



UNIVERSITÄT
HOHENHEIM



Landwirtschaftliches
Technologiezentrum
Augustenberg

Standardisiertes Verfahren zur Bewertung des Phosphordüngewerts von Recyclingdüngemitteln

Februar 2018

Autoren:

Iris Wollmann und Torsten Müller, Universität Hohenheim, Stuttgart¹

Jörn Breuer und Kurt Möller, Landwirtschaftliches Technologiezentrum Augustenberg, Karlsruhe²

¹Universität Hohenheim, Institut für Kulturpflanzenwissenschaften, Fachgebiet Düngung und Bodenstoffhaushalt, 70593 Stuttgart

²Landwirtschaftliches Technologiezentrum Augustenberg (LTZ), Neßlerstr. 25, 76227 Karlsruhe

Im Auftrag des Ministeriums für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft, Referat 25 (Kommunale Kreislaufwirtschaft, Abfalltechnik), Kernerplatz 9, 70182 Stuttgart

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Ziel	3
2. Chemische Charakterisierung wertgebender Inhaltsstoffe: extraktive Verfahren.....	3
2.1. Rechtliche Grundlagen zur Bewertung von Recyclingdüngemitteln	3
2.2. Trocknung.....	4
2.3. Extraktionsverfahren für Phosphat	4
2.4. Extraktionsverfahren für wertgebende Nebenbestandteile	8
3. Chemische Charakterisierung der Mikronährstoffe und potentieller Schadstoffe.....	9
3.1. Schwermetalle	9
3.1.1. Bestimmung der Schwermetallgehalte.....	9
3.1.2. Evaluierung der Schwermetallgehalte.....	10
3.2. Organische Schadstoffe und Pathogene	11
3.2.1. Bestimmung ausgewählter organischer Schadstoffe und Pathogene ...	11
3.2.2. Evaluierung der Gehalte organischer Schadstoffe und Pathogene.....	11
4. Durchführung von Gefäßversuchen zur Untersuchung der P-Verfügbarkeit von Recyclingdüngemitteln.....	12
4.1. Durchführung der Gefäßversuche	12
4.2. Evaluierung der Ergebnisse aus dem Gefäßversuch	14
5. Literatur.....	14

1. Einleitung und Ziel

Ziel dieser Verfahrensvorschrift ist es, die Pflanzenverfügbarkeit und damit die Düngewirkung von Phosphat (P) in Recyclingdüngemitteln standardisiert zu charakterisieren. Damit soll auch die Vergleichbarkeit untereinander und mit herkömmlichen Düngemitteln ermöglicht werden.

Recycling-P-Düngemittel können sich von herkömmlichen mineralischen P-Düngemitteln auf der Basis von der Aufbereitung von Rohphosphaten stark unterscheiden, sowohl in ihrer chemischen Bindung, als auch hinsichtlich der Beimengung von anderen Elementen (z.B. Eisen, Aluminium, Silizium, etc.). Es liegen auch kaum Erfahrungen vor, inwieweit herkömmliche chemische Verfahren zur Bestimmung der Löslichkeit von P-Düngemitteln geeignet zur Anwendung bei P-Recyclingdüngemitteln sind. Diese Schrift soll als Anleitung zur Analyse von erzeugten P-Recyclingdüngemitteln, und als Orientierung für deren Bewertung als P-Düngemittel dienen. Sie ist nicht zur Bewertung herkömmlicher P-Mineraldünger auf Basis von Rohphosphat erstellt worden. Diese Vorschrift dient auch nicht unmittelbar dem Inverkehrbringen neuer Düngemitteltypen. Hier bleibt die Düngemittelverordnung, bzw. das europäische Düngerecht, einschlägig.

2. Chemische Charakterisierung wertgebender Inhaltsstoffe: ex-traktive Verfahren

2.1. Rechtliche Grundlagen zur Bewertung von Recyclingdüngemitteln

Diese Vorschrift bezieht sich auf P-Recyclingdüngemittel die mit den in Tabelle 6.2, Anlage 2, DüMV genannten Herstellungsverfahren gewonnen wurden¹. Die DüMV sieht für diese Düngemittel in Tabelle 1.2.9, Anlage 1 die Analyse des Gesamtphosphat-Gehalts vor. Sind diese Phosphatdünger Bestandteil von Mehrnährstoffdüngern, so sind wasserlösliches Phosphat, neutral-ammoncitratlösliches und wasserlösliches Phosphat, sowie ausschließlich mineralsäurelösliches Phosphat zu bestimmen (Tabelle 5.7, Anlage 2, DüMV). Diese Extraktionsverfahren sind daher auch hier obligator

¹ Verkohlung von Knochen tierischer Herkunft, Verbrennung von Stoffen tierischer Herkunft, Verbrennung von Klärschlämmen, Phosphatfällung, Schmelzvergasung.

Bestandteil der chemischen Charakterisierung der phosphathaltigen Recyclingdüngemittel (Tabelle 1).

Für Herstellungsverfahren von Recyclingdüngemitteln aus Stoffen tierischer Herkunft und Klärschlämmen, welche in Tabelle 6.2, Anlage 2, DüMV bisher nicht genannt sind, kann diese Vorschrift in gleicher Weise angewendet werden.

2.2. Trocknung

Die Trocknung der Düngemittelproben vor der Extraktion erfolgt in der Regel bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz (VDLUFA 2014a). Allerdings sind bestimmte Düngemittel bei 105 °C nicht stabil. Die hohe Temperatur kann beispielsweise bei N-haltigen Düngemitteln zu einem Verlust von organischen N-Verbindungen führen. Bei Düngemitteln mit organischen N-Verbindungen sollte daher zur Bestimmung der Elementgehalte eine Trocknungstemperatur von 60 bis 65 °C gewählt werden. Alternativ kann auch mit dem Verfahren der Gefriertrocknung gearbeitet werden. Eine Verfahrensbeschreibung dazu wurde im Jahr 2017 in der VDLUFA-Fachgruppe Düngemittel verabschiedet und soll demnächst im VDLUFA-Methodenbuch „Die Untersuchung von Düngemitteln“ veröffentlicht werden.

Bei bestimmten Düngemitteln wie z.B. Struvit ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) führt eine Trocknungstemperatur von 105 °C zur thermischen Zersetzung (z.B. Verdampfung des Kristallwassers und des Ammoniums als Ammoniak), sodass es zu falschen Angaben des Wassergehaltes kommen kann (Koch et al. 2018). Zudem werden z.B. aus Struviten nach thermischer Abspaltung von Ammonium und Wasser Magnesiumphosphate gebildet. Weil andere Mineralphasen vorliegen, können sich die Gehalte an wasserlöslichem und neutral-ammoniumcitratlöslichem Phosphat gegenüber dem ursprünglichen Material verändern (Koch et al. 2018). Daher wird z.B. für Struvite eine Trocknung bei einer Temperatur von 40 °C bis zur Gewichtskonstanz empfohlen, die Restfeuchtegehalte liegen dann bei etwa 0 bis 2 % (Koch et al. 2018).

2.3. Extraktionsverfahren für Phosphat

Die Bestimmung der Gesamt-Phosphat-Gehalte in Düngemitteln stellt die Basis für jede Bewertung von Düngemitteln dar. Hierzu dient wie auch bei mineralischen P-Dün-

gemitteln (Rohphosphate, Aschen, Salze und Kristalle, wasserlösliche Mineral-P-Düngemittel) der Nassaufschluss mit Schwefelsäure (Tabelle 1). Zusätzlich können die Gesamtgehalte von Stickstoff (N), Kalium (K), Magnesium (Mg), Calcium (Ca) und Schwefel (S) in den Recyclingdüngemitteln gemessen werden (Tabelle 2).

Als Indikator der Pflanzenverfügbarkeit von P-haltigen Düngemitteln wird in Anlehnung an bisher gängige Extraktionsverfahren die Löslichkeit des Phosphats in verschiedenen Extraktionsmitteln bestimmt (Tabelle 1). Dabei kommen den verschiedenen Extraktionsmitteln unterschiedliche Anwendungsbereiche zu, die beachtet werden sollten, um keinen Fehlinterpretationen zu unterliegen. Jedes Düngemittel wird nach dem Extraktionsverfahren bewertet, das am ehesten zur spezifischen Charakterisierung geeignet ist, und durch Gefäßversuche validiert wurde. Grundsätzlich ist aber der Vergleich von Düngemitteln anhand der Löslichkeiten in unterschiedlichen Lösemitteln (z.B. wasserlösliches Phosphat in Superphosphat im Vergleich zu Ameisensäurelöslichem Phosphat in Rohphosphat) nicht sinnvoll. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, ist es daher hier erforderlich, alle zu vergleichenden Recycling-Düngemittel zumindest mit einigen obligatorischen Extraktionsverfahren zu charakterisieren. Wie oben bereits erwähnt, bieten sich hier die Extraktionsverfahren an, welche auch in der DüMV für die in Tabelle 6.2, Anlage 2 aufgeführten Recyclingdüngemittel genannt werden. Neben **Mineralsäurelöslichem Phosphat** als Indikator für Gesamtphosphat-Gehalte gehören dazu, wie oben bereits erwähnt folgende Extraktionsverfahren:

Extraktion mit Wasser (engl. „water extractable phosphate“): Mit diesem Extraktionsmittel werden vor allem primäre Erdalkaliphosphate wie $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, primäre und sekundäre Alkaliphosphate (z.B. KH_2PO_4 , K_2HPO_4), sowie die entsprechenden Ammoniumsalze extrahiert (Abrahamczik und Niedermaier 1968). Daher dient sie vor allem der Bewertung von vollaufgeschlossenen P-Düngemitteln (z.B. Triple-Superphosphat, Mono- und Dicalciumphosphat, Diammonphosphat etc.). Wasserlösliches Phosphat ist unmittelbar pflanzenverfügbar. Es unterliegt aber auch den in unterschiedlichen Böden jeweils vorherrschenden chemischen und biologischen Umsatz- und Immobilisationsprozessen. Eine starke Beziehung zwischen der Wasserlöslichkeit und der relativen P-Verfügbarkeit ist auch für teilaufgeschlossene Rohphosphate unterschiedlicher Aufschlussgrade nachgewiesen (Stephen und Condon 1986, Kratz und Schnug 2009). Bei Düngemitteln anderer Zusammensetzung ist eine geringe Wasserlöslichkeit zwar sehr häufig, aber nicht zwangsläufig mit einer geringen P-Verfügbarkeit für Pflanzen

verbunden (z.B. bei zahlreichen organischen Düngemitteln, Struviten, Rhenania-Phosphaten, Thomas-Phosphaten).

Neutral-ammonicitratlösliches (NAC) Phosphat (engl. „neutral ammonium citrate“): Bei diesem Verfahren werden zusätzlich zu den wasserextrahierbaren P-Formen Al- und Fe-Phosphate, sowie Calciumphosphate erfasst (Braithwaite 1987, Chien 1993). Sie wird ergänzend zur Wasserextraktion zur Untersuchung von Superphosphat und Triplesuperphosphat angewendet. Nach Abrahamczik und Niedermaier (1968) erhält man mit dieser Untersuchungsmethode eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse mit den Resultaten von Pflanzenversuchen bei bestimmten Fällungsphosphaten. Die Methode ist auch geeignet zur Bewertung von Rohphosphaten, denn es wurde eine starke Beziehung zwischen NAC-extrahierbarem Phosphat und der P-Aufnahme in Gefäß- und Feldversuchen festgestellt (Chien und Hammond 1978, Léon et al. 1986). Diese Methode kann auch nach einer Wasserextraktion (sequentiell) angewendet werden.

Charakterisierungen von Recyclingdüngern durch Extraktion mit Wasser und Neutral-ammonicitratlösliches (NAC) Phosphat wiesen auch im Vergleich mit einfachen Gefäßversuchen in Quarzsand hohe Korrelationen auf (Kratz et al., 2010).

Weitere Extraktionsverfahren, die insbesondere bei einem Vergleich der Recyclingdüngemittel mit herkömmlichen, nicht vollständig wasserlöslichen Düngemitteln sinnvoll sein können, sind:

Zitronensäurelösliches Phosphat (engl. „citric acid extractable P“): Bei diesem Verfahren werden wasserunlösliche, amorphe Fe- und Al-Phosphate, sowie CaHPO_4 und kiesel säurehaltige P-Verbindungen (z.B. Silicocarnotit, $5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$) erfasst (Chien 1993, Kratz und Schnug 2009). Die Methode wurde entwickelt für die Bewertung von Thomasphosphat und ähnlichen Düngemitteln (Abrahamczik und Niedermaier 1968). Sie kann auch für Rhenania-Phosphate und ähnliche Düngemittel sowie möglicherweise für die Untersuchung von Struviten verwendet werden (Wilhelmj 1929, Gericke 1968, Kratz et al. 2010, Möller et al. 2018). Es wird von einer Gleichwertigkeit der zitronensäurelöslichen P-Fraktion von Thomasphosphat mit der wasserlöslichen P-Fraktion von Superphosphat ausgegangen (Gericke 1968, Kratz und Schnug 2009).

Ameisensäurelösliches Phosphat (engl. „formic acid extractable P“): Mit dieser Methode werden vor allem apatitische P-Verbindungen und Mg-Phosphate extrahiert (Vogel et al. 2011). Die Methode ist geeignet für die Untersuchung apatithaltiger P-Düngemittel (z.B. teilaufgeschlossenes Rohphosphat, weicherdiges Rohphosphat und Gemische, aber nicht von Knochenmehlen) (Chien und Hammond 1978, Kratz und Schnug 2009). Die Reaktivität und damit die Pflanzenverfügbarkeit von Apatiten unterschiedlicher Herkunft unterscheidet sich durch die Carbonatsubstitution im Apatitkristall bzw. dem Anteil an freiem Carbonat im Düngemittel. Diese Unterschiede werden durch dieses Extraktionsmittel am besten erfasst.

Alkalisches-ammoniumcitrat-lösliches Phosphat (nach Petermann) (engl. „alkaline ammonium citrate“) (AAC): Bei diesem Verfahren werden CaHPO_4 , Superphosphate, sowie Ca-, Fe- und Al-Phosphate erfasst (Hignett und Brabson 1961, Junge und Werner 1989). Die Methode ist geeignet für die Untersuchung von mineralischen Mehrnährstoffdüngern, Phosphatdüngern, wie z.B. Glühphosphat und Aluminium-Calcium-Phosphat.

Tabelle 1: Aufschlussverfahren und extraktive Methoden zur Bestimmung unterschiedlicher Phosphat-Löslichkeit in Recyclingdüngemitteln

P-Löslichkeit	Methode	VDLUFAs Methodenbuch Band II.1 (2014a)
Obligatorisch:		
Ausschließlich mineralsäurelösliches Phosphat	Nassaufschluss mit Schwefelsäure	4.1.1.1
Wasserlösliches Phosphat	Extraktion mit Wasser	4.1.7
Wasser- und neutral-ammoniumcitratlösliches Phosphat ¹⁾	Extraktion mit Wasser und darauffolgend mit neutraler Ammoniumcitratlösung	4.1.4
Fakultativ:		
Zitronensäurelösliches Phosphat	Extraktion mit 2 % Zitronensäurelösung	4.1.3
Ameisensäurelösliches Phosphat ²⁾	Extraktion mit 2 % Ameisensäure	4.1.2
Alkalisches-ammoniumcitrat-lösliches Phosphat (Petermann)	Extraktion mit alkalischer Ammoniumcitratlösung	4.1.5
Zitronensäure- und alkalisch-ammoniumcitratlösliches Phosphat	Extraktion mit 2 % Zitronensäurelösung und darauffolgend mit alkalischer Ammoniumcitratlösung	4.1.6

¹⁾ nach Fresenius-Neubauer

²⁾ Insbesondere sinnvoll bei einem Vergleich von Recyclingdüngemitteln mit Rohphosphaten.

Zitronensäure- und alkalisch-ammoncitratlösliches Phosphat: Diese Methode kann separat oder nacheinander (sequentiell) angewendet werden. Die Methode ist geeignet für Mischungen aus phosphathaltigen Stahlwerksschlacken und Dicalciumphosphat und/oder Monocalciumphosphat.

Die Messung des Phosphats in Lösungen und Extrakten erfolgt gravimetrisch als Ammoniummolybdatphosphat (VDLUFA Methodenbuch II.1, Methode 4.2.1) oder Chinolinmolybdatophosphat (VDLUFA Methodenbuch II.1, Methode 4.2.2) oder photometrisch mit Vanadat-Molybdat (VDLUFA Methodenbuch II.1, 4.2.3). Auch die Messung mittels Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma ist möglich, allerdings müssen hier besondere Vorkehrungen zur analytischen Qualitätssicherung getroffen werden, wenn bei hohen Gehalten im Düngemittel eine mit den klassischen Verfahren vergleichbare analytische Präzision erreicht werden soll (VDLUFA Methodenbuch II.1, 4.2.4).

Eine Bewertung der untersuchten Düngemittel hinsichtlich der Pflanzenverfügbarkeit des Phosphats ist jedoch nur in Kombination mit Pflanzenversuchen möglich. So ist z.B. keine Beziehung zwischen den oben beschriebenen Extraktionsverfahren und der P-Verfügbarkeit von Aschen vorhanden, vermutlich wegen der großen Heterogenität dieser Produktgruppe (Kratz et al. 2010). Auch fehlen systematische Studien zur Beziehung der Löslichkeit von Struviten in verschiedenen Lösungsmitteln und deren relativer P-Düngewirkung, um die Eignung der Methoden zu verifizieren. Zudem werden neue Recycling-Düngemittel in der Regel noch in Prozessen im Labor- oder Technikumsmaßstab hergestellt, die wenig standardisiert sind, so dass auch die Produkteigenschaften stark variieren. Im Rahmen von Standarduntersuchungen kommen daher aktuell nur Gefäßversuche für die Beurteilung der Pflanzenverfügbarkeit solcher Produkte in Frage (siehe unten).

2.4. Extraktionsverfahren für wertgebende Nebenbestandteile

Neben Phosphor können Recyclingdüngemittel auch andere Makronährstoffe enthalten. Die Bestimmung der Gesamtgehalte an Stickstoff (N), Kalium (K), Magnesium (Mg), Calcium (Ca) und Schwefel (S) ist obligatorisch und erfolgt mit den in Tabelle 2 genannten Aufschlussverfahren. Bei bestimmten Düngemitteln kann auch die Bestimmung anderer Elemente sinnvoll sein, die stark mit Phosphat interagieren. Neben Ca

und Mg sind dies Eisen (Fe) und Aluminium (Al). Einen Hinweis auf die Zusammensetzung und die Reinheit (z.B. von thermisch behandelten Recyclingdüngemitteln, Fällungsprodukten) geben neben Ca, Mg, Fe und Al auch Natrium (Na) und Silizium (Si). Die Analyse der Gesamtgehalte an Fe, Al, Na und Si ist fakultativ.

Tabelle 2: Aufschlussverfahren zur Bestimmung der Gesamtgehalte von N, K, Mg, Ca und S in Recyclingdüngemitteln

Nebenbestandteile	Methode	Vorschrift
Stickstoff	Verbrennungsmethode zur Bestimmung des Gesamt-Stickstoff in Düngemitteln	3.5.2.7 (VDLUFA 2014a)
Kalium	Bestimmung des Gesamt-Kaliums in organisch-mineralischen Düngemitteln durch Veraschung	5.1.3 (VDLUFA 2014a)
Magnesium und Calcium	Bestimmung der Gesamtgehalte von Mg und Ca in organisch-mineralischen Düngemitteln durch Veraschung	6.1.2 (VDLUFA 2014a)
Schwefel	Bestimmung des Gesamt-Schwefel durch Nassaufschluss unter Druck	5.1.1.2 (VDLUFA 2014b)

3. Chemische Charakterisierung der Mikronährstoffe und potentieller Schadstoffe

3.1. Schwermetalle

3.1.1. Bestimmung der Schwermetallgehalte

Obligatorisch untersucht werden die potentiell toxischen Elemente Blei (Pb), Cadmium (Cd), Chrom (Cr^{III} und Cr^{VI}), Nickel (Ni), Quecksilber (Hg), Kupfer (Cu), Zink (Zn) und Thallium (Tl) (Tabelle 3). Fakultativ können ergänzend Gesamtgehalte der übrigen essentiellen Mikro-Nährelemente bestimmt werden.

Die Bestimmung der Elemente in der Extraktionslösung erfolgt mittels ICP-MS (Hg: 2.2.3.2, VDLUFA, 2016, bzw. Pb, Cd, Cr, Ni, Cu, Zn, Tl: 2.2.3.1, VDLUFA, 2016), oder mit anderen geeigneten und validierten instrumentellen Verfahren (ICP-OES, AAS).

Tabelle 3: Extraktive Methoden zur Bestimmung der Gesamtgehalte von Pb, Cd, Cr, Ni, Cu, Zn, Tl und Hg in Recyclingdüngemitteln

Elemente	Methode	Quelle
Pb, Cd, Cr, Ni, Cu, Zn, Tl, Hg	Mikrowellenbeheizter Druckaufschluss mit Salpetersäure, Messung mittels ICP-MS ¹⁾	5.1.1.2 (VDLUFA, 2014b)
	Alternativ: Königswasseraufschluss (Messung von Tl mit ICP-MS nur eingeschränkt möglich)	5.1.1.1 (VDLUFA, 2014b)
Cr ^(VI)	Bestimmung des wasserlöslichen Chromates in Düngemitteln	9.4.2 (VDLUFA, 2014a)

¹⁾ Für Tl kommt bei Messung mittels ICP-MS nur der Mikrowellenbeheizte Druckaufschluss infrage. Die übrigen Elemente können im Königswasseraufschluss extrahiert werden. Bei der Königswasserextraktion werden jedoch höhere Messunsicherheiten erwartet (Leiterer et al. 2010 in VDLUFA, 2014b).

3.1.2. Evaluierung der Schwermetallgehalte

Die Evaluierung der Schwermetallgehalte erfolgt anhand der Vorschriften des deutschen (DüMV) und des europäischen Düngerechts (Fertilizer Regulation) in der jeweils gültigen Fassung. Üblicherweise werden die Gehalte an potentiell toxischen Elementen anhand ihrer Konzentrationen in der Trockenmasse bewertet. Entscheidend sind jedoch nicht die Konzentrationen der potentiell toxischen Elemente in den Düngemitteln, sondern die Frachten an potentiell toxischen Elementen, welche mit dem gedüngten Phosphat auf die Flächen ausgebracht werden (Möller et al. 2018, Weissengruber et al. 2018). Daher sind nutzwertbezogene Indizes (hier bezogen auf das Element Phosphor) besser geeignet die Konzentrationen von potentiell toxischen Elementen in Recyclingdüngemitteln zu bewerten als deren Konzentrationen in der Trockenmasse (Möller et al. 2018). Als nutzwertbezogener Index soll zusätzlich zu den Konzentrationen der „Schwermetall – Phosphor-Wert“ (SMP) nach Herter und Külling (2003) berechnet werden [Formel 1]:

[1]

$$SMP = \left(\sqrt{\frac{SMx_1^2 + SMx_2^2 + \dots + SMx_n^2}{n}} \right) / P$$

Wobei:

SMP = Schwermetall-Phosphor-Wert

SM_x = Gewichteter Gehalt des Schwermetalls x in g t⁻¹ TM (Gewichtungsfaktoren variieren je nach Toxizität, mit: Cd: 37,09; Cr: 0,37; Cu: 0,31; Hg: 37,09; Ni: 2,32; Pb: 0,37; Zn: 0,09)

n = Anzahl berücksichtigte Schwermetalle

P = P-Gehalt (kg P t⁻¹ TM)

3.2. Organische Schadstoffe und Pathogene

3.2.1. Bestimmung ausgewählter organischer Schadstoffe und Pathogene

Die DüMV enthält Grenzwerte für perfluorierte Tenside, Dioxine sowie Regelungen zur Hygiene (z.B. Salmonellen) in Düngemitteln. Die Bestimmung dieser möglichen Kontaminaten ist daher erforderlich. Die verfügbaren Methoden (Tabelle 4) gelten jeweils für organische Düngemittel oder Boden.

Tabelle 4: Extraktive Methoden zur Bestimmung ausgewählter potentieller organischer Schadstoffe in biobasierten Recyclingdüngemitteln

Schadstoff	Methode	Quelle
Perfluorierte Tenside ¹⁾	Extraktion von PFOA und PFOS mit Methanol	3.3.2.6 (VDLUFA 2016)
Dioxine ²⁾	Extraktion nach der Soxhletmethode	3.3.2.3 (VDLUFA 2016)
Salmonellen	Bestimmung der Gattung <i>Salmonella spp.</i> nach Anreicherung auf Nährsubstrat	14.1 (VDLUFA 2016)

¹⁾ Summe aus Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonat (PFOS).

²⁾ Summe der Dioxine und dioxinähnlichen polychlorierten Biphenyle (PCB).

3.2.2. Evaluierung der Gehalte organischer Schadstoffe und Pathogene

Die Evaluierung der Gehalte potentieller organischer Schadstoffe erfolgt anhand der Grenzwerte nach deutschem (DüMV) und europäischen (Fertilizer Regulation) Dünge-recht in der jeweils aktuellen Fassung.

4. Durchführung von Gefäßversuchen zur Untersuchung der P-Verfügbarkeit von Recyclingdüngemitteln

4.1. Durchführung der Gefäßversuche

Für die Bewertung der P-Düngewirkung der untersuchten Recyclingdüngemittel ist die Durchführung einheitlicher Gefäßversuche erforderlich. Die Gefäßversuche sind nach den in Tabelle 5 angegebenen Rahmenbedingungen durchzuführen. Es sollten alle anderen essentiellen Nährstoffe in ausreichender Menge zugeführt werden, in Abhängigkeit der ausgewählten Testpflanzen. Gegebenenfalls sind Begleitnährstoffe in den zu testenden Düngemitteln (z.B. N und Mg in Struvit) in Ansatz zu bringen. Als Testpflanzen sind Mais und Weidelgras geeignet, ergänzend können Pflanzen mit einem hohen Aufschlussvermögen für Ca-Phosphate (z.B. Raps) gewählt werden. Für die Auswertung der Daten ist die Erfassung des Sprosswachstums (TM) und der P-Konzentrationen im Spross notwendig. Daraus wird die Spross-P-Aufnahme berechnet.

Tabelle 5: Bedingungen für die Durchführung von Gefäßversuchen zur Untersuchung der P-Düngewirkung von Recyclingdüngemitteln

Material	Bedingungen
Böden	<p>Mindestens zwei Mineralböden:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Zwei unterschiedliche pH-Bereiche (pH 6,7–7,2 und pH 5,5–6,0) • niedriger P_{CAL} oder P_{DL}-Gehalt (VDLUFA Gehaltsklasse A) ¹⁾ • Oberböden von Ackerkrumen, welche innerhalb einer Fruchtfolge mindestens einmal gepflügt werden <p>Zusammensetzung:</p> <ul style="list-style-type: none"> • schluffige, lehmige und tonige Böden: Boden-Sand-Gemisch mit 20 % Quarzsand • sandige Böden: kein Gemisch
Gefäße	Mitscherlich-Gefäße Größe 1 oder vergleichbare Gefäße (ca. 6,2 L Fassungsvermögen)
Kontrollvarianten P-Düngevarianten	<p>Kontrollen: ²⁾</p> <ul style="list-style-type: none"> • Ungedüngte Kontrolle • Wasserlöslicher P-Dünger (z.B. $Ca(H_2PO_4)_2$) <p>Recyclingdüngemittel:</p> <ul style="list-style-type: none"> • P-Recyclingdüngemittel 1 • (P-Recyclingdüngemittel 2) • (...)
Testpflanzen	<p>Zwei Pflanzenarten</p> <ul style="list-style-type: none"> • Mais: drei Pflanzen pro Gefäß • Weidelgras (<i>Lolium perenne</i> L.): Saatedichte einheitlich pro Gefäß. Richtwert: 2-3 g pro Gefäß, je nach Gefäßoberfläche, TKM und Keimfähigkeit

Tabelle 5: Fortsetzung

Zu düngende Menge P	<ul style="list-style-type: none"> Zu Weidelgras: 100 mg Gesamt-P kg⁻¹ Boden ³⁾ Zu Mais: 150 mg Gesamt-P kg⁻¹ Boden
P-Applikation	<ul style="list-style-type: none"> Mischen der Düngemittel mit Boden eine Woche Einwirkungszeit vor der Aussaat
Andere Nährstoffe	<p>Applikation über Nährlösung, zu Versuchsbeginn:</p> <ul style="list-style-type: none"> Makronährstoffe N, K, Mg, S ggf. Mikronährstoffe Fe, Zn, Cu <p>Ein Nährstoffmangel anderer Nährstoffe muss vermieden werden. Richtwerte für die Düngung mit Nährlösungen (mg kg⁻¹ trockener Boden):</p> <ul style="list-style-type: none"> N: 200 (gesplittet in 2 Gaben); K: 150; Mg: 50; Fe: 2,0; Zn: 2,5; Cu: 1,0
Dauer	<p>Abhängig von der Pflanzenart</p> <p>Mais: 6-8 Wochen</p> <p>Weidelgras: 3 Schnitte (1. Schnitt: mindestens 20 cm Wuchshöhe, 2. und 3. Schnitt: mindestens 15 cm Wuchshöhe)</p>
Anzahl Wiederholungen und Randomisierung	<ul style="list-style-type: none"> 5 Wiederholungen Die statistische Anlage muss an die Gegebenheiten im Gewächshaus angepasst werden, z.B. Blockanlage, Rotation der Gefäße innerhalb der Blöcke. Auswertung durch ANOVA und Posthoc-Test (z.B. Tukey)
Optimierte Rahmenbedingungen	<ul style="list-style-type: none"> Bewässerung mit H₂O_{dest.} entsprechend 60-70 % Wasserhaltekapazität des Bodens im Versuchsgefäß, täglich/ nach Bedarf Ggf. zusätzliches Licht im Gewächshaus (nach Bedarf, z.B. Wintermonate)
Ernte	<ul style="list-style-type: none"> Sprossmasse, Erfassung der Trockenmasse (TM)
Analysen	<p>Gesamt-P-Gehalt im Pflanzenmaterial nach VDLUFA Band VII (2014b) Methode 2.1.1</p>

¹⁾ Der VDLUFA gibt in regelmäßigen Abständen Standpunkte heraus in denen Richtwerte für die P-Gehaltsklassen nach DL- bzw. CAL-Methode angegeben sind.

²⁾ Zusätzlich zu den aufgeführten Kontrollvarianten (ungedüngte Kontrolle und wasserlöslicher P-Dünger) können herkömmliche P-Düngemittel mit untersucht werden.

³⁾ alle Angaben zur P- und ergänzenden K-, Mg- und S-Düngung jeweils in der Elementform.

Aufgrund der hohen Abhängigkeit der P-Düngewirkung vom pH-Wert des Bodens sollten die Gefäßversuche mit Böden in einem unterschiedlichem pH-Wert-Bereich angelegt werden. Alternativ zu Böden wird die Verwendung künstlicher Substrate diskutiert, um die Vergleichbarkeit der Gefäßversuche zu erhöhen. Die Herstellung künstlicher Substrate ist jedoch ausgesprochen anspruchsvoll, wenn diese die komplexen Prozesse im Boden imitieren sollen. Auch die Einstellung von geeigneten pH-Werten und deren Pufferung während des Versuchsverlaufs ist schwer realisierbar. Neben der Verwendung der vorgeschlagenen Böden können zusätzliche Versuche mit künstlichen Substraten durchgeführt werden, deren Herstellung und Eigenschaften ausführlich zu

beschreiben sind. Die Berücksichtigung einer ungedüngten Kontrolle sowie einer Variante mit einem wasserlöslichen P-Düngemittel ermöglicht die Berechnung der relativen P-Düngewirkung (Kapitel 3.2). Alternativ können die Kontrollvarianten anhand eines Düngungssteigerungsversuches (z.B. 0, 50, 100 und 150 % der in Tabelle 5 genannten zu düngende P-Menge) angelegt werden.

4.2. Evaluierung der Ergebnisse aus dem Gefäßversuch

Zur Bewertung und für die Vergleichbarkeit der in den Gefäßversuchen erzielten Ergebnisse, wird die P-Nutzungseffizienz (PNE) [Formel 2] im Vergleich zur ungedüngten Kontrolle, und die relative P-Düngeeffizienz (RPD) im Vergleich zur wasserlöslichen Kontrolle [Formel 3] berechnet:

$$[2] \quad PNE (\%) = \frac{\text{P Aufnahme (Recyclingdünger)} - \text{P Aufnahme (ungedüngte Kontrolle)}}{\text{applizierte P Menge}} * 100$$

$$[3] \quad RPD (\%) = \frac{\text{PNE (Recyclingdünger)}}{\text{PNE (wasserlöslicher P-Dünger)}} * 100$$

Werden die Kontrollvarianten anhand eines Düngungssteigerungsversuches angelegt, erfolgt die Auswertung anhand der aus dem Steigerungsversuch abgeleiteten Regression.

5. Literatur

- Abrahamczik, E., T. Niedermaier (1968): Chemische Prüfverfahren. In: Scharrer, K., H. Linser (Hrsg.): Handbuch der Pflanzenernährung und Düngung, Band 2: Boden und Düngemittel (2. Hälfte), S. 1555–1614.
- Braithwaite, A. C. (1987): The use of chemical solubility tests in comparing phosphate fertilisers. Fert. Res. 12, 185–192.
- Chien, S.H. (1993): Solubility assessment for fertilizer containing phosphate rock. Fert. Res. 35, 93–99.
- Chien, S.H., L.L. Hammond (1978): A comparison of various laboratory methods for predicting the agronomic potential of phosphate rocks for direct application. Soil Sci. Soc. Am. J. 42, 935–939.
- Düngemittelverordnung vom 5. Dezember 2012 (BGBl. I S. 2482), die zuletzt durch Artikel 3 der Verordnung vom 26. Mai 2017 (BGBl. I S. 1305) geändert worden ist.
- Gericke, S. (1968): Thomasphosphat. In: Scharrer, K., H. Linser (Hrsg.): Handbuch der Pflanzenernährung und Düngung, Band 2, Boden und Düngemittel (2. Hälfte), S. 1168–1202.

- Hignett, T.P., J.A. Brabson (1961): Evaluation of water-insoluble phosphorus in fertilizers by extraction with alkaline ammonium citrate solution. *Agricultural and Food Chemistry* 9, 272–276.
- Herter, U., D. Külling (2003): Risikoabschätzung zur landwirtschaftlichen Abfalldüngerverwertung. Schriftenreihe der FAL 48. Eidg. Forschungsanstalt für Agrarökologie und Landbau, Zürich-Reckenholz.
- Junge, A., W. Werner (1989): Investigations on interactions of phosphorus compounds in partially acidulated phosphate rock and fertilizer effectiveness. *Fertilizer Research* 20, 129–134.
- Koch, M., Adam, Chr., Krüger, O. (2018): Untersuchung der Anwendbarkeit der im Rahmen des CEN-Projekts HORIZONTAL entwickelten Analyseverfahren auf Düngemittel und Klärschlamm/-aschen. UBA-Texte 3/2018.
- Kratz, S., E. Schnug (2009): Zur Frage der Löslichkeit und Pflanzenverfügbarkeit von Phosphor in Düngemitteln. *Journal für Kulturpflanzen* 61, 2–8.
- Kratz, S., S. Haneklaus, E. Schnug (2010): Chemical solubility and agricultural performance of P-containing recycling fertilizers. *Landbauforschung Volkenrode* 60, 227–240.
- Leon, L.A., W.E. Fenster, L.L. Hammond (1986): Agronomic Potential of Eleven Phosphate Rocks from Brazil, Colombia, Perú, and Venezuela. *Soil Science Society of America Journal* 50, 798-802.
- Möller, K., A. Oberson, E.K. Bünemann, J. Cooper, J.K. Friedel, N. Glæsner, S. Hörtenhuber, A.-K. Løes, P. Mäder, G. Meyer, T. Müller, S. Symanczik, L. Weissengruber, I. Wollmann, J. Magid (2018): Improved phosphorus recycling in organic farming: navigating between constraints. *Advances in Agronomy* 147, 159-237.
- Stephen, R.C., L.M. Condon (1986): An assessment of the agronomic efficiency of partially acidulated phosphate rock fertilisers. *Fertilizer Research* 10, 269-282.
- VDLUFA (2014a) Handbuch der Landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethodik (VDLUFA-Methodenbuch), Band II.1 Die Untersuchung von Düngemitteln, 6. Ergänzungslieferung. VDLUFA-Verlag, Darmstadt, Germany.
- VDLUFA (2014b) Handbuch der Landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethodik (VDLUFA-Methodenbuch), Band II.2 Sekundärrohstoffdünger, Kultursubstrate und Bodenhilfsstoffe. 2. Ergänzungslieferung. VDLUFA-Verlag, Darmstadt, Germany.
- VDLUFA (2016) Handbuch der Landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethodik (VDLUFA-Methodenbuch), Bd. VII Umweltanalytik 4. Auflage., 1. Ergänzungslieferung, Neue Einzelmethoden 2016. VDLUFA-Verlag, Darmstadt, Germany.
- Vogel, C., C. Adam (2011): Heavy metal removal from sewage sludge ash by thermochemical treatment with gaseous hydrochloric acid. *Environ Sci Technol* 45, 7445–7450.
- Weissengruber, L., K. Möller, M. Puschenreiter, J.-K. Friedel (2018): Long term soil accumulation scenarios for potentially toxic elements and selected organic pollutants through application of recycled phosphorus fertilizers. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* (im Druck). DOI: 10.1007/s10705-018-9907-9.
- Wilhelmj, A., H. Karst, S. Gericke (1929): Über die Bedeutung der Ammonzitratlöslichkeit im Thomasmehl und im Rhenaniaphosphat. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 14, 42–61.