposition, Sickerwasser), ergeben sich unterschiedliche Austräge an Schwermetallen, die durch P-Dünger ausgeglichen werden dürften.

Tabelle 15: Bewirtschaftete landwirtschaftliche Fläche und P-Normdüngung nach GRUD 2017 (Richner und Sinaj 2017) der zehn wichtigsten Kulturen auf der Ackerfläche der Schweiz (SBV 2014)

Anbaufläche 2013	Fläche (ha)	P-Düngung (kg P/ha)
Kunstwiese	130'940	35 (-39)
Weizen	85'270	27
Mais	62' 760	46
Gerste	28'820	28
Raps	21'710	28
Zuckerrüben	19'970	40
Kartoffeln	11'060	36
Freilandgemüse	9'980	(40) ¹
Triticale	9'210	24
Sonnenblume	3'800	21
<i>Gew. Mittel</i>		34.3

¹ angenommen

Tabelle 16: Zusammenfassung der berechneten Schwermetalleinträge und -austräge für landwirtschaftliche Flächen der Schweiz

Austrag/Eintrag	Cd	Ni	Cr	Hg	As	Pb	Zn	Cu
	(g/ha*a)							
Eintrag: Atmosph. Deposition	0.38	6.84	2.0	na	1.37	9.86	63	21.9
Eintrag: N-Dünger	0.06	0.49	0.73	na	0.35	0.53	1.33	1.57
Eintrag: K-Dünger	0.02	0.44	0.38	na	0.13	0.38	3.54	0.42
Austrag Sickerwasser ^{2,3}	0.22	29.0	11.1	0.14	1.34	0.60	44	10.9
Austrag Kulturenmix	1.57	9.3	6.4	0.27	5.30	8.4	504	72
	Nettoaustrag (g/ha*a)							
Bilanzsaldo 1a (Kulturenmix, NK-Allokation) ¹	1.49	8.4	5.29	0.27	4.82	7.49	499	70
Bilanzsaldo 1b (Kulturenmix, NK-Allokation, atmosph. Deposition, SW) ¹	1.33	30.5	14.4	0.41	4.79	-1.82	480	59

¹ SW = Sickerwasseraustrag; NK-Allokation = Schwermetalleintrag durch NK-Düngung

² Werte wie sie in (Knappe et al. 2008) von (Bielert et al. 1999) abgeleitet wurden

³ Sickerwassermenge 200 mm

Nach diesen Bilanzierungen ist in den meisten Fällen der Austrag grösser als der Eintrag; d.h. es steht eine Restfracht zur Verfügung, die den P-Düngern zugestanden werden kann. Diese Restmenge wurde in Relation zu der mittleren P-Düngerrate von 34.3 kg P gesetzt und sogenannte Grenzrelationen (Schwermetall/P) errechnet. Diese Relationen sind in Tabelle 17 aufgeführt. Für Blei (Pb) ist eine ausgeglichene Bilanz bei Berücksichtigung aller Faktoren nicht möglich, denn der atmosphärische Eintrag ist relativ hoch und grösser als der gesamte Austrag.

Tabelle 17: Grenzrelationen von Schwermetall zu Phosphor, die eingehalten werden müssten, um Schwermetalleintrag gleich -austrag zu gewährleisten. Der zugrunde liegende Schwermetallaustrag ist in Tabelle 16 aufgeführt (P-Düngungsmenge 34.3 kg P ha⁻¹)

Berücksichtigte Faktoren ¹	Cd	Ni	Cr	Hg	As	Pb	Zn	Cu
	Grenzrelationen (mg/kg P)							
Kulturenmix	45.8	271	187	8	155	243	14'697	2'100
Kulturenmix Grenzrelation 1a mit NK-Allok.	43.5	244	154	8	141	217	14'555	2'042
Kulturenmix Grenzrelation 1b mit NK-Allok., atm. Deposition, SW	38.8	890	420	12	140	n. a. ²	14'001	1'721

¹ SW = Sickerwasseraustrag; NK-Allok.= Schwermetalleintrag durch NK-Düngung, atm. Deposition = Schwermetalleintrag durch Deposition aus der Atmosphäre

² n. a.: nicht berechenbar

Eine Reglementierung basierend auf dem Konzept 1 „*Eintrag gleich Austrag*“ wäre für die Schwermetalle Cd, Hg und As möglich. Bei einer applizierten, mittleren P-Düngung von 34.3 kg/ha wird die errechnete Grenzfracht nicht überschritten, legt man die Schwermetallbelastungen der heute verfügbaren MinRec-Dünger zugrunde. Dies zeigt ein Vergleich mit Tabelle 18, in der die vergleichbaren Medianwerte (Schwermetall/P) für fünf MinRec-Kategorien aufgezeigt sind. Eine Reglementierung von Cd, Hg und As, basierend auf dem „*Eintrag gleich Austrag*“-Prinzip wäre entsprechend möglich.

Tabelle 18: Literatur- und Herstellerangaben über Schwermetall- und Phosphorkonzentrationen in MinRec-Düngern (Medianwerte), die in Relationen Schwermetall zu Phosphor (mg/kg P) umgerechnet wurden (schwarz: < *Eintrag = Austrag* erfüllt, rot: *Eintrag = Austrag* nicht erfüllt im Vergleich zu Grenzrelation 1b, siehe Tabelle 19)

MinRec-Typ	Cd	Ni	Cr	Hg	As	Pb	Zn	Cu
	Median der Relationen Schwermetall/P (mg/kg P)							
Abwasser	4.4	75	112	1.49	11.3	74	752	339
F.Wasser	3.1	96	46	0.35	34.5	92	1'346	171
Pyrolyse	10.2	1'142	1'887	1.21	97.5	1'212	28'008	8'422
NassChem	29.0	134	259	1.53	77.1	125	10'611	4'781
ThermoChem	3.2	733	1'649	2.23	33.3	222	13'322	3'661

Für andere Schwermetalle ist eine Reglementierung über das Konzept 1 „*Eintrag gleich Austrag*“ schwierig, da die Höhe der Grenzfracht zu gering wäre und mit einer praxisnahen Düngung von einer Reihe von MinRec-Düngern überschritten wird. Dies zeigt ein Vergleich der errechneten Grenzwertrelationen aus Tabelle 17 mit dem Median vergleichbarer Werte in den heutigen MinRec-Düngern (Tabelle 18). Die Relationen Schwermetall/P in den MinRec-Düngern sind bei Ni, Cr, Pb, Zn und Cu teilweise leicht und auch signifikant höher als die auf der Bilanzierung basierenden Grenzrelationen (Tabelle 17).

6.2 Anorganische Schadstoffe: Konzept 2 „Reduzierte Akkumulation“

Obwohl eine ausgeglichene Bilanz von Schadstoffeinträgen- und -austrägen ein anzustrebendes Ziel sein sollte, gibt es umweltrelevante Überlegungen, die eine leichte Einschränkung dieses Konzeptes nötig machen. Eine Einschränkung dieses Konzeptes kann durchaus vorteilhaft sein, falls Umweltbeeinträchtigungen als gering eingeschätzt werden können, welche durch andere nachhaltige Effekte aufgewogen werden, wie zum Beispiel das Rezyklieren von Abwasser-P oder die Vermeidung von Cadmium- und Uran-Anreicherung durch mineralische P-Dünger.

Wird eine Akkumulation von Schadstoffen toleriert, muss die entstehende Bodenbelastung vertretbar sein. Aus diesem Grund wurde das Ausmass der Schwermetallakkumulation in Böden durch MinRec-Dünger quantifiziert mit dem Ziel, human- und ökotoxikologische Auswirkungen auch nach langfristigen MinRec-Applikationen auszuschliessen. Die VBBo-Richtwerte garantieren die langfristige Bodenfruchtbarkeit und basieren auf ökotoxikologischen Studien. Humantoxikologisch kritisch werden Schadstoffe frühestens ab Erreichen des VBBo-Prüfwertes, der generell höher liegt als der Richtwert. Deshalb wurden die Richtwerte im Konzept 2 als maximal tolerierbare Konzentrationen in Böden herangezogen, die jedoch erst nach sehr langer Zeit erreicht werden dürften.

Auf dieser Basis wurden die Anzahl Jahre berechnet, die nötig wären, um die heutigen Schwermetallkonzentrationen in landwirtschaftlichen Böden auf den VBBo-Richtwert anzuheben. Die jährliche Schwermetallakkumulation durch MinRec- oder andere Dünger ergibt sich aus der P-Düngerate (34.3 kg P/ha) und der Schwermetallrelation zu P. Diese wurde variiert, um deren Auswirkungen auf die Akkumulation abschätzen zu können. Die mögliche Problematik einer Schwermetallakkumulation kann an der Anzahl Jahre eingeschätzt werden, die zum Erreichen des VBBo-Richtwertes nötig wären (Bezugsgrösse ist hier der Oberboden 0-20 cm und eine Bodendichte von 1,5 g/cm³).

Zur Berechnung der Anzahl Jahre mussten weitere Annahmen getroffen werden. Schwermetallflüsse in landwirtschaftlichen Böden sind, neben Düngergaben, auch durch atmosphärische Deposition und Sickerwasseraustrag bestimmt. Diese beiden Grössen werden mangels verlässlicher Daten oder anderen Gründen nicht immer berücksichtigt. Entsprechend haben wir Akkumulations-szenarien mit und ohne diesen Grössen berechnet.

Die Auffüllzeit bis zum Erreichen des VBBo-Richtwertes ist auch von der ursprünglichen Belastung des Bodens abhängig. Wir haben diesbezüglich zwei verschiedene Szenarien berücksichtigt. Einmal wurde der Median der Schwermetallkonzentration in Böden als Anfangskonzentration gewählt. Als „Worst case“-Variante wurde das Szenario betitelt, indem stärker belastete Böden als Ausgangswert gewählt wurden. Hierfür wurden die 90. Perzentile der Schwermetallkonzentrationen in den Ackerbauflächen des Nationalen Bodenbeobachtungsnetzes (NABO) (Gubler et al. 2015) herangezogen.

Die drei Szenarien, die für Ni, Cr, Pb, Zn und Cu berechnet wurden, stellen sich wie folgt dar:

Szenario 1: Als „heutige Schwermetallkonzentrationen“ wurden die Mediane der Schwermetallkonzentrationen von landwirtschaftlichen Böden angenommen. Sickerwasseraustrag wurde berücksichtigt.

Szenario 2: Als „heutige Schwermetallkonzentrationen“ wurden die Mediane der Schwermetallkonzentration von landwirtschaftlichen Böden angenommen. Sickerwasseraustrag wurde als Null erachtet.

Szenario 3: Als „heutige Schwermetallkonzentrationen“ wurden die 90%-Perzentilen der gemessenen Schwermetallkonzentrationen von landwirtschaftlichen Böden angenommen. Sickerwasseraustrag wurde als Null erachtet.

Alle berechneten Szenarien berücksichtigen den Austrag durch die Erntegüter sowie die Einträge durch die NK-Düngerapplikation und die atmosphärische Deposition. Für den Sickerwasseraustrag und die Anfangskonzentration im Boden wurden Varianten berechnet (Tabelle 19). Die verwendeten Anfangskonzentrationen (Median- und 90.-Perzentil-Werte der NABO-Standorte) (Gubler et al. 2015) sind in Tabelle 20 zusammengestellt.

Die berechneten Anzahl Jahre für die verschiedenen Szenarien sind in Tabelle 21 bis Tabelle 25 dargestellt und für Nickel exemplarisch in Abbildung 9 gezeigt.

Tabelle 19: Szenarien zur Berechnung der Schwermetallakkumulation und berücksichtigte Faktoren

Szenarien	Kultur- austrag	NK- Dünger- allokation	Atmosph. Deposition	Sicker- wasser	Median Boden- konz.	90. Perz. Boden- konz.
Szenario 1 (mit SW)	X	X	X	X	X	-
Szenario 2 (ohne SW)	X	X	X	-	X	-
Szenario 3 (worst case)	X	X	X	-	-	X

Tabelle 20: Schwermetallgehalte (Median) der NABO-Dauerbeobachtungsflächen auf Ackerbauböden (Daten: Gubler et al. 2015)

Schwermetall	Standorte	10%- Perzentile	Median	90%- Perzentile	VBBO- Richtwert
		(mg/kg)			
Cd	Ackerbau	0.16	0.25	0.40	0.8
Ni	Ackerbau	16.3	24.8	48.2	50
Cr	Ackerbau	19.5	25.2	40.5	50
Hg	Ackerbau	0.05	0.07	0.17	0.5
Pb	Ackerbau	15.5	23.5	31.7	50
Zn	Ackerbau	40	53.4	88.0	150
Cu	Ackerbau	13.2	20.7	40.8 ¹	40

¹ 90%-Perzentile > VBBO Richtwert

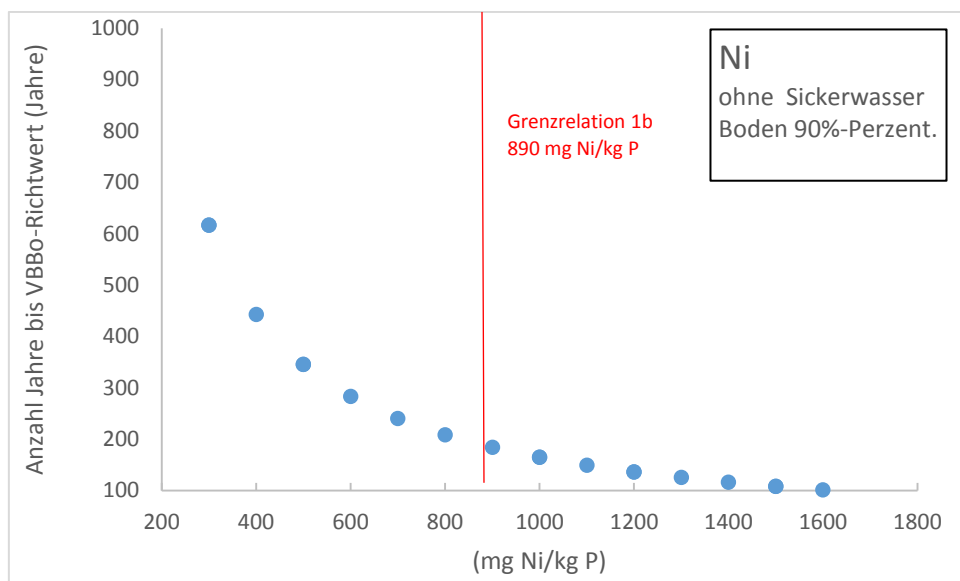


Abbildung 9: Relation Ni zu P und Anzahl Jahre bis zum Erreichen des VBo-Richtwertes („Worst case“-Szenario, ohne Berücksichtigung von Sickerwasseraustrag). Die rote Linie zeigt Grenzrelation 1b.

Tabelle 21: Relationen Nickel zu P und Anzahl Jahre bis zum Erreichen des VBo-Richtwertes, berechnet für drei Szenarien (SW: Sickerwasseraustrag)

Ni	mit SW	ohne SW	ohne SW
Relation	Boden Median	Boden Median	Boden 90. Perzentil
(mg Ni /kg P)	(Jahre bis VBo-Richtwert)		
300	n. a.	8'630	616
500	n. a.	4'840	346
1'000	20'053	2'307	165
1'200	7'112	1'908	136
1'500	3'614	1'514	108
2'000	1'986	1'127	81
2'500	1'369	898	64

Tabelle 22: Relationen Chrom zu P und Jahre bis zum Erreichen des VBBo-Richtwertes, berechnet für drei Szenarien (SW = Sickerwasseraustrag)

Cr	mit SW	ohne SW	ohne SW
Relation	Boden Median	Boden Median	Boden 90. Perzentil
(mg Cr/kg P)	(Jahre bis VBBo-Richtwert)		
250	n. a.	14'078	5'393
500	26'957	5'368	2'056
1'000	3'737	2'399	919
1'500	2'008	1'545	592
2'000	1'372	1'139	436
3'000	841	747	286
4'000	606	556	213
4'500	532	493	189

Tabelle 23: Relationen Blei zu P und Jahre bis zum Erreichen des VBBo-Richtwertes, berechnet für drei Szenarien (SW: Sickerwasseraustrag)

Pb	mit SW	ohne SW	ohne SW
Relation	Boden Median	Boden Median	Boden 90. Perzentil
(mg Pb /kg P)	(Jahre bis VBBo-Richtwert)		
500	4'191	4'062	2'805
1'000	2'201	2'165	1'495
1'500	1'492	1'476	1'019
2'000	1'129	1'119	773
2'500	908	902	623
3'000	759	755	521
4'500	509	507	350

Tabelle 24: Relationen Zink zu P und Jahre bis zum Erreichen des VBBo-Richtwertes, berechnet für drei Szenarien (SW: Sickerwasseraustrag)

Zn	mit SW	ohne SW	ohne SW
Relation	Boden Median	Boden Median	Boden 90. Perzentil
(mg Zn /kg P)	(Jahre bis VBBo-Richtwert)		
15'000	8'424	3'696	2'372
20'000	1'407	1'160	744
25'000	768	688	441
30'000	528	489	314
35'000	402	379	243
40'000	325	310	199
45'000	273	262	168

Eine wichtige Ausnahme musste für Kupfer bei den Berechnungen des 90. Perzentil-Szenarios gemacht werden. Die 90.-Perzentile der NABO-Messungen (40.8 mg Cu/kg) ist für Kupfer schon höher als der VBBo-Richtwert (40 mg Cu/kg). Mögliche Auffülljahre gäbe es also nicht. In diesem Fall wurde eine zusätzliche Variante mit einer Bodenstartkonzentration von 30 mg/kg berechnet. Diese Konzentration liegt mittig zwischen dem NABO-Medianwert von 20.7 mg Cu/kg und dem VBBo-Richtwert von 40 mg Cu/kg.

Tabelle 25: Relationen Kupfer zu P und Jahre bis zum Erreichen des VBBo-Richtwertes, berechnet für drei Szenarien (SW: Sickerwasseraustrag)

Cu	mit SW	ohne SW	ohne SW	ohne SW
Relation	Boden Median	Boden Median	Boden 90. Perzentil	Boden 30 mg Cu/kg
(mg Cu/kg P)	(Jahre bis VBBo-Richtwert)			
3'000	1'319	1'057	0	548
4'000	741	650	0	337
5'000	515	469	0	243
6'000	394	367	0	190
7'000	320	302	0	156
8'000	269	256	0	133
9'000	232	222	0	115
10'000	204	196	0	102

6.3 Organische Schadstoffe: Konzept 3 „Gleiches zu Gleichem“

Die organischen Schadstoffe PAK, PCB und PCDD/F sind in den untersuchten MinRec-Produkten in der Regel sehr gering. Deshalb kann zur Ableitung von Grenzwerten das Prinzip „Gleiches zu

Gleichem“ angewandt werden (Tabelle 28). Dieses Prinzip geht davon aus, dass Stoffe, die einem System zugeführt werden, höchstens die gleiche Schadstoffkonzentration haben, wie die Schadstoffkonzentration im System selber (hier Ackerboden). Sofern sich die Trägermatrix nicht abbaut, kann bei beliebig oft wiederholten Einträgen die gesetzte Grenzkonzentration nicht überschritten, sondern nur angenähert werden. Dieser Ansatz lässt auch zu, dass Austräge durch Pflanzen, Sickerwasser, Abbau und Verflüchtigung nicht berücksichtigt werden müssen. Weil aufgrund der Persistenz und der geringen Wasserlöslichkeit dieser organischen Schadstoffe davon ausgegangen werden kann, dass die Austräge aus dem Boden tatsächlich sehr gering sind, kann dieser Ansatz als konservativ betrachtet werden. Allerdings birgt er zwei Unsicherheiten: a) die Trägermatrix von MinRec-Düngern bleibt nicht vollständig erhalten und b) der atmosphärische Eintrag bleibt unberücksichtigt. Deshalb wurden unter Berücksichtigung der atmosphärischen Deposition sowie des Totalabbaus der Düngermatrix die reinen Schadstoffeinträge als Eintragsgrößen eingesetzt, um die Auffüllzeiten in Jahren bis zum Erreichen der VBBo-Richtwerte zu berechnen (analog Konzept 2, aber ohne Austräge). Als „*Gleiches zu Gleichem*“-Grenzwert wurden die VBBo-Richtwerte eingesetzt, da die Gehalte in Schweizer Ackerböden stark variieren und sich ein repräsentativer Mittelwert für die aktuelle Zustandsgrösse (*Gleichem*) nicht ableiten lässt.

Für die Berechnung der Auffüllzeiten wurden die Abbauraten nicht berücksichtigt. Halbwertszeiten wurden schon mehrfach bestimmt, hängen aber von vielen Faktoren ab. Zum Beispiel wurde die Halbwertszeit von PCDD/F in Böden als mindestens 10 Jahre angegeben, aber für Unterböden wurden auch schon 25-100 Jahre angegeben (Wittich 1998). Die berechneten Auffüllzeiten sind deshalb als konservative Werte zu betrachten.

6.3.1 Bilanzierung: Resultierende Frachten

Die Hintergrundkonzentrationen von PAK, PCB und PCDD/F in Böden sind in Tabelle 26 aufgeführt. Die atmosphärische Belastung durch organische Schadstoffe ging in den letzten Jahrzehnten teilweise stark zurück (Bogdal et al. 2008), was sich auch tendenziell in den Bodenkonzentrationen niederschlägt. Aus diesem Grund ist es wichtig zu beachten, *wann* die Proben gewonnen wurden.

Die atmosphärische Deposition von organischen Schadstoffgruppen erfolgt nicht in Routinemessungen wie bei den Schwermetallen. Deshalb musste diese Informationen über die Belastung durch atmosphärische Deposition aus verschiedenen Quellen herangezogen werden. Die zur Verfügung stehenden Daten für unbelastete Standorte in der Schweiz oder Deutschland sind in Tabelle 27 zusammengefasst.

Tabelle 26: Gehalte von organischen Schadstoffen in Böden der Schweiz und Deutschland

Datenquelle	PAK	PCB	dl PCB	PCDD/F
	(µg/kg)	(µg/kg)	(ng I-TEQ/kg)	
Boden (CH) (1990-96) ³		16		5.5
Boden (CH) (1995-99) ¹	163 ^{1b}	1.6		
Boden (CH) (2002) ²		2.6		2.5
Boden (D) ⁴		34		3.0
Variationsbreite Boden (CH) ²	32-8'465	1.1-3.7		1.1-4.3
VBBö-Richtwert (Prüfwert)	1'000	(200) ⁶		5.0 ⁵

¹ Desaulles et al. (2008), (^{1b} B(a)P 13 µg/kg, Range 0.5-1'129 µg/kg), PCB-IRMM 7 Kongenere

² Schmid et al. (2005), Medianwerte und Variationsbreite

³ Keller und Desaulles (2001)

⁴ Umweltbundesamt (2005)

⁵ ng WHO-TEQ₂₀₀₅/kg

⁶ Prüfwert für Nahrungspflanzenanbau, bei „Nutzung mit möglicher direkter Bodenaufnahme“ gilt der Prüfwert = 100 µg/kg

Tabelle 27: Atmosphärische Deposition von PAK, PCB und PCDD/F pro Hektar und Jahr

Datenquelle	Erfasst	Land	PAK	PCB	dl PCB	PCDD/F
			(mg/ha*a)		(µg I-TEQ/ha*a)	
Umweltbundesamt (2005)	1989-2004	D		146	1.46	18.3 ³
Fuchs et al. (2010)	2006	CH	1'600			
Glüge et al. (2016) (Modell)	2017	CH		25.5		
Bogdal et al. (2008) (Messung)	2007	CH		11.0		
Meteorological Synthesizing Centre East (MSCE)	2014	CH	2'540 ¹	2.9 (No153) ²		24

¹ PAK sind berechnet auf der Basis, dass B(a)P 5 % der Summe EPA-PAK15 ausmacht; Messwert 127 mg (BaP)/ha*a

² PCB 153, PCB 138+153+180 sind etwa 50 % des Gesamt-PCB-Gehaltes (Bundesinstitut für Risikobewertung, D) und PCB 153 ist ungefähr die Hälfte der Summe von PCB 138, 153 und 180 (Koopman-Esseboom et al. 1994). Berechnet ergäbe das ungefähr eine PCB-Gesamtmenge von etwa 12 mg/ha*a.

³ WHO-TEQ

Die potenzielle Akkumulation der drei untersuchten organischen Schadstoffgruppen durch atmosphärische Deposition und zusätzliche MinRec-Dünger-Anwendung ist in Tabelle 28 dargestellt. Um die Belastung durch MinRec-Dünger berechnen zu können, wurde ein geringer P-Gehalt von 5 % P₂O₅ für den MinRec-Dünger angenommen, was einer Gesamt-Düngermenge von 1'573 kg entspricht (Applikation 34.3 kg P/ha). Die Angaben über die potenziellen atmosphärischen Depositionen sind Tabelle 27 entnommen, wobei Werte aus der Schweiz verwendet wurden, ausser bei PAK, da der Schweizer Wert auf einer Hochrechnung auf der Basis von B(a)P basiert.

Die errechneten Akkumulationsjahre, bis der VBBö-Richtwert erreicht ist, sind ebenfalls in Tabelle 28 aufgeführt. Sie bewegen sich zwischen ca. 20'000 und 90'000 Jahren. Da für PCB kein VBBö-Richtwert besteht, reduzierten wir den Prüfwert um den Faktor 10 und nahmen ihn als „Richtwert“ an. Dieser Wert von 20 µg/kg (Summe der 6 Indikator-PCBs) ist um einen Faktor 10 höher als der der momentane Hintergrundwert von PCB in landwirtschaftlichen Böden. Die Akkumulation im Boden wurde mit einer mittleren Bodendichte von 1.5 g/cm³ berechnet.

Tabelle 28: Potenzielle Akkumulation von organischen Schadstoffen bis zum VBBo-Richtwert

	PAK	PCB ¹	dl-PCB	PCDD/F
	(µg/kg)		(ng I-TEQ/kg)	
MinRec-Dünger				
Gehalt an organischen Schadstoffen	1'000	20		5
Bilanz/Eintrag	(mg/ha*a)	(mg/ha*a)		(µg/ha*a)
Applikation mit MinRec-Dünger (5 % P ₂ O ₅)	1'573	31.0		8.0
Atmosphärische Deposition	1'600	25.5	1.46	24.0
Summe (Eintrag)	3'173	57.0		31.9
Auswirkung im Boden	(µg/kg)	(µg/kg)		(ng I-TEQ/kg)
Änderung Bodenkonzentration (20 cm Tiefe) ²	0.0424	0.0008		0.0004
Bodenkonzentration aktuell (Median) ³	163	2.6		2.5
VBBo-Richtwert Boden	1'000	20		5
Akkumulationsjahre				
Jahre bis Erreichen des VBBo-Richtwertes	79'136	91'644		23'536

¹ PCB-„Richtwert“ angenommen = (VBBo Prüfwert)/10 = (200 µg/kg)/10

² angenommene Bodendichte 1.5 g/cm³

³ Schmid et al. (2005)

Die nach dem Prinzip „Gleiches zu Gleichem“ herangezogenen Konzentrationen an organischen Schadstoffen können auch in Relationen umgerechnet werden, wenn die P-Konzentration im Dünger bekannt ist. Für gängige MinRec-P-Konzentrationen zwischen umgerechnet 5 und 20 % P₂O₅ taten wir das in Tabelle 29. Diese Relationen nehmen mit zunehmender P-Konzentration im Dünger ab. Dies zeigt das Phänomen, dass man mit festen Konzentrationen pro Einheit Trockensubstanz hochkonzentrierte P-Dünger benachteiligen würde. Ihre Schadstofffracht wäre geringer als bezüglich P weniger konzentrierten Düngern.

Man könnte dies ausgleichen, indem man eine Schadstoff/P-Relation reglementiert, die an einem Düngerniveau festgemacht wird. Zum Beispiel könnte man den Mindestgehalt eines P-Düngers auf 5 % P₂O₅ festlegen, damit ergäbe sich für PAKs eine Grenzrelation von 45.8 mg PAK/kg P. Und man könnte diese Relation auch auf höher konzentrierte P-Dünger anwenden. Ein strikt ausgelegtes „Gleiches zu Gleichem“-Prinzip wäre dann nicht mehr erfüllt, aber die hergeleiteten, niedrigen Grenzrelationen würden immer noch die Nachhaltigkeit des Systems gewährleisten.

Tabelle 29: Organische Schadstoffe: Konzentration, Applikation und Schadstoff/P-Relation bei unterschiedlichem P₂O₅-Gehalt

	PAK	PCB	dl-PCB	PCDD/F
	(µg/kg)		(ng TEQ/kg)	
MinRec-Dünger				
Gehalt an organischen Schadstoffen	1'000	20		5
Eintrag Schadstoffe (34,3 kg P/ha Jahr)	(mg/ha*a)	(mg/ha*a)		(µg/ha*a)
Applikation mit MinRec-Dünger (5 % P ₂ O ₅)	1'573	31.0		7.9
Applikation mit MinRec-Dünger (10 % P ₂ O ₅)	786	15.7		3.9
Applikation mit MinRec-Dünger (20 % P ₂ O ₅)	393	7.9		2.0
Relation org. Schadstoff/P (34,3 kg P / ha Jahr)	(mg/kg P)	(mg/kg P)		(ng I-TEQ/kg P)
MinRec-Dünger (5 % P ₂ O ₅)	45.8	0.916		229
MinRec-Dünger (10 % P ₂ O ₅)	22.9	0.458		115
MinRec-Dünger (20 % P ₂ O ₅)	11.5	0.229		57

Die gemessenen Mengen an organischen Schadstoffen, die in den MinRec-Gruppen gefunden wurden (Tabelle 30), sind für PAK und PCB meist deutlich unter dem angedachten Grenzwert. Die PCDD/F wären teilweise darüber. Eine Reglementierung über Grenzrelationen würde dies sehr viel spezifischer gestalten.

Tabelle 30: Mittelwerte an gemessenen PAK, PCB und PCDD/F in MinRec-Düngern

MinRec-Produkte	PAK ¹ (µg/kg)	PCB ² (µg/kg)	dl-PCB+ PCDD/F (ng WHO-TEQ ₂₀₀₅ /kg)	
Struvit/F.Wasser	500 (bis 8'000)	1.23		0.15
Nasschemisch	200 (bis 35'000)	0.46		5.62
Thermochemisch (Pyrolyse)	140 (bis 10'000)	0.67		7.47
Vorgeschlagene Grenzwerte basierend auf MinRec-Gehalten gemäss Tabelle 29	1'000	20		5.0 ³

¹ 16 EPA-PAK

² Summe 6 i-PCB + PCB 118

³ Σ I-TEQ₂₀₀₅

6.4 Diskussion

6.4.1 Anorganische Schadstoffe

Grenzwerte für anorganische Schadstoffe in Düngern können auf Basis verschiedener Grundüberlegungen abgeleitet werden. Ökotoxikologische Ansätze setzen eine Vielzahl von Experimenten voraus wie Risikoanalysen, die Expositionsszenarien modellieren und diese in Bezug zu ökotoxikologischen Werten setzen (Kraus et al. 2015) und das ALARA-Prinzip (as low as reasonably achievable), das Machbarkeiten mit berücksichtigt. Das Nachhaltigkeitsprinzip gründet darauf, das Schutzgut Boden für kommende Generationen zu erhalten und eine Schadstoffakkumulation wenn möglich zu vermeiden. Es setzt eine ausgeglichene Bilanz von Schadstoffeinträgen und -austrägen voraus.

Wir haben eine Bilanzierung für Schwermetalle der ackerbaulich genutzten Flächen der Schweiz (ausser Sonderkulturen) durchgeführt. Dies setzt gewisse Annahmen voraus. Zum Beispiel wurden die Schwermetallgehalte in Stroh als Entzug gerechnet, was in anderen Studien teilweise unterschiedlich gehandhabt wird (Bannick et al. 2001). Darüber hinaus war die Datenlage für einzelne ertragreiche Kulturen wie z. B. Zuckerrübe sehr klein. Weiterhin hat die Schweiz, im Gegensatz zu vielen anderen europäischen Ländern, einen relativ hohen Anteil an Kunstwiesen, die generell einen hohen Schadstoffentzug aufweisen. Dieses Details müssen berücksichtigt werden, wenn man die hier dargestellten Berechnungen mit vergleichbaren Studien anderer europäischer Länder vergleichen will (Bannick et al. 2001; Knappe et al. 2008).

Im Gegensatz zu anderen Bilanzgrössen steht die Bilanzierung von Pflanzenentzug allerdings auf einer relativ breiten Datenbasis. Die Messung der atmosphärischen Deposition hat ihre eigenen technischen Tücken, da sie aus nasser und trockener Deposition besteht und ungleich weniger Messdaten vorliegen. Der Sickerwasseraustrag für Schwermetalle ist messtechnisch noch weit schwieriger zu erfassen und stützt sich generell auf wenige gemessene Daten (Bielert et al. 1999; Blum et al. 2005). Deshalb wird sie oft mittels Modellierungen abgeschätzt (Kraus et al. 2015).

Dennoch zeigen Bilanzierungen die Spielräume auf, in denen Schwermetallapplikationen durch Düngergaben langfristig möglich sind. Unsere Berechnungen haben gezeigt, dass für Cd, Hg und As eine ausgeglichene Bilanz („Eintrag = Austrag“) mit der langjährigen Applikation von heute verfügbaren MinRec-Düngern vereinbar wäre. Dies zeigte sich anhand von zwei Berechnungsansätzen, einmal mit und einmal ohne Berücksichtigung von atmosphärischer Deposition und Sickerwasseraustrag. Die Schwermetallfracht, die durch Düngerapplikation noch erlaubt wäre, kann mit einer Relation über Grenzfracht Metall/Normdüngung mit Phosphor sehr viel spezifischer reglementiert werden als mit Konzentrationen pro Trockenmasse. Viele MinRec-Dünger könnten eine bilanzorientierte Grenzrelation einhalten. Im Gegensatz dazu würde eine Reglementierung über Konzentrationen pro Trockenmasse vielen MinRec-Düngern den Zugang zum Markt versperren, obwohl die Frachten bei einer Normdüngung unbedenklich wären. Demgegenüber würde eine Reglementierung über Konzentrationen pro Trockenmasse Produkte wie Kompost ungerechtfertigt bevorteilen, weil sie geringe Konzentrationen aufweisen, aber durch eine geringe Nährstoffdichte hohe Applikations- und Schwermetallfrachten nach sich ziehen. Eine Reglementierung über die Relation Schwermetall zu Phosphor ist demgegenüber ein sehr viel genaueres Werkzeug.

Trotz dieser erhöhten Präzision in der Reglementierung ist eine ausgeglichene Bilanz für einige Schwermetalle schwer zu erreichen. Zum Beispiel wird Blei nur in sehr geringer Masse von Pflanzen aufgenommen, während der atmosphärische Eintrag trotz verbesserter Luftqualität immer noch sehr dominierend ist. Weiterhin wären bei Cr, Ni, Zn und Cu die Spielräume für die Applikation von MinRec-Düngern sehr klein und leichte Akkumulationen sollten in Erwägung gezogen werden.

Akkumulationen allein müssen nicht zwangsläufig ein Problem darstellen; es muss zwischen minimaler und gravierender Akkumulation unterschieden werden und Werte in diesem Bereich eingeordnet werden.

Durch die Berechnung der Akkumulationsjahre bis zum Erreichen des VBBo-Richtwertes kann man das Ausmass der Akkumulation einordnen und bewerten. Eine Schwermetallakkumulation nach langjähriger MinRec-Applikation bis zum VBBo-Richtwert würde sich bei den von uns untersuchten MinRec-Düngern über mehr als 100 Jahre und oft auch über tausende Jahre hinziehen. Bei einem Zeitraum von über tausend Jahren stellt die Akkumulation ein kleineres Problem dar. Dies gilt für die Elemente Cr und Pb.

Etwas anders stellt sich die Lage bei Zn und vor allem Cu dar, wo ein Erreichen des VBBo-Richtwertes unter „Worst case“-Szenarien möglich wäre. Die „Worst case“-Szenarien basieren allerdings auf erhöhten Boden-Startkonzentrationen (90. Perzentile der gegenwärtigen Gehalte im NABO-Messnetz), die nur noch bis zum VBBO-Richtwert aufgefüllt werden könnten. Es ist zu vermuten, dass erhöhte Cu- und Zn-Gehalte in Böden vor allem auf Betrieben mit hohem Viehanteil auftreten. Mineralische Dünger, oder die Alternative MinRec-Dünger, würden aber vor allem auf vieharmen oder viehlosen Betrieben eingesetzt. Dies macht das wirkliche Auftreten des „Worst case“-Szenario für Cu sehr viel weniger wahrscheinlich. Darüber hinaus sind Cu und Zn Spurenelemente, deren Ausbringung auf speziellen Flächen durchaus gewollt ist. Nichtsdestotrotz sollte eine Grenzrelation relativ konservativ bestimmt werden, damit das Bodenleben und das Grundwasser nicht beeinträchtigt werden, während der Mensch diesbezüglich wenig gefährdet ist (Kraus et al. 2015).

Für Nickel stellt sich der Spielraum, nach den Bilanzrechnungen, sehr unterschiedlich dar, je nachdem ob der Sickerwasseraustrag berücksichtigt wird oder nicht. Eine ausgeglichene Ni-Bilanz ist mit einer langjährigen MinRec-Düngung in den meisten Fällen vereinbar, wenn der Sickerwasseraustrag berücksichtigt wird. Ausgangsdaten zeigten einen signifikanten Austrag an Ni durch das Sickerwasser. Durch Einbeziehung dieser, in Böden real existierenden Grösse, ist das Risiko der Ni-Akkumulation in Böden als eher gering einzustufen, was ein geringes Gefährdungspotenzial für das Schutzgut Boden bedeutet. Allerdings kann ein Sickerwasseraustrag das Schutzgut Grund- oder Oberflächenwasser potenziell beeinflussen. In Risikoanalysen wird ein Gefährdungspotenzial meist für diverse Schutzgüter oder Zielorganismen modelliert. In der Risikoanalyse von Kraus et al. (2015) wird z. B. das Risiko durch Ni für das Grundwasser nach einer MinRec-Düngerapplikation einiges höher eingeschätzt als für Bodenorganismen oder den Menschen. Diese Risikoanalysen basieren auf modellierter Exposition und ökotoxikologischen Daten. Grenzrelationen für Ni sollten daher eher konservativ gewählt werden, obwohl die Akkumulationszeiträume sich als untergeordnetes Problem darstellen.

Um ausser den Akkumulationszeiträumen noch andere Kriterien zur Grenzwertfindung heranziehen zu können, wurde ein Set von Relationen (Schwermetall zu Phosphor) in Konzentrationsdaten umgerechnet, um sie mit Literatur- oder ökotoxikologischen Daten vergleichen zu können. Zur Umrechnung der Relationen (Schwermetall/P) in Konzentrationen benötigt man die P-Konzentration eines MinRec-Düngers. Für die Umrechnung nahmen wir 10 % P_2O_5 an, also etwa die Gehaltsuntergrenze unserer analysierten MinRec-Dünger, mit P_2O_5 -Konzentrationen zwischen 10 und 46 %.

Schwermetallkonzentrationen, die sich demnach aus den Grenzrelationen ergeben, sind für die meisten Schwermetalle geringer als die Konzentrationen, die Kraus et al. (2015) nach dem ALARA-Prinzip ableiteten (Tabelle 31). Beim Vergleich mit den von Kraus et al. (2015) abgeleiteten Konzentrationen ist jedoch zu berücksichtigen, dass diese speziell für deutsche Verhältnisse

erarbeitet wurden, basierend auf einer mittleren P-Düngung von 26 kg/ha und einer durchschnittlichen Schwermetallbelastung deutscher Böden.

Weiterhin sind die Werte unseres Beispiels in der Regel im unteren Bereich des toxikologischen Bereiches, der durch die „predicted no effect concentration“ für bestimmte Zielorganismen bestimmt wird. Nur für Zn ist der toxikologisch definierte Konzentrationsbereich sehr begrenzt und mit einigen MinRec-Düngern nur schwerlich einzuhalten.

Tabelle 31: Grenzrelationen Schwermetall/P: Grenzrelationen 1a und 1b übersetzt in Konzentrationswerte und Vergleich mit der Studie von Kraus et al. (2015)

Attribut	Cd ⁷	Ni	Cr	Hg ⁷	As ⁷	Pb	Zn	Cu
Relation (mg/kg P) (ein Beispiel)								
Grenzrelation 1a (Schwermetall/P)	44	244	154	8	141	217	14'555	2'042
Grenzrelation 1b (Schwermetall/P)	39	890	420	12	140	na	14'001	1'721
Konzentration (mg/kg)								
Grenzrelation 1a (bei Dünger-P-Gehalt von 10 % P ₂ O ₅)	1.9	11	6.7	0.35	6.1	9.5	635	89
Grenzrelation 1b (bei Dünger-P-Gehalt von 10 % P ₂ O ₅)	1.7	39	18	0.52	6.1	na	610	75
Konzentration (mg/kg) (aus Kraus et al. 2015)								
Toxikologisches Limit nach PEC = PNEC ⁵	0.13-6.5 ^{4,5}	40-220 ⁴	300	15	350	950	0-500 ⁴	1'100
„Suggested limit“ nach ALARA-Prinzip ⁶	1.5	80	300	1	40	150	1'000-1'500 ¹	900 ²

¹ Für Böden > 3 mg exch. Zn/kg

² Für Böden > 2-4 mg exch. Cu/kg

⁴ abhängig vom Boden-pH

⁵ PEC = PNEC: Predicted Environmental Concentration = Predicted No Effect Concentration

⁶ ALARA = As Low As Reasonably Achievable

⁷ Grenzrelation: „Eintrag = Austrag“

Die mit Bilanzierung berechneten Grenzrelationen sind in Tabelle 32 nochmals zusammen gefasst, während die Szenarien für Akkumulationszeiten in Kapitel 6.2 aufgeführt sind. Wenn Akkumulationszeiten notwendig werden, sollten Grenzrelationen eher konservativ und zusätzlich oder temporär nach dem ALARA-Prinzip gewählt werden. Der Vergleich mit ökotoxikologischen Studien, die noch andere Schutzgüter als den Boden berücksichtigen, war im Rahmen dieser Studie nicht möglich.

Tabelle 32: Potenzielle Grenzrelationen von Schwermetall zu Phosphor für Konzept 1 und 2 (Zusammenfassung)

Konzept	Cd	Ni	Cr	Hg	As	Pb	Zn	Cu
	Grenzrelation (mg/kg P)							
Grenzrelation 1a (Eintrag = Austrag) ¹	44	244	154	8	141	217	14'555	2'042
Grenzrelation 1b (Eintrag = Austrag) ²	39	890	420	12	140	n. a. ³	14'001	1'721
Grenzrelation 2 (Akkumulation)	Szenarien siehe Kapitel 6.2							

¹ Kulturaustrag, NK Allokation berücksichtigt

² Kulturaustrag, NK Allokation, atmosph. Deposition, Sickerwasser berücksichtigt

³ n. a.: nicht berechenbar

6.4.2 Organische Schadstoffe

Die Belastung durch die drei organischen Schadstoffgruppen (PAK, PCB und PCDD/F) war in den uns zur Verfügung stehenden MinRec-Düngern grösstenteils sehr moderat bis niedrig, bis auf wenige Ausnahmen.

Die PAK-Gehalte der Dünger waren entweder sehr niedrig oder im Gegenteil sehr hoch. Mittlere Werte waren nicht vertreten. Es war nicht möglich, die hohen PAK-Gehalte einer MinRec-Produktionsweise zuzuordnen, weil jeweils ein Struvit-Produkt, ein nasschemisch gewonnenes Produkt und ein Pyrolyse-Produkt sehr hohe PAK-Gehalte aufwiesen. Die teilweise unterschiedlichen und quellspezifischen relativen Anteile der einzelnen Verbindungen („Fingerprint“) lassen für einzelne MinRec-Dünger auf deren Ursprung oder Machart schliessen. So dominieren in den Pyrolyse-basierten Proben oft die leichteren PAK (insb. Naphthalen), während für MinRec-Dünger basierend auf Klärschlämmen aus Kläranlagen mit Mischkanalisation und Strassenabwässern die schwereren PAK überwiegen. Bei erhöhten PAK-Gehalten erlaubt der Fingerprint also z. T. eine Quellenzuordnung als Basis für allfällige Gegenmassnahmen. Bei dem Typ „Abwasser 1“ treten tatsächlich vermehrt schwerere PAK-Verbindungen auf, was auf eine Zuleitung von Oberflächenwasser (Strassenabfluss) hinweist. Bei dem nasschemischen und dem Pyrolyseprodukt sind, anders als beim Struvit, die leichteren PAK wie vor allem Naphtalene und auch Phenanthrene stärker vertreten.

Die PCB-Konzentrationen in den MinRec-Düngern sind als niedrig einzustufen. In unseren Proben zeigten aus Abwasser gefällte MinRec-Produkte höhere PCB-Gehalte als nasschemisch oder thermochemisch gewonnene Produkte. Dabei gab es nur wenige Ausnahmen.

Die Dioxin- und Furan-Gehalte (PCDD/F) der MinRec-Dünger waren alle unterhalb des ChemRRV-Richtwertes, aber nur teilweise unter dem VBBo-Prüfwert für Böden. Bei dieser Schadstoffgruppe kann man den Einfluss der Verfahrensweise deutlich erkennen. Die Bildung von PCDD/F wird bei Verbrennungsprozessen unter der Präsenz von Chlorid gefördert (Altarawneh et al. 2009). Dies gilt insbesondere bei Kehrlichtverbrennung (Altarawneh et al. 2009; Kulkarni et al. 2008; McKay 2002; Tuppurainen et al. 1998). Auch bei der Pyrolyse können PCDD/F entstehen (Bucheli et al. 2014). Grundsätzlich können sich PCDD/F thermo-chemisch sowohl aus Vorläuferverbindungen wie Chlorbenzolen, -phenolen oder PCB bilden, als auch „de novo“ aus kleineren Molekülen und Chlorid entstehen. Höhere Konzentrationen von Vorläuferverbindungen, aber auch Chlorid, könnten die Bildung und das Vorkommen von PCDD/F auch in MinRec-Proben begünstigen. Eine Entstehung von PCDD/F ist also in verschiedenen MinRec-Produkten durchaus möglich. Allerdings können sehr hohe Temperaturen Dioxine wiederum zerstören. Entsprechend muss für jedes

MinRec-Verfahren differenziert beurteilt werden, ob solch hohe Temperaturen gleichmässig eingehalten werden können, um ein gleichförmig niedrig belastetes Produkt gewähren zu können.

Wenn man potenzielle Akkumulationszeiten der organischen Schadstoffgruppen in Böden als Beurteilungsmass nimmt, sind die Gehalte an organischen Schadstoffen in den meisten MinRec-Düngern wenig problematisch. Die atmosphärische Belastung durch PCB konnte in den letzten Jahren signifikant reduziert werden (Bogdal et al. 2008). Für Klärschlamm, der grossflächig Abwasser sammelt, und somit die allgemeine Belastung von Mensch und Industrie widerspiegelt, waren die Werte eben dieser organischen Schadstoffgruppen in den letzten Jahren womöglich auch rückläufig. Diese Schadstoffgruppen wurden in der Vergangenheit als solche erkannt und in die damalige Reglementierung aufgenommen, was wiederum eine geringere Schadstoffbelastung zur Folge hatte. Die organischen Schadstoffgruppen, die damals auch in der VBBo reglementiert wurden, nahmen wir in unseren neuen Reglementierungsvorschlag mit auf.

Mittlerweile musste die Industrie allerdings verbotene organische Substanzen durch neue ersetzen wie z. B. durch bromierte Flammschutzmittel, die ebenfalls persistent sind (Bogdal et al. 2008). Zinnorganika und Moschusverbindungen sind weiterhin typische Verunreinigungen von Klärschlamm (Kördel et al. 2007). Im Zuge dieses zeitlich limitierten Projektes konnten wir auf neue, persistente Substanzen leider nicht eingehen. Sollten sich Problemsubstanzen herauskristallisieren, sollten diese, obwohl momentan nicht reglementiert, in der Zukunft zusätzlich berücksichtigt werden.

7 Agronomische Anforderungen an MinRec-Dünger

7.1 Einleitung

Die Phosphorverfügbarkeit, im Gegensatz zur N-Verfügbarkeit, ist ungleich schwerer mit chemischen Extraktionsmitteln zu erfassen. Phosphor kann in einer Fülle von chemischen Verbindungen/Kristallen vorliegen, dessen Verfügbarkeit stark variieren kann. Entsprechend wurden über die letzten 100 Jahren einige chemische Extraktionsverfahren entwickelt, die speziell die Verfügbarkeit spezifischer P-Produkte einschätzen sollte. Diese Verfahren waren auf ein spezifisches P-Ausgangsmaterial abgestimmt und nur bedingt ausserhalb dieses Ausgangsmaterials aussagefähig anwendbar. Eine Zusammenfassung gängiger Extraktionsverfahren und deren Anwendungsgebiete zeigt Tabelle 33.

Tabelle 33: Extraktionsmittel zur Bestimmung der Phosphorverfügbarkeit (Daten aus Finck 1979)

Lösungsmittel	Anwendungsbereich	Kommentare
Wasser	Superphosphat u. ä.	Für MinRec-Dünger wenig aussagekräftig (Römer 2006)
Neutrales Ammoncitrat	Superphosphat u. ä.	Extrahiert ein grösseres Spektrum an P-Formen als die AAC-Methode (Kratz et al. 2014).
Alkalisches Ammoncitrat	Rhenaniaphosphat	nur für best. chem. Zusammensetzung von Düngemitteln, z. B. mit Dicalciumphosphat und Fe/Al Phosphate (Kratz et al. 2014)
Zitronensäure 2 %	Thomasphosphat, Fe-P-Komplexe	Löslichkeitsmass für an Eisen-Komplexe gebundenes Phosphat (Finck 1979; Waida and Kehres 2014)
Ameisensäure 2 %	Differenzierung von Rohphosphaten	Differenzierung von Rohphosphaten (Finck 1979)
Konzentrierte Mineralsäure	Gesamt-P	Königswasser, H ₂ SO ₄ , HCl

7.2 Material und Methoden

Die Extraktionen zur Abschätzung der P-Verfügbarkeit der MinRec-Dünger wurden vom Labor für Boden- und Umweltanalytik, Eric Schweizer AG, 3602 Thun (Ibu) durchgeführt. Zum Analysetermin waren noch nicht alle MinRec-Proben verfügbar. Die Probenanzahl ist deshalb hier etwas geringer als bei den auf anorganische Schadstoffe untersuchten Proben. Folgende Extraktionsverfahren wurden von Ibu durchgeführt:

Mineralsäurelösliches P	(Min.)	VDLUFA-Methodenbuch II 4.1.1
Wasserlösliches P	(Wasser)	VDLUFA-Methodenbuch II 4.1.7
Neutral-ammoncitratlösliches P	(NAC)	VDLUFA-Methodenbuch II 4.1.4
Alkalisch-ammoncitratlösliches P	(AAC)	VDLUFA-Methodenbuch II 4.1.5
Zitronensäurelösliches P	(Citr.)	VDLUFA-Methodenbuch II 4.1.3
Ameisensäurelösliches P	(Ameis.)	VDLUFA-Methodenbuch II 4.1.2

7.3 Resultate

Der Gesamt-P-Gehalt der MinRec-Dünger lag zwischen 40 und 210 g P/kg und die Mehrzahl der Proben hatte einen P-Gehalt zwischen 50 und 100 g P/kg (Abbildung 10). Die Mehrzahl der Proben hat also einen P₂O₅-Gehalt von 10.5 bis 23 %. Bemerkenswert ist, dass der Totalaufschluss in

Königswasser bei einigen MinRec-Düngern signifikant mehr P in Lösung brachte als der Aufschluss mit H_2SO_4 . Die HCl-Extraktion lag dazwischen. Dies betraf nur MinRec-Dünger, die aus der Abwasser/Klärschlammphase ausgefällt wurden. Bei den nasschemisch oder thermochemisch gewonnenen Düngern war kein Unterschied zu erkennen. Der Gesamtaufschluss von Phosphor ist eine wichtige Inhaltsangabe an sich. Er ist ein wichtiger Bezugspunkt für die P-Verfügbarkeit, die in Prozent des Gesamt-P angegeben wird sowie die Schadstoff : P-Relation. Die unterschiedliche Extrahierbarkeit in H_2SO_4 , HCl und Königswasser als Gesamt-P ergäbe somit andere Werte für die Verfügbarkeit des durch Fällung gewonnenen Phosphors.

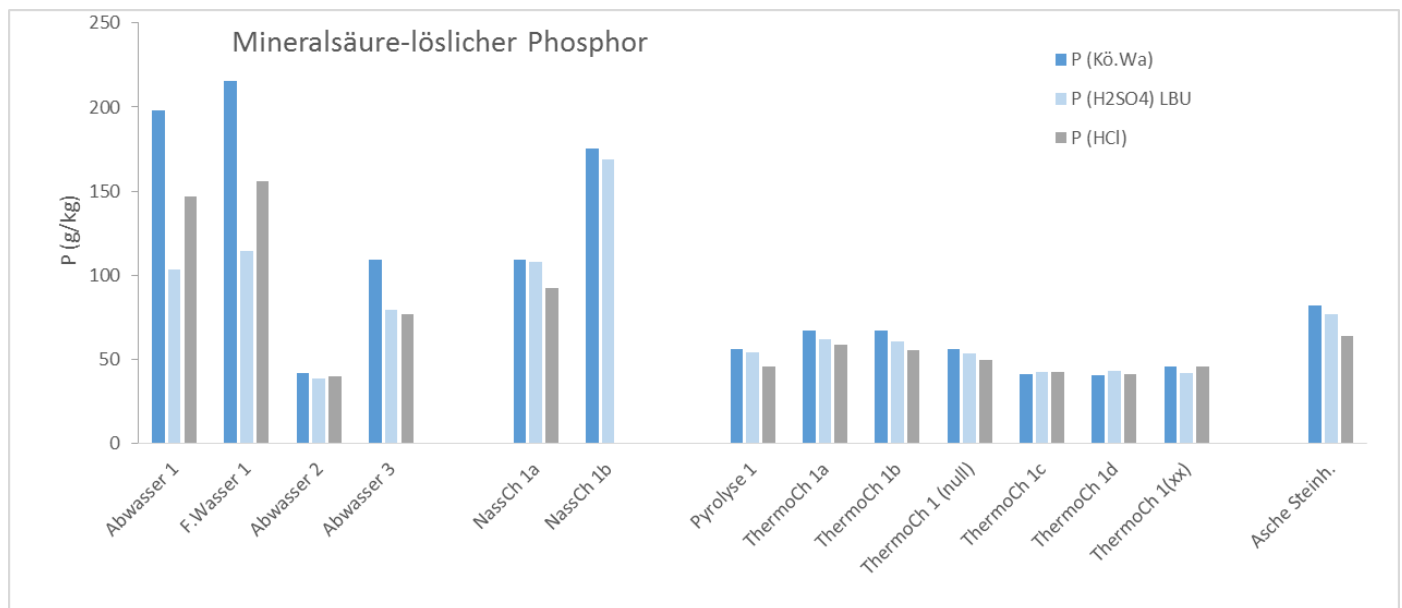


Abbildung 10: Mineralsäure-löslicher Phosphor in MinRec-Düngern. Aufschlüsse in Königswasser (Kö.Wa), Schwefelsäure (H_2SO_4) und Salzsäure (HCl)

Die Wasserlöslichkeit war allgemein sehr gering bei allen MinRec-Düngern, während die Löslichkeit in den anderen Extraktionsmitteln Unterschiede zwischen den Düngern aufzeigte, diese aber je nach Extraktionsmittel anders gewichtet wurden.

Tabelle 34: Phosphorlöslichkeit/-verfügbarkeit nach unterschiedlichen Extraktionsverfahren (vgl. Abschnitt 7.2)

MinRec-Produkt	Wasser	AAC	NAC	Citr.	Ameis.
P-Anteil (%) von Total-P ¹					
Abwasser 1	0.5	8.8	37	51	51
F.Wasser 1	0.6	9.2	50	50	48
Abwasser 2	2.2	74.0	88	92	83
Abwasser 3	1.3	44.8	68	70	70
NassCh 1a	1.4	98.1	93	93	73
NassCh 1b	1.7	91.8	86	87	55
Pyrolyse 1	6.1	84.8	82	70	23
ThermoCh 1a	0.0	7.7	31	63	37
ThermoCh 1b	0.0	9.0	32	68	40
ThermoCh 1 (null)	0.0	6.6	39	62	20
ThermoCh 1c	0.0	16.0	47	89	54
ThermoCh 1d	0.0	14.8	44	95	56
ThermoCh 1 (xx)	0.0	5.7	24	44	17
Asche 1	0.1	22.1	25	51	38

¹ in Königswasser aufgeschlossen

Die Extrahierbarkeit in Neutralem Ammoncitrat (NAC) variiert zwischen 30 und 95 % des Gesamt-P und Zitronensäurelösliches P zwischen 50 und 95 % (Abbildung 11). Bei nasschemisch aus Abwasser gefällten Produkten und auch den Pyrolyse-Produkten ist die NAC- und Citr.-Löslichkeit sehr ähnlich, während ein grosser Unterschied bei den thermochemisch hergestellten Produkten erkennbar ist. Die thermochemischen Proben, deren P nur in NAC zu einem hohen Prozentsatz löslich ist, haben gleichzeitig einen höheren Eisengehalt als die anderen Proben. Nur das Pyrolyseprodukt bildet hier eine Ausnahme.

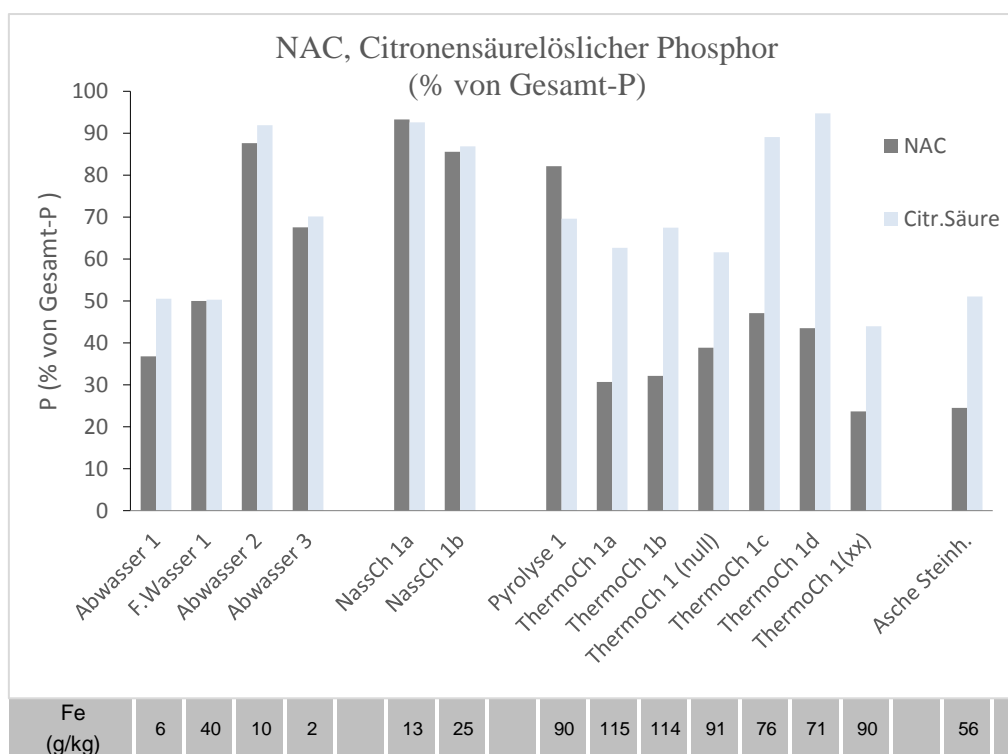


Abbildung 11: Phosphorlöslichkeit (in Prozent des Gesamt-P; Königswasseraufschluss) in NAC und Zitronensäure sowie Eisengehalt verschiedener MinRec-Dünger

Eine Extraktion mit Ameisensäure löst ungefähr gleiche Mengen des Gesamt-P in MinRec-Düngern im Vergleich zur NAC-Extraktion (Abbildung 12). Eine deutliche Ausnahme ist das Pyrolyseprodukt. Ameisensäure wird normalerweise zur Charakterisierung von Rohphosphaten angewendet. Die Extraktion von P mit Alkalischem Ammoncitrat (AAC) zeigt grosse Unterschiede zwischen den MinRec-Düngern und extrahiert im Durchschnitt weit weniger Phosphor als das NAC. Diverse Typen von MinRec-Düngern, Kristallisations-, Nasschemische und Pyrolyse-Produkte zeigen entweder einen sehr hohen Prozentsatz an P-Löslichkeit oder einen sehr niedrigen. Die Konzentration an Fe oder Ca, die eine P-Verfügbarkeit beeinflussen können, sind im Appendix aufgeführt.

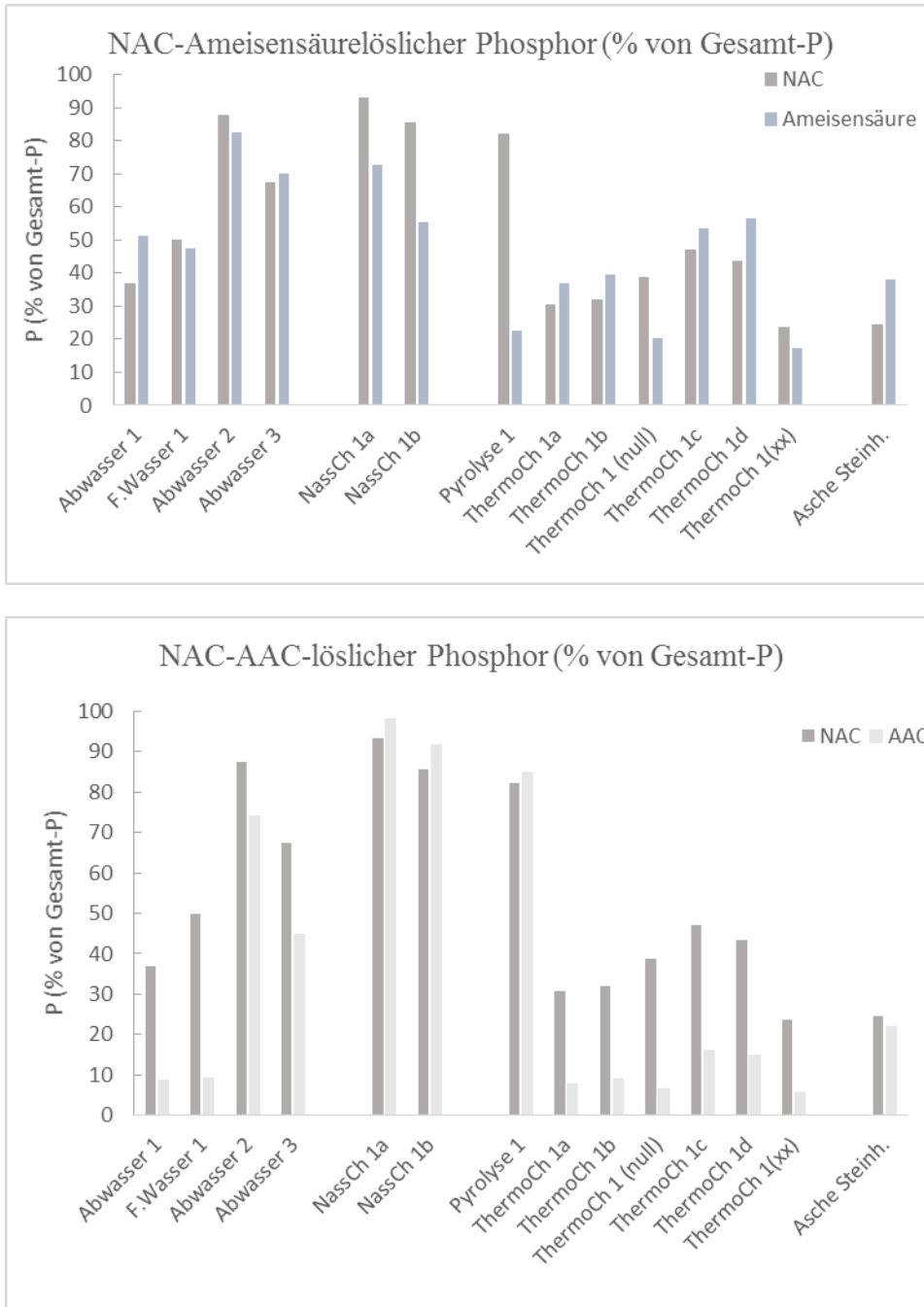


Abbildung 12: Phosphorlöslichkeit (in Prozent des Gesamt-P) verschiedener MinRec-Dünger in NAC und Ameisensäure sowie NAC und AAC

7.4 Diskussion

Die angewandten Extraktionsmittel zeigen eine unterschiedliche P-Löslichkeit der verschiedenen MinRec-Produkte. Die Einschätzung der P-Verfügbarkeit fällt in Abhängigkeit vom eingesetzten Extraktionsmittel sehr unterschiedlich aus.

In der Vergangenheit wurden die Extraktionsmittel spezifisch für die jeweils vorhandene Düngermatrix entwickelt und die Werte dann mittels Pflanzenversuchen validiert. Bei den MinRec-Düngern haben wir einerseits keine einheitliche Düngermatrix und andererseits eine sehr kleine Anzahl von

publizierten Pflanzenversuchen. Die Versuche waren sehr unterschiedlich, z. B. in der Dauer von 3 Wochen bis 2 Jahren (Cabeza et al. 2011; Römer 2006) und in der Anzahl von Extraktionsmitteln, die die Versuchsansteller zur parallelen Bewertung benutzt haben (Cabeza et al. 2011; Kratz et al. 2010). Hintergrundinformationen der Versuche von Cabeza et al. (2011), Kratz et al. (2010), Nanzer et al. (2012), Pinnekamp et al. (2010), Römer (2006) und Schick (2010) sind im Appendix kurz zusammengefasst.

Einheitlich zeigen diese Studien, dass eine Extraktion nur mit Wasser die Pflanzenverfügbarkeit von MinRec-Düngern *nicht* zuverlässig einschätzen kann. Oftmals ist die P-Wasserlöslichkeit nahezu null und dennoch zeigen Pflanzenversuche eine messbare P-Verfügbarkeit (siehe Abbildung 13).

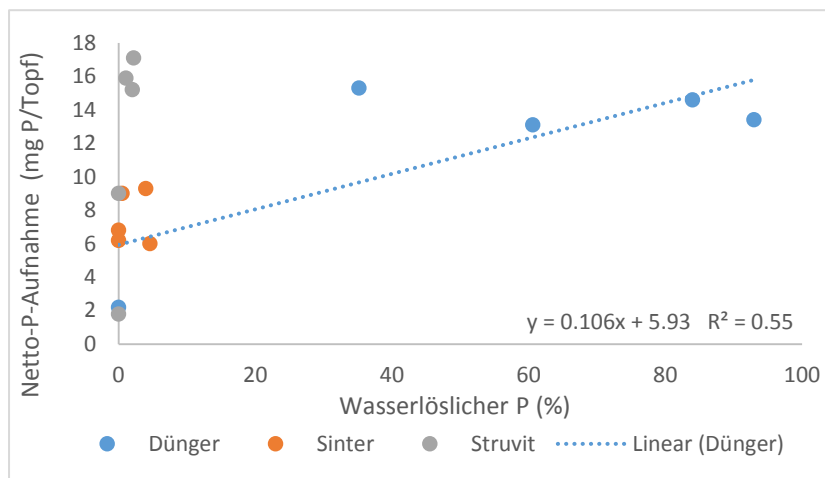


Abbildung 13: Netto-Phosphoraufnahme von Pflanzen in Relation zur P-Wasserlöslichkeit verschiedener Düngertypen (Daten aus Römer 2006)

Dagegen zeigte die Löslichkeit in Zitronensäure in einigen Versuchen eine gute Korrelation mit Pflanzenwachstum, gerade in Versuchen die über einen längeren Zeitraum durchgeführt wurden wie bei Cabeza et al. (2011) (Abbildung 14). Dies scheint für Struvite wie für Klärschlammaschen der Fall zu sein.

In Tabelle 35 sind die Ergebnisse verschiedener Studien zusammengefasst. Dieser Vergleich zeigt, dass das Extraktionsmittel NAC vielfach eine gute Korrelation zeigt zu entweder der Netto-P-Aufnahme, Trockenmasse oder relativer Düngereffektivität von Pflanzen. Die Extraktionsmethode „Wasser + NAC“, ist eine eigenständige Methode und keine Kombination der Extraktionen mittels Wasser und mittels NAC. „Wasser + NAC“ korrelieren ebenfalls mit Pflanzenattributen, doch oftmals ist die Korrelation zu einer einfachen NAC-Extraktion besser. Die Extraktion mit Zitronensäure ist in der Mehrzahl der Versuche angewandt worden und zeigt meist ebenfalls eine gute Korrelation mit Wachstumsattributen. Die Zitronensäureextraktion wurde entwickelt, um die Pflanzenverfügbarkeit von Thomasphosphat einzustufen, eine Matrix, die ähnlich Klärschlammasche hohen Temperaturen ausgesetzt war und hohe Fe-Gehalte aufweist. Darum wurde dieses Verfahren öfters in den Versuchen berücksichtigt.

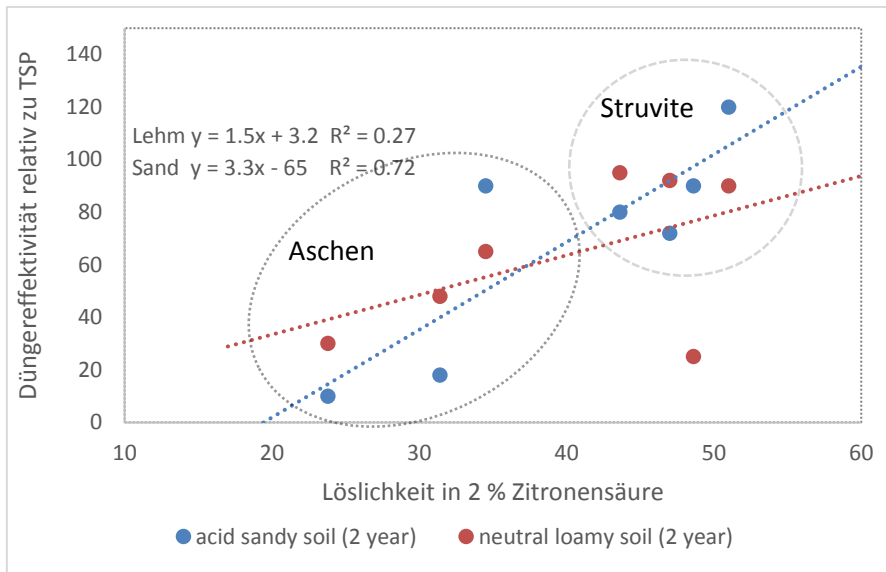


Abbildung 14: Relative Düngereffektivität zu Triple-Superphosphat von Pflanzen in Relation zur P-Zitronenlöslichkeit verschiedener Düngertypen (Darstellung nach Boden-Art und -pH; Daten aus Cabeza et al. 2011)

Die von uns analysierten MinRec-Dünger zeigen eine sehr ähnliche Löslichkeit in NAC und Zitronensäure, ausser dem thermochemischen Produkt, dessen Werte in den beiden Lösungsmitteln stark divergieren. Für dieses und ähnliche Produkte, wäre es also entscheidend, welches Extraktionsmittel zur Qualitätsbestimmung herangezogen werden muss. Da wir nur eine überschaubare Menge an Pflanzenversuchen zum Vergleich heranziehen können und somit das ganze Spektrum an Wirkungsmöglichkeiten (Boden-pH, Pflanzenarten und Wirkungszeitraum) nicht abdecken können, ist es ratsam, zumindest zwei Extraktionsmittel zur Charakterisierung von MinRec-Düngern zuzulassen oder sogar zu verlangen. Zwei Extraktionsmittel anzuwenden zu können wird der Vielzahl von MinRec-Matrices eher gerecht als nur eines.

Die Pflanzenverfügbarkeit würde nun anhand der angewandten Extraktionsmethoden, NAC und Zitronensäure (siehe Abb. 11 in Kapitel 7.3), für nasschemische Produkte auf etwa 90 %, für Kristallisations- und das Pyrolyse-Produkt auf etwa 80 % sowie für Struvit und das thermochemische Verfahren auf 40-80 % des Maximalwertes eingestuft werden. Ähnliche Ergebnisse zeigten Pflanzenversuche, in denen die P-Verfügbarkeit aus Klärschlammaschen auf etwa 50-80 %, aber in der Regel auf 60 % der Verfügbarkeit von Single-Super-Phosphat eingeschätzt wurde (Tabelle 36).

Der Gehalt an Eisen kann die P-Verfügbarkeit ebenfalls beeinflussen (Römer 2006). Bodenbürtiges Eisen schränkt sie allerdings vor allem in sauren Böden ein und sollte in alkalischen Böden ein geringeres Problem darstellen.

Bei der Einschätzung der P-Verfügbarkeit sind Extraktionsmethoden von gemahlenden Düngern sehr nützlich. Allerdings kann die Verfügbarkeit durch die Granulierung, gerade von weniger wasserlöslichen MinRec-Produkten, merklich eingeschränkt werden. Das wurde von Degryse et al. (2016) für granulierten Struvit gezeigt. Dieses Problem kommt vermehrt in alkalischen Böden zu tragen und ist bei niederem Boden-pH und Pflanzen mit hohem P-Anreicherungsvermögen (saure Exsudate) ein geringeres Problem (Talboys et al. 2016).

Tabelle 35: Korrelationskoeffizienten für die Beziehung zwischen Phosphorlöslichkeit von MinRec-Düngern in verschiedenen Extraktionsmitteln und Wachstumsattributen von Pflanzen

Quelle	Produkt	pH	Wasser	NAC	Wasser +NAC	AAS	Citr.	AS
Netto-P-Aufnahme								
Römer (2006)	Struvit	-	ns ²	-	-	-	0.96	-
	Sinter	-	ns	-	-	-	ns	-
Pinnecamp et al. (2011)	Struvit	4.5	ns	-	-	ns	(0.03)	ns
	KSA	4.5	ns	-	-	ns	(0.03)	ns
Pinnecamp et al. (2011)	Struvit	6.8	ns	-	-	ns	ns	ns
	KSA	6.8	ns	-	-	ns	ns	ns
Kratz et al. (2010) (1. Schnitt)	Gemischt ¹	-	0.87**	0.48**	0.59**	0.61**	0.59**	0.41*
	Gemischt ¹	-	0.39**	0.63**	0.55**	0.39**	0.72**	0.40**
Schick (2010)	KSA	5.1	0.44	0.87**	0.82*	0.63	0.59	0.41
Trockenmasse								
Schick (2010)	KSA	5.1	0.65	0.80*	0.89**	0.79*	0.95**	0.79*
Rel. Düngereffektivität								
Cabeza et al. (2011)	KSA	4.7	ns	-	-	-	0.72	-
Cabeza et al. (2011)	KSA	6.6	ns	-	-	-	0.27	-

¹ Gemischt: Struvit, KSA, org. Dünger (Fleisch- und Knochenabfälle)

² Nicht signifikant

Tabelle 36: Düngewirkung von P-MinRec-Düngern im Vergleich zu mineralischen Phosphordüngern (Zusammenfassung)

Studie	Struvit/F.Water	Klärschlamm- asche	Attribut	Einschränkung
	Wirkung rel. zu min. Dünger (%)			
Römer (2006)	100	50	Netto-P-Aufnahme	
Cabeza et al. (2011)	100	40-60	Relative Düngereffektivität zu TSP	
Kratz et al. (2010)	(20)	60	Netto-P-Aufnahme rel. zu SSP ¹	N-Zusatzdüngung
Nanzer (2012)	-	70-80	Düngerwiederfindung (% von appliziertem P)	
Schick (2010)	-	50	P-Aufnahme relativ zu Null-P und SSP	

¹ SSP: Single-Super-Phosphate

Generell werden P-MinRec-Dünger in der Literatur als mittelfristig wirksame oder Langzeitdünger eingestuft, was wohl für die Mehrzahl der MinRec-Dünger zutreffen wird, mit der möglichen Ausnahme von mit Säure behandelten (nasschemischen) Produkten. Die Löslichkeit in Wasser ist folglich zur Charakterisierung ihrer potenziellen Pflanzenverfügbarkeit ungeeignet. Die mittelfristige Verfügbarkeit scheint durch die Kombination der Extraktionsmittel NAC und Zitronensäure hinreichend gut eingestuft werden zu können. Sollten weitere Feld- oder Pflanzenversuche mit MinRec-Düngern in der Zukunft zur Verfügung stehen, sollten deren Resultate berücksichtigt werden. Die Düngewirkung und der Effekt einer Granulierung sollten kritisch im Blick behalten werden.

8 Literaturverzeichnis

- Adam C (2009) SUSAN Sustainable and safe Re-use of Municipal Sewage Sludge for Nutrient Recovery. Specific Targeted Research Project (STREP) SUSAN, Bundesamt für Materialforschung (BAM, D).
- Adam C, Eicher N, Hermann L, Herzel H, Mallon J, Schaaf M, Stemann J (2015) Comparative review of ash processes. Deliverable D 4.1. In: P-REX project "Sustainable sewage sludge management fostering phosphorus recovery and energy efficiency". Project supported by the European Commission within the Seventh Framework Programme Grant agreement No. 308645: 30 pp.
- Altarawneh M, Dlugogorski BZ, Kennedy EM, Mackie JC (2009) Mechanisms for formation, chlorination, dechlorination and destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs). *Progress in Energy and Combustion Science* 35: 245–274.
- BAFU, BLW (2008) Umweltziele Landwirtschaft. Hergeleitet aus bestehenden rechtlichen Grundlagen. Umwelt-Wissen Nr. 0820. Bundesamt für Umwelt, Bern: 221 pp.
- BAFU, NABEL (2016) Luftbelastung 2015. Messresultate des Nationalen Beobachtungsnetzes für Luftfremdstoffe (NABEL). Umwelt-Zustand Nr. 1624. Bundesamt für Umwelt, Bern: 132 pp.
- Bannick CG, Bieber E, Böken H, Brach M (2001) Grundsätze und Massnahmen für eine vorsorgeorientierte Begrenzung von Schadstoffeinträgen in landbaulich genutzten Böden. Umweltbundesamt Texte 59/01.
- Bannick CG, Franzius V, Hahn J, Kessler H, Markard C, Penning J, Vogel I (2006) Zum Stand der fachlichen Weiterentwicklung des Konzepts "Gute Qualität und sichere Erträge". *Müll und Abfall* 3: 134-140.
- Bielert U, Heinrichs H, Becker K-W (1999) Validierung von Boden-Eluatgehalten zur Prognose von Inhaltsstoffen des Boden-Sickerwassers für das untergesetzliche Regelwerk/BBodSchV. Umweltbundesamt (D) Forschungsbericht 297 73 008/02.
- Blum U, Rupprecht M, Sinner H-U (2005) Konzentrationen von Schwermetallen in Bodenlösung aus bayerischen Wäldern. *Z Umweltchem Oekotox* 17: 208-217.
- Bogdal C, Schmid P, Kohler M, Müller CE, Iozza S, Bucheli TD, Scheringer M, Hungerbühler K (2008) Sediment Record and atmospheric deposition of brominated flame retardants and organochlorine compounds in lake Thun, Switzerland: Lessons from the past and evaluation of the present. *Environ Sci Technol* 42: 6817-6822.
- Bucheli TD, Blum F, Desaulles A, Gustafson O (2004) Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon, and molecular markers in soils of Switzerland. *Chemosphere* 56: 1061-1076.
- Bucheli TD, Hilber I, Schmidt H-P (2014) Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated aromatic compounds in biochar. In: Lehmann J, Joseph, S. (eds.). *Biochar for environmental management. Science, Technology and Implementation*. Zweite Auflage. EarthScan, London: 595-624.
- Cabeza R, Steingrobe B, Römer W, Claassen N (2011) Effectiveness of recycled P products as P fertilizers, as evaluated in pot experiments. *Nutr Cycl Agroecosyst* 91: 173-184.
- Degryse F, Baird R, daSilva RC, McLaughlin MJ (2016) Dissolution rate and agronomic effectiveness of struvite fertilizers-effect of soil pH, granulation and base excess. *Plant and Soil* doi: 10.1007/s11104-016-2990-2.
- Desaulles A, Ammann S, Blum F, Brändli RC, Bucheli TD, Keller A (2008) PAH und PCB in soils of Switzerland- status and critical review. *Journal of Environmental Monitoring* 10: 1265-1277.
- Dittrich B, Klose R (2008) Schwermetalle in Düngemitteln Schriftenreihe der Sächsischen Landesanstalt für Landwirtschaft Heft 3/2008.
- DüBV (2008) Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngern (Düngerbuchverordnung EVD, DüBV). Eidgenössisches Volksdepartement, Bern.
- DüMV (2012) Düngemittelverordnung vom 5. Dezember 2012 (BGBl. I S. 2482). Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz, Bonn.
- DWA-Arbeitsgruppe_KEK-3.2 (2016) Direktverwertung von Aschen aus der Klärschlammverbrennung KA Korrespondenz Abwasser, Abfall 63: 44-49.
- Finck A (1979) Dünger und Düngung. Grundlagen und Anleitung zur Düngung der Kulturpflanzen. Verlag Chemie 1979, Weinheim und New York.

- Fuchs S, Scherer U, Wander R, Behrendt H, Venohr M, Opitz D, Hillenbrand T, Marscheider-Weidemann F, Götz T (2010) Berechnungen von Stoffeinträgen in die Fließgewässer Deutschlands mit dem Modell MONERIS - Nährstoffe, Schwermetalle und Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe UBA Texte 45: 243 pp.
- Gisler A, Schwab L (2015) Marktkampagne Dünger 2011/2012 Kennzeichnung und Schwermetalle. BLW, Bern.
- Glüge J, Bogdal C, Scheringer M, Hungerbühler K (2016) What determines PCB concentrations in soils in rural and urban areas? Insights from a multi-media fate model for Switzerland as a case study. *Sci Total Environ* 550: 1152-1162.
- Gubler A, Schwab P, Wächter D, Meuli RG, Keller A (2015) Ergebnisse der Nationalen Bodenbeobachtung (NABO) 1985-2009. Zustand und Veränderung der anorganischen Schadstoffe und Begleitparameter. BAFU Bern: 81 pp.
- Hermann L (2009) Rückgewinnung von Phosphor aus der Abwasserreinigung. Eine Bestandesaufnahme. Umwelt-Wissen Nr. 0929 Bundesamt für Umwelt BAFU, Bern.
- Herzel H, Krüger O, Hermann L, Adam C (2016) Sewage sludge ash- A promising secondary phosphorus source for fertilizer production. *Science of the Total Environment* 542: 1136-1143.
- Hilber I, Blum F, Leifeld J, Schmidt HP, Bucheli TD (2012) Quantitative determination of PAHs in biochar – a prerequisite to assure its quality and safe application. *J Agric Food Chem* 60: 3042-3050.
- Knappe F, Möhler S, Ostermayer A, Lazar S, Kaufmann C (2008) Vergleichende Auswertung von Stoffeinträgen in Böden über verschiedene Eintragspfade. Umweltbundesamt Forschungsbericht 203 74 275 UBA-FB 001168.
- Knoche H, Klein M, Hester A (1997) Datenbanksystem zur Analyse des Transfers von Schwermetallen vom Boden in die Pflanze In: FlfUu Oekotoxikologie (ed).
- Koopman-Esseboom C, Huisman M, Weisglas-Kuperus N, Van der Paauw CG, Tuinstra LGMT, Boersma ER, Sauer PJJ (1994) PCB and Dioxin levels in Plasma and human milk of 418 dutch women and their infants. Predictive value of PCB Congener Levels in Maternal Plasma for fetal and infants exposure to PCBs and Dioxins. *Chemosphere* 28: 1721-1732.
- Kördel W, Herrchen M, Müller J, Kratz S, Fleckenstein J, Schnug E, Saring K, Thomas J, Haamann H, Reinhold M (2007) Begrenzung von Schadstoffeinträgen bei Bewirtschaftungsmassnahmen in der Landwirtschaft bei Düngung und Abfallverwertung. UBA Forschungsbericht 202 33 305 und 20 274 271 Texte 30/07.
- Kratz S, Haneklaus S, Schnug E (2010) Chemical solubility and agricultural performance of P-containing recycling fertilizers. *Landbauforschung - vTI Agriculture and Forestry Research* 4: 227-240.
- Kratz S, Schick J, Schnug E (2016) Trace elements in rock phosphates and P-containing mineral and organo-mineral fertilizers sold in Germany. *Science of the Total Environment* 542: 1013-1019.
- Kratz S, Schick J, Shwiek H, Schnug E (2014) Abschätzung des Potentials erneuerbarer P-haltiger Rohstoffe in Deutschland zur Substitution rophosphathaltiger Düngemittel. *Journal für Kulturpflanzen* 66: 261-275.
- Kraus F, Kabbe C, Seis W (2015) Risk assessment and Fertilizer regulation - A valuation with respect to recycled phosphorus materials from wastewater. P-Rex, EU.
- Kulkarni PS, Crespo JG, Afonso CAM (2008) Dioxins sources and current remediation technologies – a review. *Environment International*, 34: 139–153.
- McGrath SP (1999) Chrom und Nickel. In: BJ Alloway (ed) Schwermetalle in Böden. Springer, Berlin.
- McKay G (2002) Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: review. *Chemical Engineering Journal* 86: 343–368.
- McLaughlin MJ, Tiller KD, Naidu R, Stevens DP (1996) Review: the behaviour and environment impact of contaminants in fertilizers. *Australian Journal of Soil Research* 34: 1-54.
- Mew MC (2016) Phosphate rock costs, prices and resources interaction *Science of the total Environment* 542: 1008-1012.
- Möller K (2015) Assessment of Recycled Phosphorus Fertilizers for Organic Farming: Meat and Bone Meal. Project "Improve-P", fact sheet: 8 pp.

- Möller K (2016) Assessment of Recycled Phosphorus Fertilizers for Organic Farming: Chars, Ashes and Slags. Project "Improve-P", fact sheet: 12 pp.
- NABEL (2016) Luftbelastung 2015 Messresultate des Nationalen Beobachtungsnetzes für Luftfremdstoffe (NABEL). Bundesamt für Umwelt, (BAFU) Bern
- Nanzer S, Oberson A, König D, Rupp H, Frossard E (2012) Final Report: The phosphate fertilizing value of three BSH products derived from sewage sludge ash. Final Report (Interne Kopie): 17 pp.
- Nicholson F.A., Smith S.R., Alloway B.J., Carlton-Smith C., Chambers B.J. (2003) An inventory of heavy metal trace metal inputs to agricultural soils in England and Wales Science of the Total Environment 311.
- Nziguheba G., Smolders E. (2008) Inputs of trace elements in agricultural soils via phosphate fertilizers in European countries. The Science of the Total Environment 390: 53-57.
- P-Rex (2017) Overview of phosphorus recovery from wastewater stream facilities operating or under construction (Kabbe/February 2017). www.p-rex.eu.
- Pinnekamp J, Everding W, Gethke K, Montag D, Weinfurter K, Sartorius C, Von Horn J, Felix T, Gäth S, Waida C, Fehrenbach H, Reinhardt J (2010) Phosphorrecycling – Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzepts für Deutschland (PhoBe). ISA Abschlussbericht RWTH Hochschule Aachen, Fraunhofer Gesellschaft, Justus-Liebig-Universität Giessen.
- Richner W, Sinaj S (2017) Grundlagen für die Düngung landwirtschaftlicher Kulturen in der Schweiz (GRUD 2017). Agrarforschung Schweiz 8 (6), Spezialpublikation: 276 S.
- Römer W (2006) Vergleichende Untersuchungen zur Pflanzenverfügbarkeit von Phosphat aus verschiedenen P-Recycling produkten im Keimpflanzenversuch. J PI Nutr Soil Sci 169: 826-832.
- SBV (2014) Schätzung der Schweizer Ackerfläche für 2014. Agristat, LMZ 08/2014. Schweizerischer Bauernverband, Brugg: 6 p.
- Schick J (2010) Untersuchungen zur P-Düngewirkung und Schwermetallgehalten thermochemisch behandelter Klärschlammaschen. Dissertation TU Braunschweig.
- Scheidig K, Mallon J, Schaaf, M (2011) Klärschlammverwertung nach dem Mephrec®-Verfahren. 7. Klärschlammtage, Fulda, März 2011: pp.16.
- Schmid P, Gujer E, Zennegg M, Bucheli T, Desaulles A (2005) Correlation of PCDD/F and PCB concentrations in soil samples from the Swiss soil monitoring network (NABO) to specific parameters of the observation sites. Chemosphere 58: 227-234.
- Talboys PJ, Heppell J, Roose T, Healey JR, Jones JL, Withers PJA (2016) Struvit: a slow release fertiliser for sustainable phosphorus management. Plant and Soil 401: 109-123.
- Tuppurainen K, Halonen I, Ruokojärvi P, Tarhanen J, Ruuskanen J (1998) Formation of PCDDs and PCDFs in municipal waste incineration and its inhibition mechanisms: a review. Chemosphere, 36: 1493–1511.
- Umweltbundesamt (2005) Dioxine-Daten aus Deutschland. 5.Bericht des Bundes und der Länder DIOXINE. Umweltbundesamt Deutschland: pp. 219.
- Waida C, Kehres B (2014) Phosphat Löslichkeit organischer Düngemittel. Humuswirtschaft und Kompost (H&K) aktuell 10: 1-4.
- Wittich R-M (ed.) (1998) Biodegradation of Dioxins and Furans. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg
- Wollmann I, Möller K (2015) Assessment of Recycled Phosphorus Fertilizers for Organic Farming: Sewage precipitation products. Project "Improve-P", fact sheet: 8 pp.

9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Gehalte an organischer Substanz, Makronährstoffen, Eisen und Aluminium in fünf MinRec-Kategorien (Literatur- und Herstellerangaben)	11
Tabelle 2: Gehalte von P, Ca, Pb und Cr in MinRec-Düngern (Ergebnisse eines separaten Messgangs zum Vergleich von Königswasser- und HCl-Aufschluss)	14
Tabelle 3: Masseinheiten von drei Gruppierungen organischer Schadstoffe	17
Tabelle 4: Anteil des Chrom(VI)-Gehalts am Gesamt-Chrom-Gehalt für MinRec-Dünger, deren Chrom(VI)-Gehalt über dem Detektionslimit liegt (siehe Abb. 5)	22
Tabelle 5: PAK-, PCB- und PCDD/F-Masseinheiten und VBBo-Richt- und Prüfwerte	22
Tabelle 6: Wichtigste Kulturen auf Ackerflächen der Schweiz (Daten des Schweizer Bauernverbandes, SBV 2014)	27
Tabelle 7: Durchschnittliche Erträge und Trockenmassegehalte der landwirtschaftlichen Hauptkulturen in der Schweiz sowie deren prozentualer Anteil an der Anbaufläche (Richner und Sinaj 2017)	28
Tabelle 8: Ertrag, Trockenmassegehalt, Anbaufläche und geerntete Pflanzenteile der Kulturen, deren Angaben zur Berechnung des Schwermetallaustrages benutzt wurden (Richner und Sinaj 2017)	28
Tabelle 9: VBBO-Richtwerte für Schwermetallkonzentrationen in Böden	28
Tabelle 10: Median der Schwermetallkonzentrationen für die in der Schweiz wichtigsten landwirtschaftlichen Nutzpflanzen. Quellen: RECOSOL-Datenbank, UBA-Datenbank (Knoche et al. 1997)	29
Tabelle 11: Berechneter Schwermetallaustrag durch Ernteentzug von nicht belasteten Ackerbauflächen der Schweiz. Der Entzug beinhaltet eine repräsentative Gewichtung der Hauptkulturen der Schweiz (Kulturenmix) (siehe Tabelle 6)	29
Tabelle 12: Mittlere Spurenelementkonzentration im Sickerwasser von unbelasteten Böden (Daten von Bielert et al. 1999, weiter aufbereitet von Knappe et al. 2008) und berechneter Sickerwasser-austrag (Daten von Knappe et al. 2008)	30
Tabelle 13: Schwermetalldeposition an Messstandorten der NABEL (BAFU and NABEL 2016) und Werte aus Europa: ¹ Bannick et al. (2001), ² Nziguheba and Smolders (2008)	31
Tabelle 14: Schwermetallkonzentrationen in und potenzielle Schwermetallfrachten durch die Applikation von Normmengen an N-, P- und K-Düngern (Schwermetallkonzentrationen aus Gisler und Schwab, 2015)	32
Tabelle 15: Bewirtschaftete landwirtschaftliche Fläche und P-Normdüngung nach GRUD 2017 (Richner und Sinaj 2017) der zehn wichtigsten Kulturen auf der Ackerfläche der Schweiz (SBV 2014)	33
Tabelle 16: Zusammenfassung der berechneten Schwermetalleinträge und -austräge für landwirtschaftliche Flächen der Schweiz	33
Tabelle 17: Grenzrelationen von Schwermetall zu Phosphor, die eingehalten werden müssten, um Schwermetalleintrag gleich -austrag zu gewährleisten. Der zugrunde liegende Schwermetall-austrag ist in Tabelle 16 aufgeführt (P-Düngungsmenge 34.3 kg P ha ⁻¹)	34
Tabelle 18: Literatur- und Herstellerangaben über Schwermetall- und Phosphorkonzentrationen in MinRec-Düngern (Medianwerte), die in Relationen Schwermetall zu Phosphor (mg/kg P) umgerechnet wurden (schwarz: < <i>Eintrag</i> = <i>Austrag</i> erfüllt, rot: <i>Eintrag</i> = <i>Austrag</i> nicht erfüllt im Vergleich zu Grenzrelation 1b, siehe Tabelle 19)	34

Tabelle 19: Szenarien zur Berechnung der Schwermetallakkumulation und berücksichtigte Faktoren	36
Tabelle 20: Schwermetallgehalte (Median) der NABO-Dauerbeobachtungsflächen auf Ackerbauböden (Daten: Gubler et al. 2015)	36
Tabelle 21: Relationen Nickel zu P und Anzahl Jahre bis zum Erreichen des VBBo-Richtwertes, berechnet für drei Szenarien (SW: Sickerwasseraustrag)	37
Tabelle 22: Relationen Chrom zu P und Jahre bis zum Erreichen des VBBo-Richtwertes, berechnet für drei Szenarien (SW = Sickerwasseraustrag)	38
Tabelle 23: Relationen Blei zu P und Jahre bis zum Erreichen des VBBo-Richtwertes, berechnet für drei Szenarien (SW: Sickerwasseraustrag)	38
Tabelle 24: Relationen Zink zu P und Jahre bis zum Erreichen des VBBo-Richtwertes, berechnet für drei Szenarien (SW: Sickerwasseraustrag)	39
Tabelle 25: Relationen Kupfer zu P und Jahre bis zum Erreichen des VBBo-Richtwertes, berechnet für drei Szenarien (SW: Sickerwasseraustrag)	39
Tabelle 26: Gehalte von organischen Schadstoffen in Böden der Schweiz und Deutschland	41
Tabelle 27: Atmosphärische Deposition von PAK, PCB und PCDD/F pro Hektar und Jahr	41
Tabelle 28: Potenzielle Akkumulation von organischen Schadstoffen bis zum VBBo-Richtwert	42
Tabelle 29: Organische Schadstoffe: Konzentration, Applikation und Schadstoff/P-Relation bei unterschiedlichem P_2O_5 -Gehalt	43
Tabelle 30: Mittelwerte an gemessenen PAK, PCB und PCDD/F in MinRec-Düngern	43
Tabelle 31: Grenzrelationen Schwermetall/P: Grenzrelationen 1a und 1b übersetzt in Konzentrationswerte und Vergleich mit der Studie von Kraus et al. (2015)	46
Tabelle 32: Potenzielle Grenzrelationen von Schwermetall zu Phosphor für Konzept 1 und 2 (Zusammenfassung)	47
Tabelle 33: Extraktionsmittel zur Bestimmung der Phosphorverfügbarkeit (Daten aus Finck 1979)	49
Tabelle 34: Phosphorlöslichkeit/-verfügbarkeit nach unterschiedlichen Extraktionsverfahren (vgl. Abschnitt 7.2)	51
Tabelle 35: Korrelationskoeffizienten für die Beziehung zwischen Phosphorlöslichkeit von MinRec-Düngern in verschiedenen Extraktionsmitteln und Wachstumsattributen von Pflanzen	56
Tabelle 36: Düngewirkung von P-MinRec-Düngern im Vergleich zu mineralischen Phosphordüngern (Zusammenfassung)	56
Tabelle 37: Information über Quellen der Hersteller- und Literaturangaben der MinRec-Düngern	64
Tabelle 38: Literatur- und Herstellerangaben zu Schwermetall- und Phosphorkonzentrationen von MinRec-Düngern	65
Tabelle 39: Informationen über die analysierten MinRec-Dünger	66
Tabelle 40: Konzentrationen an Phosphor und Schwermetallen in analysierten MinRec-Düngern	67
Tabelle 41: Konzentrationen an Phosphor, weiteren Nährstoffen und Schwermetallen in zwei NassChem-Produkten	68
Tabelle 42: Konzentrationen an Phosphor und Schwermetallen in zwei ThermoChem-Produkten	69
Tabelle 43: Relationen Schwermetall zu Phosphor in den analysierten MinRec-Düngern	70

Tabelle 44: Konzentrationen an Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, Eisen, Schwefel, Bor und Mangan in analysierten MinRec-Düngern	71
Tabelle 45: Konzentrationen an Phosphor, Chrom und Chrom(VI), Relation von Chrom(VI) zu Phosphor und pH-Wert von analysierten MinRec-Düngern	72
Tabelle 46: Konzentrationen der 16 EPA-PAK-Verbindungen in analysierten MinRec-Produkten mit PAK-Gehalten > 4 mg/kg	73
Tabelle 47: Versuche zur Pflanzenverfügbarkeit von MinRec-Düngern (Hintergrundinformation)	74
Tabelle 48: Potenzielle Schwermetallfrachten durch die Applikation von Standardmengen an N, K und Kalk, basierend auf durchschnittlichen Nährstoffgehalten und gemessenen Schwermetallkonzentrationen in mineralischen Düngern (CH: Gisler und Schwab 2015; D: Dittrich und Klose 2008)	75
Tabelle 49: Median der Schwermetallkonzentrationen in verschiedenen N-, K-, P- und Kalkdüngern, extrahiert aus den Studien von Gisler und Schwab (2015) (CH), Dittrich und Klose (2008) (D) und Nicholson et al. (2003)	75

10 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schwermetallkonzentrationen in den MinRec-Dünger-kategorien (Literatur- und Herstellerangaben)	13
Abbildung 2: Abschnitt des Massenscans zwischen 201 und 209	15
Abbildung 3: Phosphorkonzentrationen in MinRec-Dünger-kategorien, Analysen- (rot) und Literaturwerte (schwarz)	18
Abbildung 4: Publierte (schwarz) und gemessene (rot) Schwermetallkonzentrationen und Relationen zu den Phosphorgehalten für die Schwermetalle Pb, Cu, Zn, Cr, Cd und Ni	20
Abbildung 5: Chrom(VI)-Gehalte von MinRec-Düngern	21
Abbildung 6: Summe der 16 EPA-PAK-Konzentrationen für die analysierten MinRec-Dünger	23
Abbildung 7: PCB-Konzentrationen in MinRec-Düngern	24
Abbildung 8: PCDD/F und dl-PCB in MinRec-Düngern	25
Abbildung 9: Relation Ni zu P und Anzahl Jahre bis zum Erreichen des VBBo-Richtwertes („Worst case“-Szenario, ohne Berücksichtigung von Sickerwasseraustrag)	37
Abbildung 10: Mineralsäure-löslicher Phosphor in MinRec-Düngern. Aufschlüsse in Königswasser (Kö.Wa), Schwefelsäure (H ₂ SO ₄) und Salzsäure (HCl)	50
Abbildung 11: Phosphorlöslichkeit (in Prozent des Gesamt-P; Königswasseraufschluss) in NAC und Zitronensäure sowie Eisengehalt verschiedener MinRec-Dünger	52
Abbildung 12: Phosphorlöslichkeit (in Prozent des Gesamt-P) verschiedener MinRec-Dünger in NAC und Ameisensäure sowie NAC und AAC	53
Abbildung 13: Netto-Phosphoraufnahme von Pflanzen in Relation zur P-Wasserlöslichkeit verschiedener Düngertypen (Daten aus Römer 2006)	54
Abbildung 14: Relative Düngereffektivität zu Triple-Superphosphat von Pflanzen in Relation zur P-Zitronenlöslichkeit verschiedener Düngertypen (Darstellung nach Boden-Art und -pH; Daten aus Cabeza et al. 2011)	55

11 Appendix

11.1 Literatur-und Herstellerangaben zu MinRec-Düngern

11.1.1 Quellen der Literatur- oder Herstellerangaben

Tabelle 37: Information über Quellen der Hersteller- und Literaturangaben der MinRec-Düngern

Kategorie	Produkttyp ²	Zusatzinformationen	Informationsquelle	Probe
Struvit ¹	Abwasser 1		Pers. Mitt. (2015)	
Struvit	Abwasser 1		Pers. Mitt. (2015)	*
Struvit	Abwasser 1		Pers. Mitt. (2016)	*
Struvit	Abwasser 1		Fact Sheet (1)	*
Struvit	Abwasser 2		Pers. Mitt.	*
Struvit	Abwasser 2		Pers. Mitt.	*
Struvit	Abwasser 3	Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP) aus Schlamm-W. kristallisiert	Pers. Mitt. (2), BAM (2)	
Struvit	Abwasser 4	MAP aus Faulschlamm ausgefällt	Pers. Mitt. (2), BAM	
Struvit	Abwasser 5		Fact Sheet (1)	
Struvit	Abwasser 6	Ca-Phosphate aus Abwasser gefällt	Pers. Mitt. (2), BAM	
Struvit	Abwasser 6	Ca-Phosphate aus Abwasser gefällt	Pers. Mitt. (2), BAM	
Struvit	Abwasser 6	Ca-Phosphate aus Abwasser gefällt	Pers. Mitt. (2), BAM	
F.Wasser	F.Wasser 1		Fact Sheet (1)	*
F.Wasser	F.Wasser 1		Fact Sheet (1)	
F.Wasser	F.Wasser 2	Stand 2015	pers. Mitt. (2015)	
F.Wasser	F.Wasser 2	Stand 2017	pers. Mitt. (2017)	
NassChem	NassCh 1		P-Rex-Bericht	
NassChem	NassCh 1		Pers. Mitt.	*
NassChem	NassCh 1		Agroscope	*
NassChem	NassCh 1		Nanzer et al. (2012)	
NassChem	NassCh 2		Pers. Mitt.	*
Hydrothermal	Hydrotherm	Pyreg-Verfahren 700 °C carbonisiert	Fact Sheet EVS	
ThermoChem	Pyrolyse	Alkalipyrolyse	Pers. Mitt.	*
ThermoChem	ThermoCh 1	(Alkali)Pyrolyse plus Nachverbrennung	Pers. Mitt.	*
ThermoChem	ThermoCh 2		Nanzer (2012)	
ThermoChem	ThermoCh 3		Adam et al. (2015)	
ThermoChem	ThermoCh 4	Metallurgischer Prozess	Adam et al. (2015)	
ThermoChem	ThermoCh 1		Kratz et al. (2016)	
Asche	Asche 1		DWA-Arbeitsgruppe_KEK-3.2 (2016)	*
Asche	Asche 2	Klärschlammasche (KSA) aus Wirbelschichtverbrennung	Pers. Mitt. (2), BAM	
Asche	Asche 3	KSA aus Rostfeuerung	Pers. Mitt. (2), BAM	
Asche	Asche 4	KSA aus Wirbelschichtverbrennung. Mit Na ₂ CO ₃ bei 950 °C nachbehandelt	Pers. Mitt. (2), BAM	

(1) Wollmann and Möller (2015)

(2) O. Krüger (pers. Mitt.)

¹ Die Kategorie wird der Einfachheit halber „Struvit“ genannt, enthält aber auch andere Fällungsprodukte

² Unterschiedliche Zahlen bei einem Produkt stehen für verschiedene Chargen des gleichen Produkts

11.1.2 Schwermetall- und Phosphorkonzentrationen

Tabelle 38: Literatur- und Herstellerangaben zu Schwermetall- und Phosphorkonzentrationen von MinRec-Düngern

Produkttyp	Cd	Ni	Cr	Cr(VI)	As	Hg	Pb	Zn	Cu	P
	(mg kg ⁻¹)									(g kg ⁻¹)
Abwasser 1	<0.3	<3	<3	<1	3.9	0.06	4.4	42	21	170
Abwasser 1	<0.1	2	4.4	<0.5	<1	<0.1	5.6	85	32.1	99
Abwasser 1	0.45	3.5	5.9	<0.5	<1	<0.1	9.6	106	49.1	105
Abwasser 1	<0.6	26	57.5			<1	60.3	466	219	
Abwasser 2	1.83	8.22	18.21				7.45	17.6	12.95	100
Abwasser 2	1.74	64.17	153				12.23	97.2	34.77	49
Abwasser 3	<	12	7.8	0.07	<	0.3	4.8	<	24.2	175
Abwasser 4	0.2	8.1	11.9	0.06	<	4.4	11.8	93	57.6	165
Abwasser 5	<0.4- <5.5	<2	<5				<8	2		
Abwasser 6	<	36.6	10.9	0.14	<	0.3	13.5	75.7	48.6	
Abwasser 6	0.5	7	17.6	0.49	0.9	0.1	18.7	<	26	
Abwasser 6	0.1	31.7	329	1.74	5.9	0.3	51.7	<	34.3	
F.Wasser 1	0.8	2.2- 28.6	5-15			0.05	12-24	260- 350	19.3- 68	
F.Wasser 1	0.13	10.6	5.1				8.5	63.2	15.5	
F.Wasser 2	<0.492	13	8.2		<3.93	0.11	6.75	515	41.1	58
F.Wasser 2	<0.5	13			<4	0.1	6.8	515	41.1	95
NassCh 1	3.8	13.8	34		10.1	0.2	25	1'390	851	131
NassCh 1	7	14.6	37		3	<0.5	14.5	1'547	762	151
NassCh 1	<2	9.5	13.5		13.9	<1	8.8	551	338	115
NassCh 1	5.3	54	44				3.7	1'967	18	170
NassCh 2	5	75	200			3	200	1'750	600	(¹)
Hydrotherm	0.69	71.3	111			0.05	104	2'682	348	41
Pyrolyse	0.17	62	38		7.74	0.27	33	533	561	54
ThermoCh 1	0.72	68.16	134	<1	6.9	<0.05	85.8	1'983	589	71
ThermoCh 1	0.16	85	135		16.8		8.2	264	227	
ThermoCh 2	0.2	72	141				6.7	275	227	62
ThermoCh 3	0.3	56.4	127		3.6	0.3	60.1	1'710	601	77
ThermoCh 4	<0.1	20	83		3	<0.1	20		97	90
Asche 1	1.55	50	75	<0.5	6.2	0.36	75			90
Asche 2	1.6	67.9	160	0.1	10.8	2	86	2'301	757	103
Asche 3	1.3	51.1	118	0.02	11.2	1.2	91.7	2'286	745	104
Asche 4	1	53.3	132	12.3	7.5	0.2	63.1	2'024	649	86

¹ Angabe auf Formblatt: „13-16 g P/kg“, Einheit muss aber fehlerhaft sein

11.2 Resultate: Analysen anorganischer Schadstoffe

11.2.1 Analyisierte Proben von MinRec-Verfahren

Tabelle 39: Informationen über die analysierten MinRec-Dünger

Prozess	Produktcode	Information
Klärwasser	Abwasser 1	Fällung aus Klärwasser, Zugabe MgCl_2
Kristallisation	Abwasser 2	Struvit, Zugabe eines synthetischen Ca-Silikat-Hydrats als Kristallisationskeim
Kristallisation	Abwasser 3	Struvit, Zugabe eines synthetischen Ca-Silikat-Hydrats als Kristallisationskeim
P-Rücklösung	F.Wasser 1	aus Klärschlamm, Zugabe H_2SO_4 , Zugabe NaOH und MgO , Kombinierbar mit Fe-Salzfällung
NassChem	NassCh 1a	Thermochemisch bei 900-950 °C und Zugabe von Na_2SO_4
NassChem	NassCh 1b	Thermochemisch bei 900-950 °C und Zugabe von Na_2SO_4
NassChem	NassCh 2a	
NassChem	NassCh 2b	
Alkalipyrolyse	Pyrolyse 1	KTI-Pyrophos, Alkalipyrolyse, Ausschluss O_2 , Zugabe von K_2SO_4 (oder NaSO_4), Prozess bei (200-)950 °C
ThermoChem	ThermoCh 1a	(Alkali-)Pyrolyse, bei 650-800 °C, Nachverbrennung bei 900-1'100 °C; Zugabe Alkali-/Erdalkalisalze, Chlorid als Anion
ThermoChem	ThermoCh 1b	Wie oben
ThermoChem	ThermoCh 1 (null)	Wie oben
ThermoChem	ThermoCh 1c	Wie oben
ThermoChem	ThermoCh 1d	Wie oben
ThermoChem	ThermoCh 1 (xx)	Wie oben
ThermoChem	ThermoCh 1e	Wie oben
ThermoChem	ThermoCh 1f	Wie oben
Asche direkt	Asche 1	Asche direkt nach Monoverbrennung

11.2.2 Phosphor- und Schwermetallkonzentrationen

Tabelle 40: Konzentrationen an Phosphor und Schwermetallen in analysierten MinRec-Düngern

Produkt	P	Cd ¹	Ni	Cr	Hg	Pb	Zn	Cu
	(g/kg)	Konzentration (mg/kg)						
Abwasser 1	174	0.1	29	n. d.	0.08	11	186	22
F.Wasser 1	203	<dl	6	n. d.	0.17	7	260	n. d.
Abwasser 2	45	<dl	69	133	0.04	21	150	27
Abwasser 3	109	<dl	<3	n. d.	0.04	<dl	<dl	2
NassCh 1a	128	3.7	19	18	0.12	44	1'539	747
NassCh 1b	180	9.0	4	16	0.08	38	1'830	826
NassCh 1c	182			18	0.13	40	1'816	824
NassCh 2a	135	3.0	144	91	0.49	88	1'592	4'957
NassCh 2b	129	2.8	188	105	0.55	86	1'582	5'073
Pyrolyse 1	60	<dl	847	208	0.03	61	665	652
ThermoCh 1a	69	0.8	68	179	0.03	80	1'581	624
ThermoCh 1b	67			154	0.04	68	1'201	660
ThermoCh 1 (null)	58	0.8	87	186	0.04	140	2'466	612
ThermoCh 1c	41			146	0.04	48	1'023	500
ThermoCh 1d	40			165	0.03	37	1'019	482
ThermoCh 1 (xx)	45			286	0.05	209	2'126	595
ThermoCh 1e	78	2.2	56	116	0.10	21	1'120	554
ThermoCh 1f	79			166	0.14	26	927	680
Asche 1	86	1.2	80	142	0.70	104	2'348	666

¹ <dl: kleiner als das analytische Detektionslimit

² n. d.: nicht bestimmbar

Tabelle 41: Konzentrationen an Phosphor, weiteren Nährstoffen und Schwermetallen in zwei NassChem-Produkten

Es handelt sich um vom Produktehersteller gelieferte Analysenergebnisse von zwei Produkten, die aus der gleichen Anlage wie die Produkte „NassCh 2a“ und „NassCh 2b“ (vgl. Tabelle 40) stammen, jedoch in einem späteren Verbrennungs-/Mineralisierungsversuch hergestellt wurden. Da die Daten erst nach Fertigstellung der Auswertungen zugestellt wurden, sind sie nicht in die im Bericht präsentierten Ergebnisse eingeflossen.

Produkt 1					Produkt 2				
Haupt- und NebenkompONENTEN					Haupt- und NebenkompONENTEN				
	[%]		[%]			[%]		[%]	
Al	2,17	Al ₂ O ₃	4,10		Al	4,25	Al ₂ O ₃	8,03	
Ca	9,52	CaO	13,32		Ca	12,30	CaO	17,21	
Cl	n.b.	Cl-	n.b.		Cl	n.b.	Cl-	n.b.	
Fe	4,21	Fe ₂ O ₃	6,02		Fe	7,47	Fe ₂ O ₃	10,68	
K	0,45	K ₂ O	0,54		K	0,68	K ₂ O	0,82	
Mg	0,73	MgO	1,21		Mg	1,19	MgO	1,97	
Mn	0,04	MnO	0,05		Mn	0,11	MnO	0,14	
Na	0,37	Na ₂ O	0,50		Na	1,27	Na ₂ O	1,71	
P ges	17,00	P ₂ O ₅	38,95		P ges	14,00	P ₂ O ₅	32,07	
S	0,54	SO ₃	1,35		S	0,89	SO ₃	2,22	
Si	5,42	SiO ₂	11,59		Si	7,01	SiO ₂	14,99	
		GV	19,50				GV	9,80	
		Σ	97,13				Σ	99,65	
P am.-citr	15,50	P ₂ O ₅ am.-citr.	35,51	91,2%	P am.-citr	12,10	P ₂ O ₅ am.-citr.	27,72	86,4%
P wass	13,40	P ₂ O ₅ wasser	30,70	78,8%	P wass	3,44	P ₂ O ₅ wasser	7,88	24,6%
Spurenelemente					Spurenelemente				
Schadstoffe nach Tabelle 1.4		zulässige Grenzwerte			Schadstoffe nach Tabelle 1.4		zulässige Grenzwerte		
	[mg/kg]	[mg/kg]				[mg/kg]	[mg/kg]		
B	17,6				B	17,6			
Cd	3,6	16,0	50 mg/kg P ₂ O ₅		Cd	5,1	16,0	50 mg/kg P ₂ O ₅	
Cr ges.	53,2	300,0	Cr _{gesamt}		Cr ges.	87,5	300,0	Cr _{gesamt}	
Cr VI	< 1,0	2,0	Cr-VI		Cr VI	< 1,0	2,0	Cr-VI	
Cu	348				Cu	517			
Ni	22,0	80,0			Ni	54,8	80,0		
Pb	27,0	150,0			Pb	68,5	150,0		
As	16,5	40,0			As	5,1	40,0		
Hg	<0,1	1,0			Hg	<0,1	1,0		
Zn	1123,0	-			Zn	2272,0	-		
Tl	<0,01	1,0			Tl	<0,02	1,0		
Mo	4,4	-			Mo	7,8	-		
U	0,0	-			U		-		

Tabelle 42: Konzentrationen an Phosphor und Schwermetallen in zwei ThermoChem-Produkten

Es handelt sich um Analysenergebnisse von zwei Produkten, die mittels des gleichen Verfahrens wie das Produkt „ThermoCh 4“ (vgl. Tabelle 37) hergestellt wurden. Da die Daten erst nach Fertigstellung der Auswertungen zugestellt wurden, sind sie nicht in die im Bericht präsentierten Ergebnisse eingeflossen.

Verfahren	P	As	Pb	Cd	Cr	Cr(VI)	Ni	Hg	Cu	Zn	U
	(g/kg TS)	(mg/kg TS)									
Produkt 1 ¹	50.6	0.59	<20	0.02		<1	<15	0.01	74	85	10
Produkt 2 ²	20.0	<5.0	<5	<0.4	68		13	<0.1	123	11	<5

¹ Quelle: BMBF

² Quelle: Scheidig et al. (2011)

11.2.3 Relationen Schwermetalle zu Phosphor

Tabelle 43: Relationen Schwermetall zu Phosphor in den analysierten MinRec-Düngern

Produkt	Cd	Ni	Cr	Hg	Pb	Zn	Cu
	(mg/kg P)						
Abwasser 1	0.8	168	n. a. ¹	0.49	65	1'071	124
F.Wasser 1	n. a.	31	n. a.	0.83	36	1'280	n. a.
Abwasser 2	n. a.	1'531	2'937	0.90	454	3'301	585
Abwasser 3	n. a.	n. a.	n. a.	0.41	n. a.	n. a.	21
NassCh 1a	29.3	149	140	0.91	344	12'046	5'846
NassCh 1b	50.2	21	88	0.43	211	10'166	4'588
NassCh 1c			101	0.70	217	9'977	4'528
NassCh 2a	22.0	1'072	673	3.67	657	11'817	36'782
NassCh 2b	21.4	1'454	813	4.27	664	12'268	39'335
Pyrolyse 1		14'079	3'454	0.56	1'006	11'051	10'840
ThermoCh 1a	12.0	988	2'605	0.46	1'167	22'971	9'073
ThermoCh 1b			2'312	0.53	1'019	18'053	9'923
ThermoCh 1 (null)		1'484	3'176	0.62	2'402	42'198	10'472
ThermoCh 1c			3'557	0.88	1'169	24'848	12'148
ThermoCh 1d			4'079	0.76	911	25'194	11'927
ThermoCh 1 (xx)			6'310	1.01	4'608	46'979	13'151
ThermoCh 1e	27.8	711	1'483	1.31	265	14'350	7'103
ThermoCh 1f		0	2'100	1.78	331	11'739	8'620
Asche 1	13.5	936	1'656	8.17	1'217	27'388	7'766

¹ n. a.: wenn der Schwermetallgehalt unter dem Detektionslimit lag, konnte keine Relation berechnet werden

11.2.4 Konzentrationen an Makro- und Mikronährstoffen sowie Natrium

Tabelle 44: Konzentrationen an Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, Eisen, Schwefel, Bor und Mangan in analysierten MinRec-Düngern

Produkt	Ca	Fe	K	Mg	Na	S	B	Mn
	(g/kg)						(mg/kg)	
Abwasser 1	n. d. ¹	5	n. d.	129.9	0.99	1.0	n. d.	309
F.Wasser 1	n. d.	38	n. d.	139.1	3.28	4.9	n. d.	371
Abwasser 2	121	11	1.7	19.8	1.19	6.6	n. d.	404
Abwasser 3	181	2	0.9	56	1.24	1.4	n. d.	496
NassCh 1a	210	15	1.0	12.7	2.53	65.5	56	1'501
NassCh 1b	139	25	2.0	8.1	13.3	8.8	34	1'219
NassCh 1c	139	25	2.0	8.1	13.8	9.2	41	1'207
NassCh 2a	69	49	3.2	9.1	6.85	10.8	53	836
NassCh 2b	66	47	3.2	8.9	6.31	10.5	56	812
Pyrolyse 1	72	98	214.8	7.7	4.04	24.3	79	872
ThermoCh 1a	115	127	4.8	24.5	4.18	7.8	83	945
ThermoCh 1b	112	117	4.4	26.3	3.73	8.2	80	820
ThermoCh 1 (null)	96	100	5.4	9.4	3.66	7.2	109	1'255
ThermoCh 1c	73	76	5.2	18.6	3.99	4.8	48	1'049
ThermoCh 1d	76	71	5.1	19.2	4.07	4.0	47	958
ThermoCh 1 (xx)	121	90	4.8	9.7	4.70	9.2	131	993
ThermoCh 1e	103	148	3.1	24.4	3.75	7.7	80	1'445
ThermoCh 1f	106	136	3.14	23.70	4.34	6.8	29	1'521
Asche 1	104	60	9.5	15.8	2.83	9.2	73	1'623

¹ n. d.: nicht bestimmbar

11.3 Konzentrationen von Phosphor, Chrom, Chrom(VI), Relation Chrom(VI) zu Phosphor und pH-Wert

Tabelle 45: Konzentrationen an Phosphor, Chrom und Chrom(VI), Relation von Chrom(VI) zu Phosphor und pH-Wert von analysierten MinRec-Düngern

MinRec	P (g/kg)	Cr (mg/kg)	Cr(VI) (mg/kg)	Cr(VI) (mg/kg P)	pH
Abwasser 1	174	5.7	<0.05		7.9
F.Wasser 1	203	n. d. ¹	<0.05		7.9
Abwasser 2	45	113.7	<0.05		8.5
Abwasser 3	109	n. d.	<0.05		8.5
NassCh 1a	128	26.0	<0.05		6.7
NassCh 1b	180	34.9	<0.05		5.7
NassCh 1c	182				
NassCh 2a	135	122.1	1.4	10.4	2.6
NassCh 2b	129	112.6	1.3	9.6	2.6
Pyrolyse 1	60	203.7	<0.05		11.4
ThermoCh 1a	69	172.9	<0.05		8.1
ThermoCh 1b	67	154.0			
ThermoCh 1 (null)	58	192.0	0.14	1.0	10.3
ThermoCh 1c	41				
ThermoCh 1d	40	164.9	<0.05		7.5
ThermoCh 1 (xx)	45	285.6	0.23	1.7	9
ThermoCh 1e	78	129.0	<0.05		6.6
ThermoCh 1f	79	165.8	<0.05		7.1
Asche 1	86	137.9	0.09	0.7	10

¹ n. d.: nicht bestimmbar

11.4 Resultate: Analysen organischer Schadstoffe

11.4.1 Konzentrationen der 16 EPA-PAK-Verbindungen

Tabelle 46: Konzentrationen der 16 EPA-PAK-Verbindungen in analysierten MinRec-Produkten mit PAK-Gehalten > 4 mg/kg

16 EPA-PAK	NassCh 2a	NassCh 2b	Abwasser 1	Pyrolyse 1
	(µg/kg)			
Naphthalene	4'750	2'796	399	3'139
Acenaphthylene	100	66	188	100
Acenaphthene	33		208	45
Fluorene	139	128	202	18
Phenanthrene	2'406	1'738	1'496	3'486
Anthracene	58	74	495	306
Fluoranthene	577	419	1'157	1'169
Pyrene	190	136	924	1'509
Benzo(a)anthracene	110	78	576	208
Chrysene	236	162	610	520
Benzo(b)fluoranthene	140	112	343	179
Benzo(k)fluoranthene	62	54	259	132
Benzo(a)pyrene	87	82	278	142
Indeno(1,2,3,c,d)pyrene	62	51	240	150
Dibenzo(a,h)anthracene	43	35	113	50
Benzo(g,h,i)perylene	67	53	259	312
Summe 16 PAK	9'061	5'986	7'744	11'465

11.5 Pflanzenversuche: P-Verfügbarkeit in MinRec-Düngern (Literatur)

Tabelle 47: Versuche zur Pflanzenverfügbarkeit von MinRec-Düngern (Hintergrundinformation)

Quelle	Dünger-kategorien	Zeit (Wo-chen)	Pflanze	Boden-material	pH	Dünge-wirkung versus Kontrolle	Dünge-wirkung versus TSP
Römer (2006)	Sinterprodukte	3	Roggen	0.3 kg	Quarz-sand	P-Aufn.	P-Aufn.
	Struvite	3	Roggen	0.3 kg	Quarz-sand	P-Aufn.	P-Aufn.
Schick (2010)	KS ¹ -Asche-Pr. ²	8-10	Mais Weizen	8.0 kg	5.1	P-Aufn.	
Kratz et al. (2010)	KS-Asche-Pr.	2-6	Roggen	0.45 kg	-		
	Struvite	2-6	Roggen	0.45 kg	-		
Pinnecamp et al. (2010)	KS-Asche-Pr.	8	Mais	6 kg	4.5	TS	-
	Struvite	8	Mais	6 kg	4.5	TS	-
	KS-Asche-Pr.	8	Mais	6 kg	6.8	-	-
	Struvite	8	Mais	6 kg	6.8	-	-
Cabeza et al. (2011)	KS-Asche-Pr.	104	Mais	5.5 kg	4.7	P-Aufn.	P-Aufn.
	Struvite	104	Mais	5.5 kg	4.7	P-Aufn.	P-Aufn.
	KS-Asche-Pr.	104	Mais	5.5 kg	6.6	P-Aufn.	P-Aufn.
	Struvite	104	Mais	5.5 kg	6.6	P-Aufn.	P-Aufn.
Nanzer et al. (2012)	KSA nasschemisch, KSA thermoche-misch	14	Ital. Raygras	0.7 kg	6.5	P-Aufn.	P-Aufn.

¹ Klärschlamm

² Produkt

11.6 Schwermetalle in NK-Düngern

Tabelle 48: Potenzielle Schwermetallfrachten durch die Applikation von Standardmengen an N, K und Kalk, basierend auf durchschnittlichen Nährstoffgehalten und gemessenen Schwermetallkonzentrationen in mineralischen Düngern (CH: Gisler und Schwab 2015; D: Dittrich und Klose 2008)

Nährstoff- gehalt des Düngers	Nährstoff- applikation	Land	Cd	Ni	Cr	Hg	As	Pb	Zn	Cu
(%)	(kg/ha)		Fracht (g/ha)							
N 19.2	118	CH	0.08	0.61	0.77		0.52	0.61	1.81	1.16
K 22.2	167	CH	0.02	0.44	0.38		0.13	0.38	3.54	0.42
P 10.4	32.5	CH	2.06	6.81	17.94		2.88	1.25	50.0	4.44
N 19.2	118	D	0.01	0.20	0.52	0.01	0.18	0.04	2.77	0.88
K 22.2	167	D	0.01	0.33	1.24	0.01	0.41	0.02	3.46	0.56
P 10.4	32.5	D	19.69	9.03	59.38	0.01	2.51	2.92	125.3	7.34

Tabelle 49: Median der Schwermetallkonzentrationen in verschiedenen N-, K-, P- und Kalkdüngern, extrahiert aus den Studien von Gisler und Schwab (2015) (CH), Dittrich und Klose (2008) (D) und Nicholson et al. (2003)

Düngerart		Cd	Ni	Cr	Hg	As	Pb	Zn	Cu
		(mg/kg)							
N-Dünger	CH	0.13	0.99	1.26		0.85	1.0	3.0	1.9
K-Dünger	CH	0.025	0.59	0.50		0.17	0.5	4.7	0.6
P-Dünger	CH	6.60	21.80	57.4		9.20	4.0	160.0	14.2
N-Dünger	D	0.01	0.33	0.85	0.01	0.3	0.07	4.5	1.43
K-Dünger	D	0.014	0.44	1.65	0.01	0.54	0.02	4.6	0.74
P-Dünger	D	63	28.9	190	0.03	8.02	9.35	401	23.5
Kalk	D	0.1	3.4	12.6	0.02	3.46	0.01	n.a.	1.04
N-Dünger	GB	0.9	1.4	3.4	0.03	0.9	4.6	14	10
K-Dünger	GB	0.5	0.8	2	0.02	0.5	2.7	8	6
P-Dünger	GB	30.6	63	319	0.1	22	10.5	654	94
Kalk	GB	0.3	5.1	6	n. d. ¹	n. d.	2	11	2

¹ n. d.: nicht bestimmbar