

# Bericht

## „Phosphordüngewirkung im Topfversuch“

zum Forschungsvorhaben

### „Phosphorrecycling – Rückgewinnung von industriell bzw. landwirtschaftlich verwertbaren Phosphorverbindungen aus Abwasser und Klärschlamm“

AZ IV - 9 - 042 423

für das



aufgestellt durch  
**INRES Bereich Pflanzenernährung**  
**Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn**



## **P-Düngewirkung im Topfversuch**

### **Einleitung**

Nährstoffrecycling gewinnt aufgrund von Ressourcenverknappung an Bedeutung. In kommunalen und industriellen Abwässern sind sowohl phosphat- als auch stickstoffhaltige Komponenten enthalten, die zur Wiederverwertung in der Landwirtschaft verwendet werden können. Etwa 80 % des weltweit abgebauten Phosphors werden zu Dünger verarbeitet (Gumbo & Savenije, 2002; Richards & Johnston, 2001). In Deutschland werden bei einem durchschnittlichen Klärschlammaufkommen von etwa 2,2 Mio. Mg TS ca. 32 % des anfallenden Klärschlammes landwirtschaftlich genutzt. Rund 27 % des Klärschlammes wird verbrannt, ca. 11 % deponiert und 10 % einer landschaftsbaulichen Verwertung zugeführt. Andere Entsorgungswege machen 20 % aus (Umweltbundesamt, 2002). Durch die P-Elimination entstehen auf Kläranlagen P-angereicherte Schlämme, die zum Teil auch Stickstoff enthalten. Darüber hinaus werden in neuartigen Sanitärsystemen verschiedene Fraktionen kommunalen Abwassers bereits bei deren Anfall separat gesammelt und aufgearbeitet. Beispielsweise bei der Urinbehandlung können dabei Fällungsmethoden zur Produktion eines P reichen Salzes zum Einsatz kommen.

Ziel der Untersuchung ist es, die Pflanzenverfügbarkeit des Phosphors in diesen verschiedenen Substraten zu vergleichen.

### **Material und Methoden**

In jeweils einem Gefäßversuch in 4fach-Bestimmung mit Weidelgras, Sorte Turilo und Rotklee, Sorte Milvus wurde im Jahr 2004 und 2005 die P-Wirksamkeit von Phosphor-Recyclingprodukten aus Abwasserströmen der dezentralen Abwasserentsorgung und Klärschlämmen der zentralen Abwasserentsorgung auf deren Nährstoffverfügbarkeit untersucht. Diese wurden dann mit einer herkömmlichen Mineraldüngervariante und einer ungedüngten Kontrollvariante im Gefäßversuch verglichen.

Es wurde ein Gefäßversuch gewählt, da im Vergleich zu einem Freilandversuch den Pflanzen im Gefäßversuch weniger Boden zur Verfügung steht. Dies hat zur Folge, dass die Pflanzen ein dichteres Wurzelsystem ausbilden und das vorhandene Nährstoffpotenzial stärker ausschöpfen. Die verwendeten Böden stammten von Ackerflächen von Versuchsgütern der Universität Bonn. Es wurde ein Gemisch aus mittel-feinem Quarzsand und P armen Meckenheimer Unterboden gewählt. Die Böden wurden getrocknet, kleiner 2 mm gesiebt und zu jeweils 9 kg in Kick-Brauckmann Gefäße gefüllt. Der Versuchsaufbau der Vegetationsversuche ist in Tabelle 1 dargestellt.

**Tabelle 1: Versuchsaufbau der Vegetationsversuche zur P-Nachlieferung in 2004 und 2005.**

	Kultur	Versuchsdauer	Boden	applizierte Düngergabe	Schnitte	untersuchte Parameter
2004	Rotklee	170 Tage	5,4 kg Unterboden + 3,6 kg mittelfeiner Quarzsand; P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 1,5mg/100g Boden (CAL)	500 mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6	Ertrag P-Entzug
	Welsches Weidelgras				5	
	Rotklee				6	
2005	Welsches Weidelgras	178 Tage			6	

Für die Versuche wurden Dünger größtenteils aus Pilotanlagen verwendet. Die Dünger wurden von der RWTH Aachen, der Bauhaus Universität Weimar, der EAWAG Schweiz und der Huber AG Berching hergestellt. Die verwendeten Phosphordünger sind in Tabelle 2 dargestellt.

**Tabelle 2: Verwendete Phosphordünger**

	P-Dünger	TR [%]	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - Gehalt g kg <sup>-1</sup> TR	N/P-Verhältnis	Fällmittel	Herkunft
2004	FeP	25	231	1 / 2	Fe	Zentrifuge
	MAP	1,8	211	1 / 16,9	Mg	Schlammwasser
	Mg-W	0,8	175	1 / 10,6	Mg	Ablauf Nachklärung
	NaAl-W	100	69	1 / 5,9	Na-Al	Ablauf Nachklärung
	MAP-U	100	231	1 / 2,1	Mg	Urintank
	M	100	180	----	----	Mineraldünger
2005	MP	100	80	1 / 56,7	Mg	Ablauf Nachklärung
	MAP V-5	100	143	1 / 7,4	Mg	Abwasser
	ALP	100	154	1 / 119,3	Al	Abwasser
	CaP	100	87	----	Ca	Schlammwasser
	MAP-U-P	100	109	1 / 2,4	Mg	Urintank
	MAP-U-Sus	3,3	0,2	1 / 0,8	Mg	Urintank
	M	100	180	----	----	Mineraldünger

Unmittelbar vor der Aussaat wurden die Dünger in 4facher Wiederholung im Boden vermischt. Die P-Düngergabe wurde so gewählt, dass es während der Vegetationsperiode zu Mangelercheinungen kommen sollte. Alle anderen Nährstoffe wurden vor Versuchsbeginn in ausreichendem Maße appliziert. Die applizierten Düngergaben sind in Tabelle 3 dargestellt.

**Tabelle 3: Applizierte Nährstoffgaben pro Ansatz (9 kg Boden)**

	Nährstoff	Reinnährstoff * Topf <sup>-1</sup>
		[mg]
Grundnährstoffversorgung	FeSO <sub>4</sub> * 7 H <sub>2</sub> O	100
	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1800
	MgSO <sub>4</sub> * 7H <sub>2</sub> O	400
	MnSO <sub>4</sub> * H <sub>2</sub> O	20
	ZnSO <sub>4</sub> * 7 H <sub>2</sub> O	20
	CuSO <sub>4</sub> * 5 H <sub>2</sub> O	20
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	5
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> * 4 H <sub>2</sub> O	5
	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> * 6H <sub>2</sub> O	5
	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1530 (Gras)
	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	490 (Klee)

In den Versuchen diente Welsches Weidelgras (*Lolium multiflorum italicum*) der Sorte Turilo und zusätzlich Rotklee (*Trifolium pratense*) der Sorte Milvus als Versuchspflanze. Die Verwendung von Rotklee zur Standardpflanze Weidelgras begründet sich durch die bodenversauernden Eigenschaften der Pflanze durch Protonenabgabe, wodurch der Aufschluss von Phosphat erhöht werden kann. Pro Topf wurde zur einheitlichen Bemesung ein Maß von 1,4 g Weidelgrassamen und 30 Rotkleesamen verwendet und mit Hilfe einer Schablone ausgesät. Um die Infektion der Rotkleewurzeln mit Rhizobien zu gewährleisten, wurde der Boden zusätzlich mit einem Rhizobiensubstrat (Radizin) angeimpft. Der Boden wurde bis zum Auflaufen der Pflanzen regelmäßig mit deionisiertem Wasser angefeuchtet. Anschließend wurde ein vollautomatisches System zur Pflanzenbewässerung (Tropf Blumat) installiert. Das System wurde so eingestellt, dass eine ständige Wasserhaltekapazität (WHK) von 70 % gegeben war.

Die Pflanzenproben wurden nach jedem Schnitt für mindestens 48 Stunden bei 60° C in einem Trockenschrank getrocknet, gewogen und in einer Schwingscheibenmühle vermahlen. Anschließend erfolgte die Analyse der Pflanzenproben an einem Photometer zur P-Bestimmung.

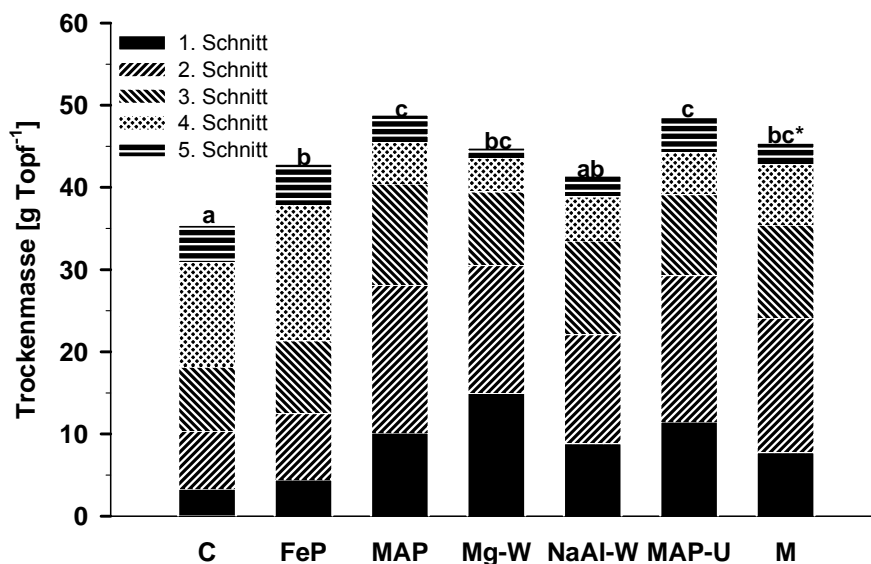
Die statistische Versuchsauswertung erfolgte mit der Software SPSS 10.0 für Windows. Die Mittelwertvergleiche wurden nach Tukey bei einem Signifikanzniveau von  $\alpha = 5 \%$  mit Hilfe der einfaktoriellen Varianzanalyse (ANOVA) durchgeführt.

## Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Wachstumsversuche zur Phosphor-Nachlieferung aus den Düngesubstraten dargestellt.

### Versuche in 2004

Die Trockenmasseerträge der Phosphordüngung zu Welschem Weidelgras betragen in 2004, 35,5– 48,9 g Topf<sup>-1</sup> (Abbildung 1). Die Erträge der Düngevarianten sind nicht signifikant verschieden zum Mineraldünger. Innerhalb der Phosphor gedüngten Varianten sind die Erträge jedoch signifikant verschieden. Die Struvite (MAP) und (MAP-U) erreichten signifikant höhere Erträge gegenüber der NaAl-W- und FeP-Variante. Die Mg-W-Variante war zu keinem Dünger signifikant verschieden.

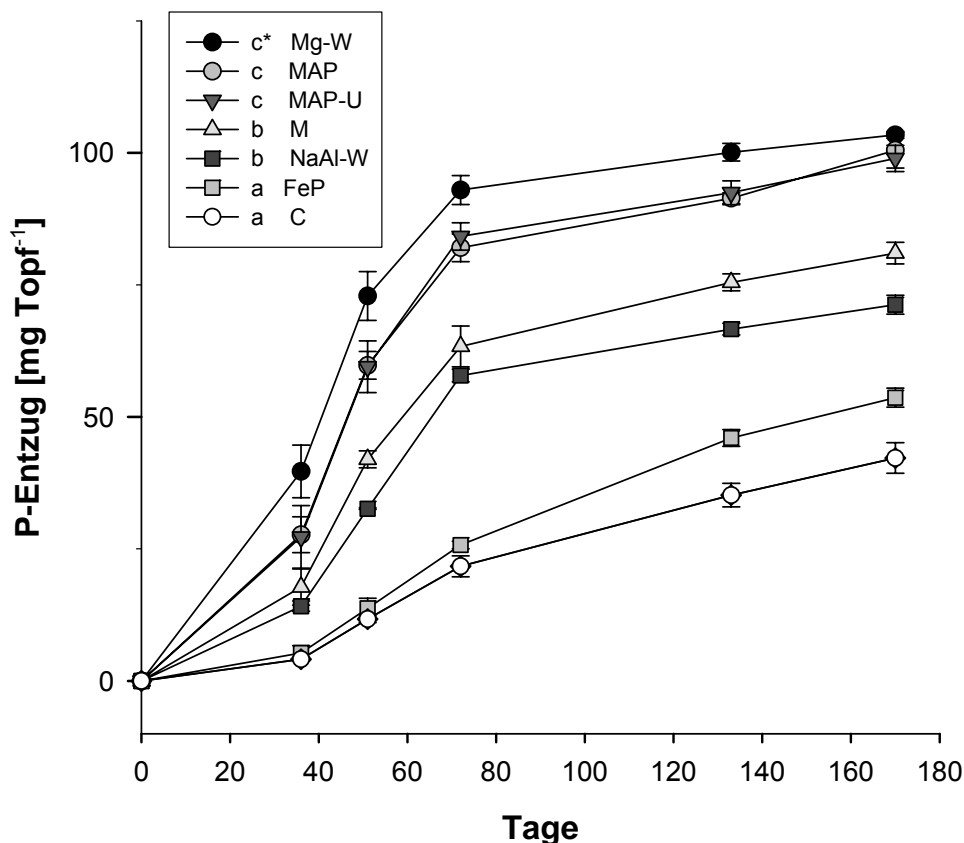


**Abbildung 1: Trockenmasseerträge der mit Phosphor gedüngten Gras Varianten 2004. C: Kontrolle; M: Superphosphat; NaAl-W: Natrium-Aluminium gefällter KS der Nachklärung; FeP: Eisen gefällter KS aus Zentrifugation; Mg-W: Magnesium gefällter KS der Nachklärung; MAP: Mg gefälltes Schlammwasser; MAP-U: Mg gefällter Urin, \*: unterschiedliche Buchstaben bedeuten signifikante Unterschiede zu einem Signifikanzniveau von 5 %.**

Betrachtet man die Erträge der einzelnen Schnitte, so fallen die im Wachstumsverlauf unterschiedlich hohen Erträge auf. Obwohl die Variante (FeP) und die ungedüngte Kontrollvariante (C) nur geringe Erträge erzielten, erreichten sie zum 4. Schnitt die signifikant höchsten Erträge. Die Mineraldüngeräquivalente (MDÄ) der Varianten lagen zwischen 60,0 und 134,3 %.

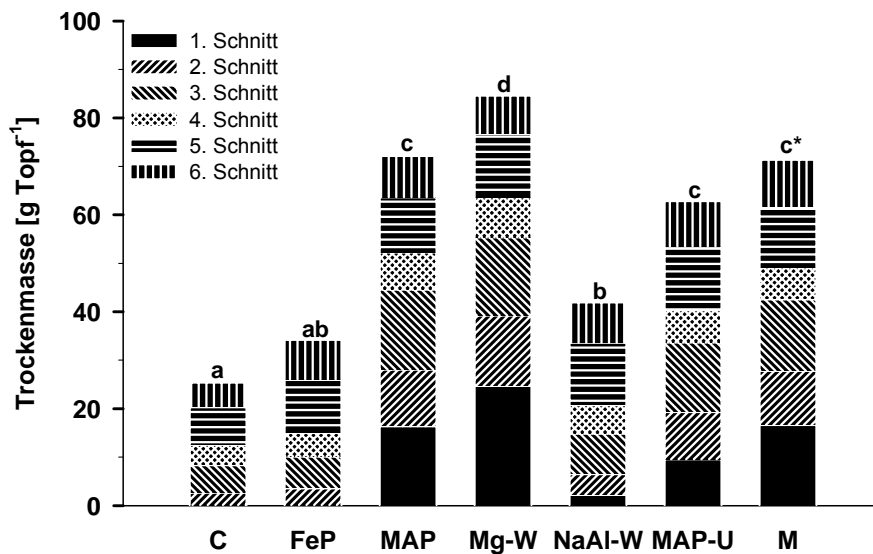
Abbildung 2 zeigt die Phosphorentzüge der Grasvarianten. Die mit Magnesium gefällten Varianten MAP, MAP-U und Mg-W erreichten die signifikant höchsten P-Aufnahmen von 26-28 % des applizierten Phosphors. Die P-Aufnahme des Superphosphats (M) von 17,8 % war gering. Obwohl der mit Eisen gefällte Klärschlamm einen höheren Trockenmasseertrag als C erreichte, war die P-Aufnahme von ihr nicht signifikant verschieden.

Für die NaAl-Variante war die Aufnahme signifikant höher im Vergleich zu C und der FeP-Variante. Prozentual wurden beim FeP 5,2 % des applizierten Phosphors aufgenommen. Das MDÄ lag zwischen 29 und 158 %.



**Abbildung 2: P-Entzüge der Grasvarianten 2004. C: Kontrolle; M: Superphosphat; NaAl-W: Natrium-Aluminium gefällter KS der Nachklärung; FeP: Eisen gefällter KS aus Zentrifugation; Mg-W: Magnesium gefällter KS der Nachklärung; MAP: Mg gefälltes Schlammwasser; MAP-U: Mg gefällter Urin, \*: unterschiedliche Buchstaben bedeuten signifikante Unterschiede zu einem Signifikanzniveau von 5 %.**

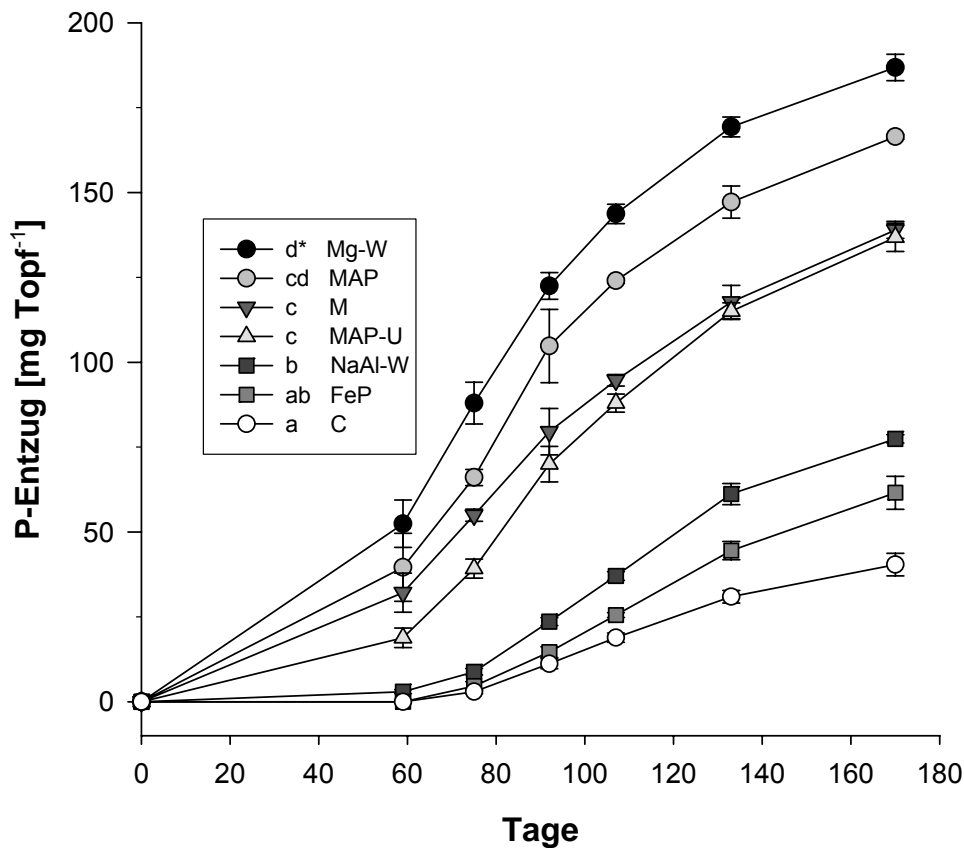
Abbildung 3 zeigt die Trockenmasseerträge der Klee Varianten. Die Erträge betragen in 2004, 25,4– 84,6 g Topf<sup>-1</sup>. Die Mg-W-Variante erreichte die signifikant höchsten Erträge, gefolgt von den MAP-Varianten und der Mineraldünger Variante. Der aus Urin gefällte Struvit (MAP-U) konnte nicht die Erträge wie beim Gras erzielen. Die mit Eisen (FeP) und Aluminium (NaAl-W) gefällten Varianten erzielten signifikant niedrigere Erträge von 34,2-42,0 g Topf<sup>-1</sup>. Das MDÄ der Varianten lag zwischen 19,1-128,8 %.



**Abbildung 3: Trockenmasseerträge der mit Phosphor gedüngten Klee Varianten 2004. C: Kontrolle; M: Superphosphat; NaAl-W: Natrium-Aluminium gefällter KS der Nachklärung; FeP: Eisen gefällter KS aus Zentrifugation; Mg-W: Magnesium gefällter KS der Nachklärung; MAP: Mg gefälltes Schlammwasser; MAP-U1: Mg gefällter Urin, \*: unterschiedliche Buchstaben bedeuten signifikante Unterschiede zu einem Signifikanzniveau von 5 %.**

Die in Abbildung 4 dargestellten P-Entzüge der Klee Varianten über den Versuchszeitraum zeigen deutliche Unterschiede in der von der Pflanze aufgenommenen Menge an Phosphat. Das Produkt Mg-W erzielte außer gegenüber MAP einen signifikant höheren Mehrertrag. Bereits nach 80 Tagen hatten die Varianten Mg-W und MAP eine gleich große Menge und mehr an P aufgenommen wie die Varianten FeP und NaAl-W zu Versuchende nach 172 Tagen (61,6-77,4 mg Topf<sup>-1</sup>), die sich deutlich von den übrigen Varianten abgrenzten. Dabei war der Entzug der FeP-Variante von C nicht signifikant verschieden. Es zeigt sich, dass die P-Aufnahme des Klees deutlich höher ist gegenüber der Aufnahme der Gras-Varianten. Durch die FeP-Variante wurden 9,7 % und durch die Mg-W-Variante 67,1 % des applizierten Phosphors aufgenommen. Das MDÄ lag zwischen 21 – 149 %.

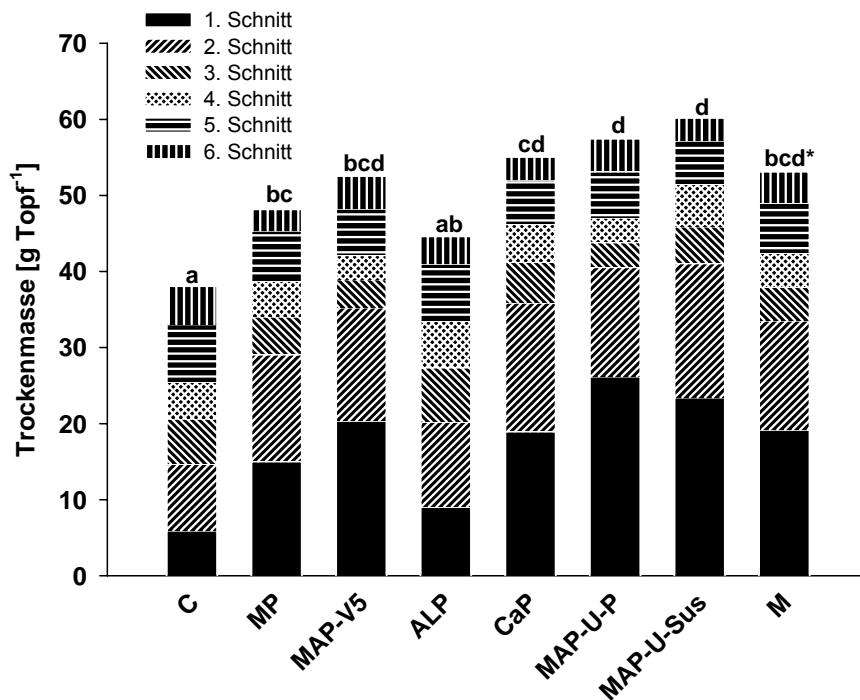




**Abbildung 4: P-Entzüge der Klee Varianten 2004. C: Kontrolle; M: Superphosphat; NaAl-W: Natrium-Aluminium gefällter KS der Nachklärung; FeP: Eisen gefällter KS aus Zentrifugation; Mg-W: Magnesium gefällter KS der Nachklärung; MAP: Mg gefälltes Schlammwasser; MAP-U: Mg gefällter Urin, \*: unterschiedliche Buchstaben bedeuten signifikante Unterschiede zu einem Signifikanzniveau von 5 %.**

### Versuche in 2005

Die Trockenmasseerträge der Phosphordüngung zu Welschem Weidelgras in 2005 sind in Abbildung 5 dargestellt. Die Düngevarianten zeigten keine signifikanten Unterschiede zur Mineraldüngervariante. Die aus Urin hergestellten Struvite hatten jedoch höhere Trockenmasseerträge (MAP-U-P: 57,5 g; MAP-U-Sus: 60,2 g) als die Varianten MP (48,2 g) und ALP (44,7 g). Das ALP konnte weiterhin gegenüber C (38,1 g) keinen Mehrertrag erzielen. Das MDÄ reichte von 84,0 – 113,3 %.



**Abbildung 5:** Trockenmasseerträge der mit Phosphor gedüngten Gras Varianten 2005. C: Kontrolle; M: Superphosphat; ALP: Aluminium gefällter KS der Nachklärung; CaP: Kalzium gefällter KS aus Überstand der Nachklärung; MP: Magnesium gefällter KS der Nachklärung; MAP-V5: Mg gefälltes Schlammwasser; MAP-U-P/Sus: Mg gefällter Urin (pulverförmig/Suspension), \*: unterschiedliche Buchstaben bedeuten signifikante Unterschiede zu einem Signifikanzniveau von 5 %.

Betrachtet man die in Abbildung 6 dargestellten P-Entzüge der Grasvarianten, so waren auch die P-Entzüge der Düngevarianten von M (136,2 mg) nicht signifikant verschieden. Auch in den Entzügen, hatten die Urin-Struvite (MAP-U-Sus: 156,9 mg, MAP-U-P: 163,5 mg) signifikant höhere Entzüge als MP 112,7 mg) und ALP (113,5 mg). MP war jedoch von C (99,6 mg) verschieden, ALP hingegen nicht. Obwohl CaP (132,7 mg) von MAP-U-P und MAP-U-Sus nicht signifikant verschieden war, konnte es gegenüber C keinen Mehrertrag erzielen.

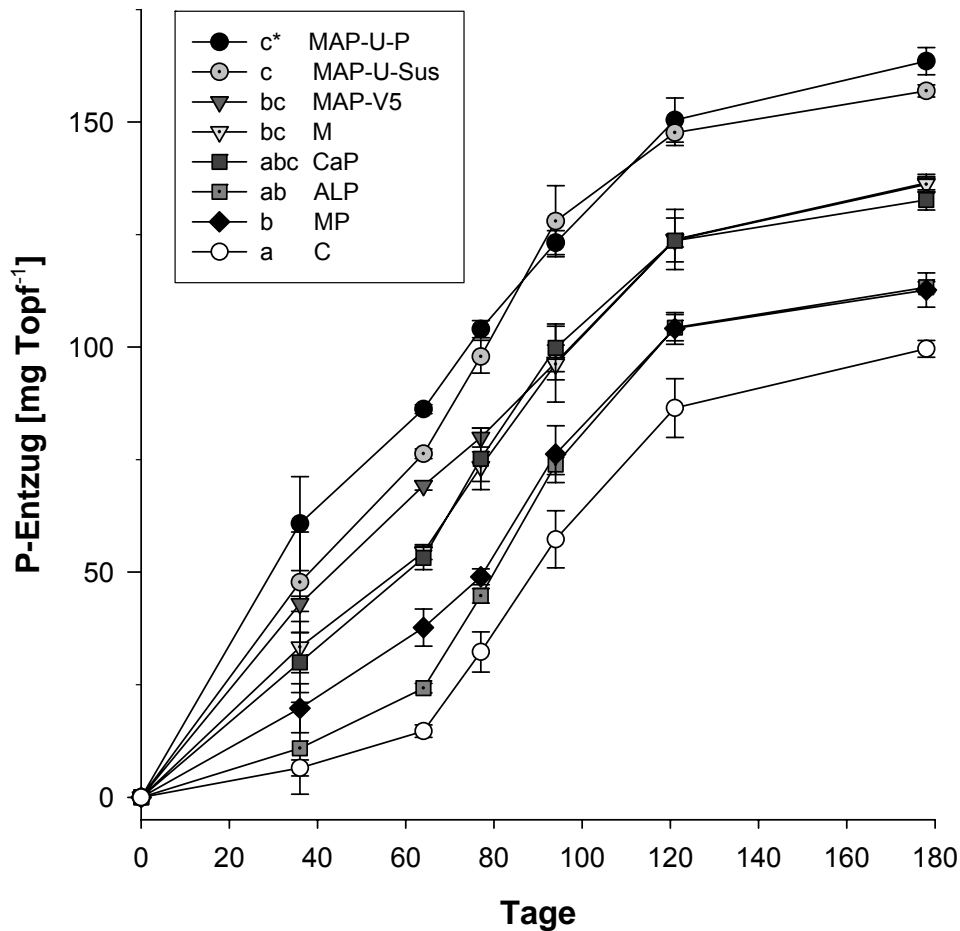
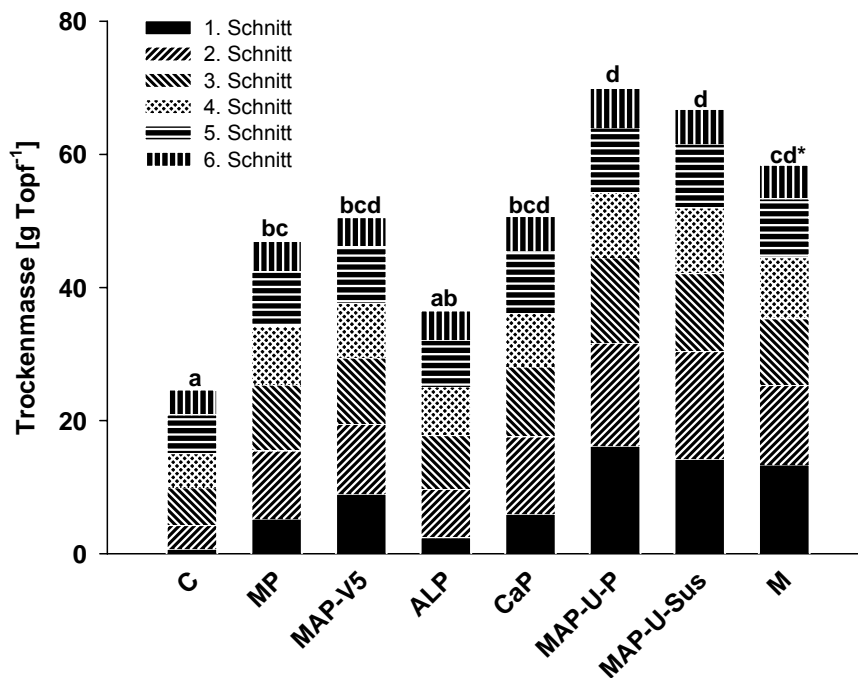


Abbildung 6: P-Entzüge der Grasvarianten 2005.

**C:** Kontrolle; **M:** Superphosphat; **ALP:** Aluminium gefällter KS der Nachklärung; **CaP:** Kalzium gefällter KS aus Überstand der Nachklärung; **MP:** Magnesium gefällter KS der Nachklärung; **MAP-V5:** Mg gefälltes Schlammwasser; **MAP-U-P/Sus:** Mg gefällter Urin (pulverförmig/Suspension), \*: unterschiedliche Buchstaben bedeuten signifikante Unterschiede zu einem Signifikanzniveau von 5 %.

Die in Abbildung 7 dargestellten Trockenmasserträge der Klee Varianten zeigen, dass nur ALP (36,6 g) gegenüber M (58,5 g) signifikant niedrigere Erträge erreicht hatte. Die Erträge von MP (47,0 g) sind gegenüber MAP-U-P (70,0 g) und MAP-U-Sus (66,9 g) niedriger. Das MDÄ erreichte Werte von 62,5 bis 119,8 %.



**Abbildung 7: Trockenmasseerträge der mit Phosphor gedüngten Klee Varianten 2005. C: Kontrolle; M: Superphosphat; ALP: Aluminium gefällter KS der Nachklärung; CaP: Kalzium gefällter KS aus Überstand der Nachklärung; MP: Magnesium gefällter KS der Nachklärung; MAP-V5: Mg gefälltes Schlammwasser; MAP-U-P/Sus: Mg gefällter Urin (pulverförmig/Suspension), \*: unterschiedliche Buchstaben bedeuten signifikante Unterschiede zu einem Signifikanzniveau von 5 %.**

Die P-Entzüge der Kleevarianten (Abbildung 8) sind ebenfalls bei ALP (152,4 mg) signifikant niedriger gegenüber M (248,7 mg). Die Entzüge der Urin Struvite (MAP-U-P: 318,9 mg, MAP-U-Sus: 304,6 mg) waren höher als die Entzüge der Varianten MP (207,6 mg), ALP(152,4 mg) und MAP-V5 (218,3 mg). Das MDÄ lag zwischen 39 – 144 %.

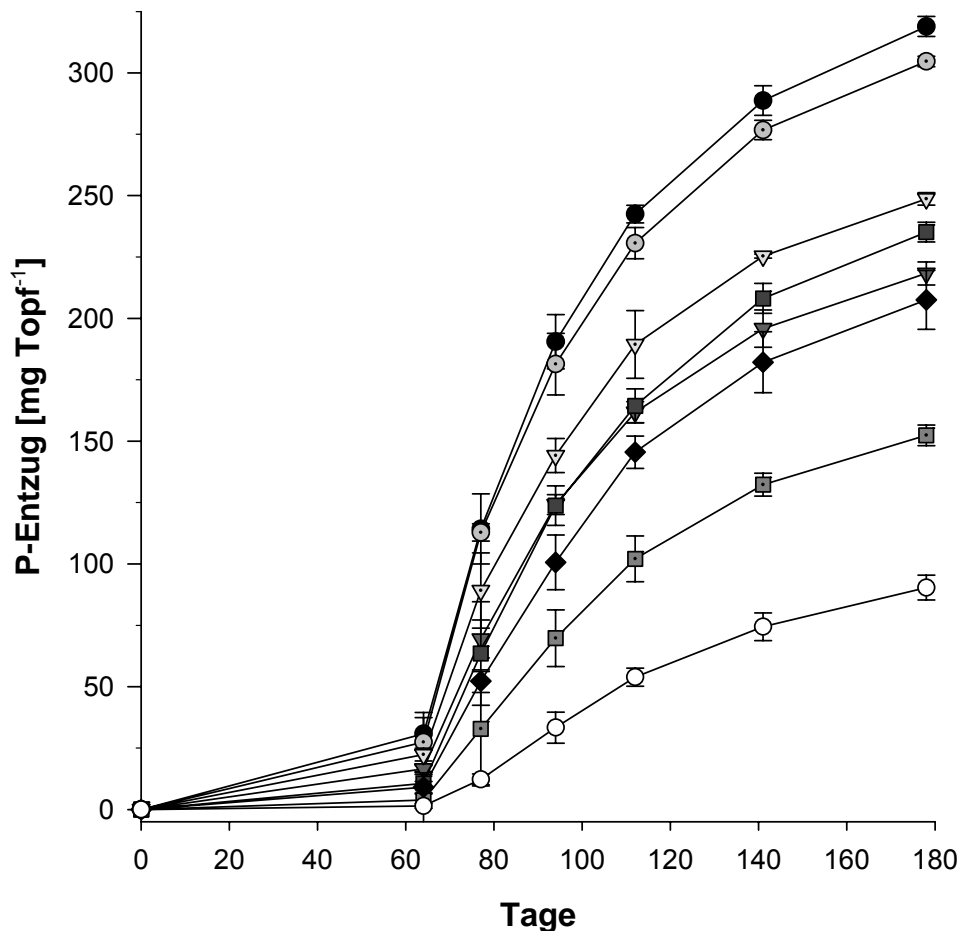


Abbildung 8: P-Entzüge der Kleevarianten 2005.

C: Kontrolle; M: Superphosphat; ALP: Aluminium gefällter KS der Nachklärung; CaP: Kalzium gefällter KS aus Überstand der Nachklärung; MP: Magnesium gefällter KS der Nachklärung; MAP-V5: Mg gefälltes Schlammwasser; MAP-U-P/Sus: Mg gefällter Urin (pulverförmig/Suspension), \*: unterschiedliche Buchstaben bedeuten signifikante Unterschiede zu einem Signifikanzniveau von 5 %.

## Diskussion

Für eine gute P-Verfügbarkeit ist ein pH Bereich im schwach sauren bis neutralen Bereich anzustreben (Mengel 1991). Gelöstes „Düngephosphat“ wird an die feste Phase des Bodens so genanntem labilen leicht gebundenem Phosphat schnell gebunden. Es bestehen dynamische Gleichgewichte zwischen labilem und gelöstem Phosphat. Wird der Bodenlösung Phosphat entzogen wird aus der labilen Fraktion leicht gebundenes Phosphat nachgeliefert. Die Phosphatdynamik im Boden wird jedoch von verschiedenen Faktoren in unterschiedlichster Weise beeinflusst. Bei Calciumphosphaten beispielsweise wirkt eine steigende Bodenversauerung fördernd auf die P-Konzentration in der Bodenlösung während Kalkung sie senkt (LAD 1999).

Die P-Düngewirkung von P-haltigen Stoffströmen aus der Abwasserwirtschaft, konnte jedoch bislang nicht eindeutig geklärt werden (siehe Tabelle 4). Vor allem vor dem

Hintergrund, dass neu entwickelte Verfahren zum P-Recycling neuartige P-Dünger produzieren, deren Düngewirkung völlig unbekannt ist, besteht dringender Handlungsbedarf.

**Tabelle 4: Mineraldüngeräquivalente von P-haltigen Substraten (Literaturlauswertung).**

	Mineraldünger	Versuchspflanze	Mineraldüngeräquivalente [%]						Urin
			MAP	MP	CaP	AIP	FeP	KSA-P	
Kirchmann & Pettersson, 1995	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Weizen	---	---	---	---	---	---	128
Fleckenstein & Haneklaus, 1998	Tripl. P Hyper-P	Maiskorn	---	---	---	---	---	51-128**	---
Onnen, 2001	Sup. P	Weidelgras, Weizenkorn	---	---	---	75-77	56-99	---	---
Richards & Johnston, 2001	Monocalc. P	Weidelgras	99-109 118-119*	---	84	---	---	---	---
Römer et al., 2003	Tripl. Sup. P	Weidelgras	---	---	---	---	13-100	---	---
Scherer & Werner, 2002	Dicalc. P	Hafer Weidelgras	100*** 97***	---	---	---	---	---	---
Römer, 2006	Sup. P, Tripl. Sup. P, Dicalc. P	Roggen	112-125	---	63****	47	0,7	---	---
Simons	Sup. P	Rotklee Weidelgras	81-144 101-175	74-149 36-158	91 91	38 75	21 29	---	---

\* synth. Struvit

\*\* bei 1g P/Gefäß

\*\*\* MAP aus Gülle

\*\*\*\* Seaborne-Verfahren

Der hier verwendete Mix aus Quarzsand und P armen Unterboden lag zu Versuchstart in 2004 mit einem pH Wert von 6,0 im schwach sauren Bereich. Der Boden pH der mit Gras getesteten Düngervarianten nahm über den Versuchszeitraum um 0,1 bis 0,5 Einheiten zu, wohingegen der Boden pH der Kleevarianten einerseits um 0,3 Einheiten zunahm (NaAl-W) und andererseits um bis zu 1 Einheit abnahm (Mineraldünger, siehe Tabelle 5). Aufgrund der unterschiedlichen pH-Wert Verschiebungen kann es deshalb zu unterschiedlichen P-Verfügbarkeiten in der Bodenlösung gekommen sein. Dennoch korrelieren die Entzüge nicht mit den pH-Werten (Gras: R<sup>2</sup>= 0,15; Klee: R<sup>2</sup>= 0,09).

**Tabelle 5: pH-Werte der Bodenproben der verschiedenen P-Düngevarianten in 2004.**

<b>Varianten / Boden pH</b>	<b>Gras</b>	<b>Klee</b>
Versuchsstart	6,0	
C	6,0	6,0
FeP	6,3	5,7
MAP	6,5	5,3
MP	6,5	6,0
NaAl-W	6,5	6,3
MAP-U	6,4	5,7
M	6,1	5,0

Richards & Johnston (2001) beschrieben in ihren mit Weidelgras durchgeführten Topfversuchen zu Struvitdüngern P-Entzüge zwischen 13 – 24 % des applizierten Phosphors. Sie bezeichneten diese Entzüge als „typisch“ für Gefäßversuche. Die hier gemessenen Entzüge für Weidelgras lagen zwischen 5,2 – 28,0 % in 2004 und 6,0 – 29,3 % in 2005 und bestätigen diese Werte. Obwohl die Versuchsdauer gegenüber Richards & Johnston über 70 Tage länger gewählt wurde, konnte nur unwesentlich mehr an Phosphor von den Pflanzen aufgenommen werden. Die P-Dynamik der Grasvarianten 2004 zeigt deutlich, dass bereits nach etwa 70 Tagen (3. Schnitt) 80-90 % der gesamt P-Aufnahme stattgefunden hat. Dies ist besonders im Hinblick auf eine spätere Verwendung von Bedeutung, wo eine direkte Wirkung der Düngeapplikation gewünscht wird. Die FeP-Variante zeigt jedoch eine nahezu gleich bleibende P-Aufnahme über den Versuchszeitraum und kann sogar zum 4. Schnitt signifikant höhere Entzüge erreichen als die übrigen P-Dünger.

In 2005 kann dem Boden bis zum 5. Schnitt nach 120 Tagen hohe Mengen an P entzogen werden. Die Kontrollvariante hat ebenfalls bis zum 5. Schnitt verhältnismäßig hohe Entzüge, wodurch ein weites MDÄ resultiert. Die gesamt P-Aufnahme der Kontrollvariante betrug 99,6 mg P/Topf. Betrachtet man die absolute P-Aufnahme der Varianten, so hat MP (112,7 mg) gegenüber MD (136,2 mg) nur 17,3 % weniger aufgenommen. Das MDÄ ist mit 36 % jedoch sehr gering. Der Unterschied von MD zu MAP-U-P (163,5 mg) beträgt 16,7 %.

Nach dem 2. Schnitt ist die P-Aufnahme der Kontrolle nicht von den Düngevarianten verschieden. Auch hier beruht die Wirkung, vor allem der MAP Dünger, auf die rasche Verfügbarkeit des Phosphats.

Die Wirkung in kurzfristigen Versuchen erlaubt jedoch noch keine Aussage über die Dauerwirkung von Düngesubstraten (Goldbach 2004). In einem Dauerversuch der Universität Bonn, werden seit 1959 Kompost und Klärschlamm in 3 verschiedenen Aufwandmengen gegenüber der Wirkung von Stallmist und Mineraldünger verglichen. Die

Versuche zeigen, dass die verfügbaren P-Gehalte (nach CAL-Methode gemessen) nur einen geringen Rückgang der Pflanzenverfügbarkeit bei hohen Klärschlammgaben über einen mehrjährigen Versuchszeitraum zeigen. Onnen (2001) konnte in einem über 3 Jahren angelegten Freilandversuch feststellen, dass die Düngewirkung von Fe-gefälltem, flüssigem Klärschlamm im 1. Versuchsjahr besser ist als die von stichfestem Fe-gefälltem Klärschlamm. Weiterhin kommt er zu dem Ergebnis, dass es zu einem Anstieg der Verfügbarkeit mit der Zeit kommt aufgrund von Umsetzungsprozessen im Boden, die das Phosphat in eine löslichere Form überführen. Ein Langzeitversuch über mehrere Vegetationsperioden wäre aus diesen Gründen sinnvoll um die Langzeitfreisetzung zu ermitteln.

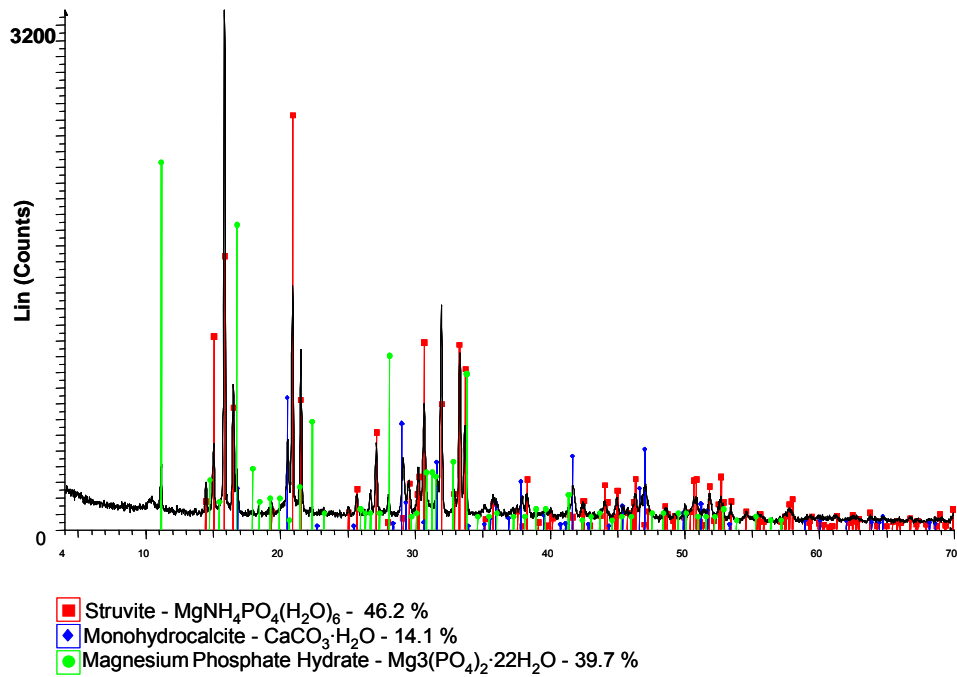
In Bezug auf Struvitdüngern scheint sich eine tendenziell gute Düngewirkung abzuzeichnen. Richards & Johnston (2001) kamen zu dem Ergebnis das es keine signifikanten Unterschiede sowohl im Ertrag als auch Entzug von synthetischen und aus Klärschlämmen hergestellten Struviten in Bezug auf Monocalciumphosphat bestehen. Auch Römer (2006) bestätigte seinen untersuchten Struviten eine gleichwertige Düngewirkung gegenüber Handelsdüngern. Dieses Ergebnis konnte in diesen Versuchen ebenfalls bestätigt werden. Die Untersuchungen zeigen aber auch, dass die P-Aufnahmen verschiedener Struvite variieren können. Mögliche Ursachen dafür können unterschiedliche Herstellungsverfahren und den daraus resultierenden unterschiedlichen Kristallstrukturen sowie den unterschiedlichen Ausgangssubstanzen der zu untersuchenden Dünger sein. Zur Bestimmung der Kristallstruktur der angelieferten Phosphordünger wurden diese qualitativ röntgenpulverdiffraktometrisch bestimmt. Durch dieses Verfahren können kristalline Strukturen anhand einer Datenbank bestimmt werden (qualitative Phasenanalyse).

In Abbildung 9 und Abbildung 10 sind die Pulverbeugungsdiagramme einer aus herkömmlichem Abwasser hergestellten Struvitvariante sowie einer aus Urin der dezentralen Abwasserbehandlung hergestellten Struvitvariante dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass es sich bei dem aus Urin gefällten Struvit um einen zu 87,8 % in kristalliner Form vorliegenden Struvit handelt. Bei dem aus Klärschlamm gefällten Struvit (MAP) finden sich kristalline Anteile von Magnesium-Phosphat-Hydrat (39,7 %) und Monohydrocalzit (14,1 %). Der eigentliche Struvitanteil liegt nur bei 46,2 %. Ein Vergleich mit anderen Struviten ist somit nicht möglich. Des Weiteren zeigen die Diagramme, dass die Beugungsintensität (Counts, y-Achse) des (MAP-U) gegenüber dem (MAP) um den Faktor 2 stärker ist. Dabei ist die Beugungsintensität umso stärker, je kristalliner eine Struktur ausgebildet ist (Barbier 2005).

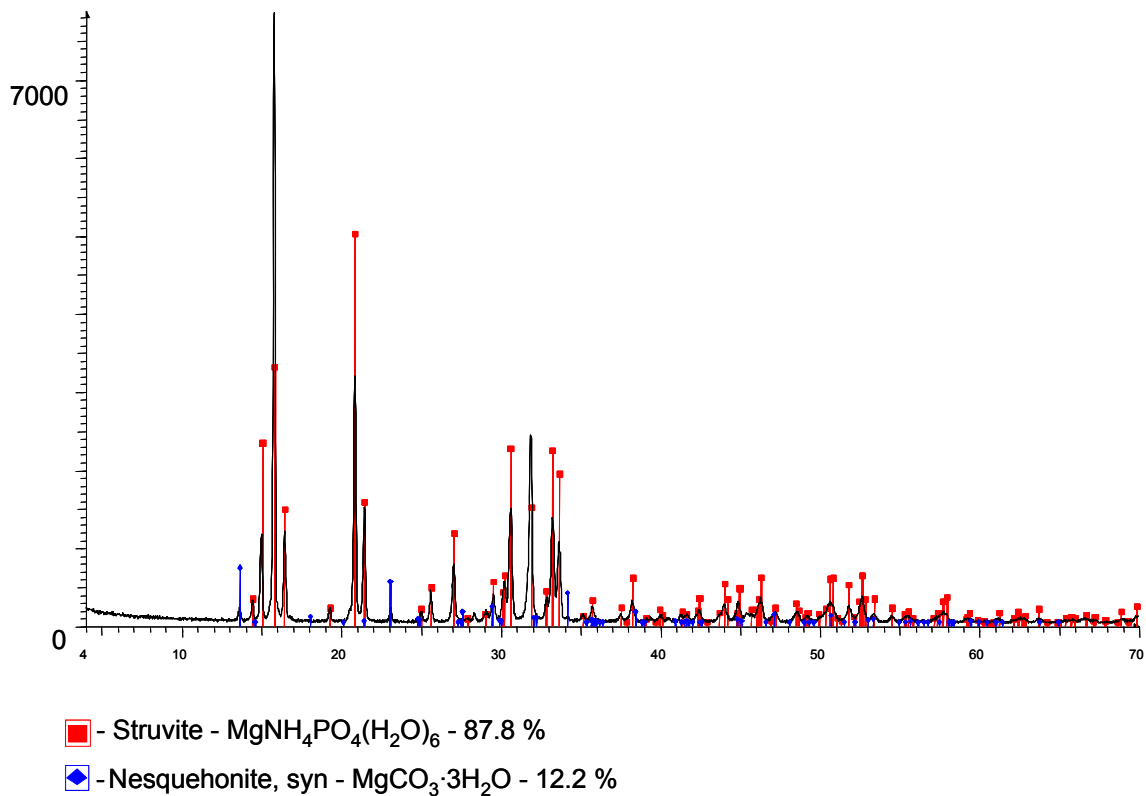
Die Ausbildung einer Kristallstruktur erfordert längere Zeitspannen im Fällungsprozess. Je kristalliner der Niederschlag, umso geringer ist seine Löslichkeit. Demgegenüber geht die Phosphatadsorption schnell vor sich (Mengel 1991). Es wäre demnach ein ge-



ringeres Mineraldüngeräquivalent zu erwarten gewesen, was sich jedoch nicht bestätigte.

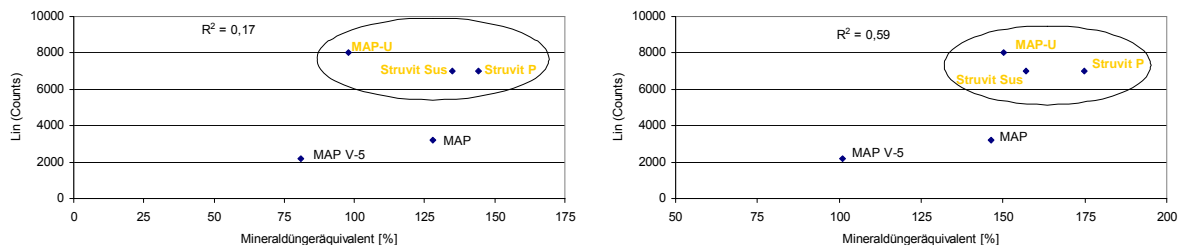


**Abbildung 9: Röntgenpulverdiffraktometrische Kristallstrukturanalyse des aus Schlammwasser gefällten MAP Düngers. Kristalline Anteile des Struvit werden prozentual dargestellt.**



**Abbildung 10: Röntgenpulverdiffraktometrische Kristallstrukturanalyse des Struvit MAP-U.**

Eine Korrelation zwischen Beugungsintensität und Mineraldüngeräquivalent (bzw. P-Verfügbarkeit) der Struvit-Produkte zeigt, dass kein Zusammenhang zwischen P-Verfügbarkeit und Kristallisationsgrad besteht. Die aus Urin hergestellten Struvite erreichten gleichwertige und höhere Mineraldüngeräquivalente, obwohl ihre Kristallstruktur am stärksten ausgebildet war und eine entsprechend niedrigere Verfügbarkeit hätten zeigen müssen.

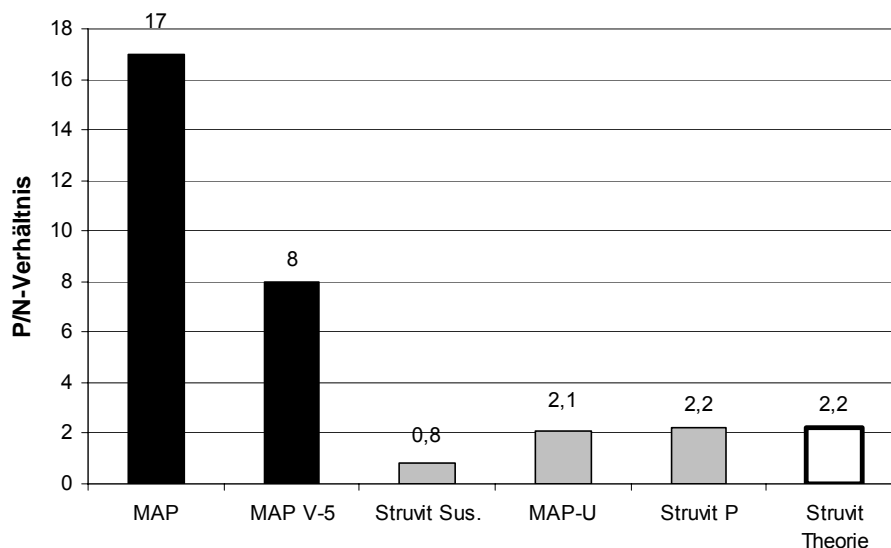


**Abbildung 11: Korrelation der Kristallstruktur (x-Achse) mit dem Mineraldüngeräquivalent (y-Achse) untersuchter Struvite. Links: Korrelation der Klee Varianten; Rechts: Korrelation der Gras Varianten; eingekreiste Varianten = Urin Varianten; R<sup>2</sup>: Korrelationskoeffizient**

Nach der Summenformel von Struvit ( $\text{NH}_4\text{Mg}(\text{PO}_4) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) beträgt der theoretische P-Anteil in Struvit 12,62 % P. Die gemessenen P-Anteile zeigen, dass es sich bei den hier untersuchten Düngern nicht um reinen Struvit handeln kann. Auch in anderen Untersuchungen zur Düngewirkung von Struviten lagen die P-Anteile im Struvit zum Teil über dem theoretischen Anteil als auch darunter. Die von Römer (2006) aus Kläranlagen stammenden Struvite hatten beispielsweise einen gemessenen P-Anteil von 10,2 % und 13,7 %. Die von Richards & Johnston (2001) untersuchten Struvite lagen zwischen 8,4 % und 13,5 % P-Anteil.

Ein weiterer wesentlicher Unterschied der untersuchten Struvite lag nicht nur in ihren P-Anteilen, sondern auch in ihren P/N-Verhältnissen (Abbildung 12). Dabei zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen den Struviten der dezentralen Abwasserbehandlung und denen der aus Abwasser von Kläranlagen der zentralen Abwasserbehandlung hergestellten Struviten. Das theoretische P/N-Verhältnis von Struvit beträgt 2,2. Die pulverförmig vorliegenden Struvite Struvit P und MAP-U aus Urin wiesen mit 2,1 annähernd und mit 2,2 das gleiche P/N-Verhältnis auf. Lediglich das als Suspension vorliegende Struvit hatte durch das in der Suspension vorhandene N ein engeres P/N-Verhältnis. Die Struvite der zentralen Herstellung wiesen jedoch viel zu hohe P/N-Verhältnisse auf aufgrund zu geringer Stickstoffanteile im Struvit. Dieses Missverhältnis kann sowohl auf die in den Struviten nachgewiesenen weiteren Stoffgruppen als auch auf eventuell zu hohen Temperaturen beim Trocknungsprozess zurückgeführt werden. Sarkar (1991) fand in isothermischen Untersuchungen, dass Struvit bei Temperaturen oberhalb von 50°C instabil wird. Je nach Temperatur und Zeit, kann es dabei einen Teil, bzw. alle Ammonium- und Wassermoleküle verlieren und zu Magnesium-Hydrogen-Phosphat

umgewandelt werden, welches in amorpher Form vorliegt. Allerdings ist eine Rehydrierung bei Raumtemperatur möglich, in der Struvit, unbekannte Hydrate oder Newberyite (je nach Ammoniumgehalt) gebildet werden können. Wu & Bishop (2004) verweisen auf die in Aage et al., 1997 durchgeführten Versuche zum Löslichkeitsprodukt von Struvit bei verschiedenen Temperaturen. So verringert sich das Löslichkeitsprodukt bei 10°C von  $5,42 \cdot 10^{-14}$  zu  $37,3 \cdot 10^{-14}$  bei 50°C. Es scheint, dass die Wahl der Ausgangssubstrate, der Fällungsprozess sowie die Trocknung der Struvite, Einfluss auf die Nährstoffverfügbarkeit nehmen. Weitere Versuche dazu müssen folgen um eine eindeutige Aussage treffen zu können. Letztendlich darf aber auch die Wirtschaftlichkeit der einzelnen Herstellungsverfahren nicht unberücksichtigt bleiben und wird einen entscheidenden Einfluss auf die Implementierung der Verfahren haben. Montag (2004) beispielsweise macht darauf aufmerksam, dass das Verfahren der P-Rückgewinnung aus der wässrigen Phase (Mg-W-, NaAl-W-Variante) aufgrund zu geringer Phosphatkonzentrationen im Kläranlagenablauf zumeist unwirtschaftlich ist und nur von theoretischer Bedeutung für eine Phosphorrückgewinnung im Bereich kommunaler Kläranlagen ist.



**Abbildung 12: N-P Verhältnisse verschiedener Struvite. MAP, MAP V-5: Struvite der zentralen Abwasserbehandlung; Struvit Sus. MAP-U, Struvit P: Struvite der dezentralen Abwasserbehandlung; Struvit Theorie: Theoretisches P/N-Verhältnis in Struvit.**

### Schlussfolgerung

Phosphorreiche Substrate der Abwasserentsorgung zeigen ein weites Spektrum in Bezug auf ihre P-Düngewirkung. Sie reicht dabei von niedrig (Fe gefällte Produkte) und mittel (NaAl gefälltes Produkt) bis hin zu einem hohen (Mg und Ca gefällte Produkte) Mineraldüngeräquivalent. Eine Fällung mit Mg ist einer NaAl- oder Fe-Fällung vorzuziehen. Die Wirkung von Ca gefällten Düngephosphaten sollte in weiteren Versuchen getestet werden. Es zeigte sich, dass die Dünger der Struvitfällung hinsichtlich der Zu-

sammensetzung und Düngewirkung inhomogen sind. Hier besteht weiterer Forschungsbedarf bezüglich ihrer Aufreinigung. Die Struvite der dezentralen Abwasserbehandlung waren jedoch in Zusammensetzung und Düngewirkung am homogensten.

Der Kristallisationsgrad der Struvit Produkte scheint keinen Einfluss auf die Wirksamkeit der Dünger zu haben.

Weitere Vegetationsversuche vorzugsweise mit Mg-gefällten Düngern unterschiedlicher Herkunft müssen durchgeführt werden um Rückschlüsse auf einen optimierten Herstellungsprozess schließen zu können.

## Literatur

- BARAN, E. (1985). Zusammensetzung und Düngewirkung von Phosphat-Fällungsprodukten aus der dritten Abwasserreinigungsstufe. Dissertation Institut für Agrikulturchemie, Georg-August-Universität Göttingen.
- BARBIER, B. (2005): Mündliche Mitteilung, Institut für Mineralogie, Universität Bonn.
- BUNDESUMWELTAMT (2002). Stand der Abwasserbeseitigung in der Bundesrepublik Deutschland; Umsetzung der Richtlinie des Rates vom 21.05.1991 über die Behandlung von kommunalem Abwasser (91/271/EWG).
- FLECKENSTEIN, J., S. HANEKLAUS, et al. (1998). Phosphordüngung mit Klärschlammaschen im Gefäßversuch. Kongressband 1998. B. f. L. F. Institut für Pflanzenernährung und Bodenkunde, VDLUFA Schriftenreihe. 49: 111-114.
- GOLDBACH, H. E. (2004). Nährstoffwirkung von Sekundärrohstoffdüngern: Einflussfaktoren und Anforderungen aus der Landwirtschaft. Landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlämmen und Bioabfällen - Status Quo und Perspektiven, Marburg, 11.-12 Mai, ATV-DVWK.
- GUMBO, B. & SAVENIJE, H. H. G. (2002). Inventory of phosphorus fluxes and storage in an urban-shed: options for local nutrient recycling. EcoSanRes, Sweden.
- GUTSER, R. (1996). "Klärschlamm und Biokompost als Sekundärrohstoffdünger." VDLUFA-Schriftenreihe 44: 29-43.
- KIRCHMANN, H. & S. PETERSON (1995). "Human urine - chemical-composition and fertilizer use efficiency." Fertilizer Research 40(2): 149-154.
- LAD (1999). Informationen zur Düngung, Broschüre, Landesarbeitskreis Düngung Nordrhein-Westfalen.
- MENGEL, K. (1991). Ernährung und Stoffwechsel der Pflanze. Gießen, Gustav Fischer Verlag Jena 1991.
- MONTAG, D. (2004). Möglichkeiten der Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm, BWK-Seminar Rostock.

- ONNEN, O. (2001). Umweltschonende Verwertung von Klärschlamm in der Landwirtschaft; P-Wirkung des Klärschlammes in Abhängigkeit von der P-Fällung und vom Substrat. Dissertation Universität Paderborn Fachbereich Agrarwirtschaft Soest.
- RICHARDS, I. R. & JOHNSTON, A. E. (2001). The effectiveness of different precipitated phosphates as sources of phosphorus for plants, Report on work undertaken for CEEP (Centre Européen d'Etude des Polyphosphates), EFMA (European Fertiliser Manufacturers Association), Anglian Water UK, Thames Water UK and Berliner Wasserbetriebe.
- RÖMER, W., I. F. SAMIE, et al. (2003). "P-Düngewirkung von Klärschlämmen mit unterschiedlichen Eisengehalten." KA-Abwasser, Abfall 4: 476-481.
- RÖMER, W. (2006). "Vergleichende Untersuchung der Phosphatverfügbarkeit von Produkten des P-Recyclings und bekannter Phosphatdünger." KA - Abwasser und Abfall 53(5): 483-489.
- SARKAR, A. K. (1991). "Hydration/dehydration characteristics of struvite and dittmarite pertaining to magnesium ammonium phosphate cement systems." Journal of Materials Science 26(9): 2514-2518.
- SCHERER, H. W. & W. WERNER (2002). Plant availability of phosphorus, nitrogen and magnesium applied with magnesium-ammonium-phosphate (struvite) derived from animal slurry. International Conference "From Nutrient removal to recovery", The Netherlands, International Water Association.
- SIMONS, J. & CLEMENS, A. (2004). Separated Blackwater And Urine As Fertilizers In Agriculture. 4th IWA World Water Congress and Exhibition, Marrakech.
- UMWELTBUNDESAMT (2002). Stand der Abwasserbeseitigung in der Bundesrepublik Deutschland; Umsetzung der Richtlinie des Rates vom 21.05.1991 über die Behandlung von kommunalem Abwasser (91/271/EWG).
- WERNER, W. (2001). Nährstoffe, Nährstoffverfügbarkeit und Düngewirkung von Sekundärrohstoffdüngern unter besonderer Berücksichtigung von Phosphat. Vortrag anlässlich der gemeinsamen wissenschaftlichen Anhörung des BMU und BMVEL zu "Landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlamm, Gülle und anderen Düngern unter Berücksichtigung des Umwelt- und Verbraucherschutzes, Wissenschaftszentrum Bonn.
- WU, Q. & P. L. BISHOP (2004). "Enhancing struvite crystallization from anaerobic supernatant." J. Environ. Eng. Sci. 3: 21 - 29.