

Nährstoff- und Schadstoffgehalte in Sekundärphosphaten

David Montag, Katrin Gethke, Wibke Everding, Johannes Pinnekamp; Aachen

1 Einleitung

Verschiedene zum Teil endliche und nicht regenerierbare Rohstoffe der Erde werden im Übermaß genutzt. Die drohenden ökologischen Auswirkungen können nur durch eine drastische Reduktion des Ressourcenverbrauches vermindert werden. Dies ist jedoch häufig nur schwer um- bzw. durchsetzbar, so dass die Schließung von Rohstoffkreisläufen als Beitrag zur Schonung der weltweiten Rohstoffreserven immer mehr an Bedeutung gewinnt. Ein nicht erneuerbarer Rohstoff, dessen wirtschaftlich ausbeutbare und gering mit Schwermetallen verunreinigte Lagerstätten bereits zu einem beträchtlichen Teil erschöpft sind, ist Phosphor. Für viele biologische Vorgänge ist dieses Element von essentieller Bedeutung und nicht substituierbar. Von besonderer Wichtigkeit ist die Funktion des Phosphors als Pflanzennährstoff. Seit einigen Jahren sind verschiedene Techniken für eine Phosphorrückgewinnung aus unterschiedlichen Stoffströmen diskutiert, untersucht und zum Teil erprobt worden.

Im Fokus dieses Beitrages stehen die Nähr- und Schadstoffgehalte von Sekundärphosphaten, die im Bereich der Abwasser- und Klärschlammbehandlung gewonnen wurden und als Düngemittel bzw. Rohstoff für die Düngemittelindustrie eingesetzt werden können. Ein zentrales Ziel von Maßnahmen zur Phosphorrückgewinnung im Abwasserbereich ist, immer eine möglichst weitgehende Trennung von Wert- und Schadstoffen zu gewährleisten. Dies ist notwendig, um eine gegenüber der umstrittenen landwirtschaftlichen Klärschlamm Entsorgung höherwertige Verwertung der Nährstoffe sicherzustellen. Idealerweise liegen die Schadstoffkonzentrationen im Bereich der Gehalte, die in mineralischen Düngern anzutreffen sind. Die Auswahl der untersuchten Schadstoffe wurde mit derzeit gültigen sowie in Diskussion befindlichen Parametern abgeglichen.

2 Gewinnung der Sekundärphosphate

Die untersuchten Sekundärphosphate stammen aus Technikumsanlagen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen. Als Rückgewinnungsprozess wurde die Magnesium-Ammonium-Phosphat(MAP)-Kristallisation eingesetzt, die es ermöglicht, gelöst vorliegende Nährstoffe gezielt in einem festen Produkt zu binden. Zur Überführung der gesamten gelösten Magnesium-, Ammonium- und Phosphationen ist in der flüssigen Phase ein stöchiometrisches Verhältnis von $Mg:NH_4:PO_4 = 1:1:1$ notwendig. Aufgrund des Kristallisationsprozesses wurde eine geringe Einbindung von Schadstoffen erwartet. Allerdings sind im Vielstoffgemisch Abwasser kontrollierte Kristallisationsprozesse nur schwierig beherrschbar, so dass

mit weiteren Produkten gerechnet werden muss, die ggf. mehr Schadstoffe enthalten.

Konzentrationen von Arzneimitteln in Sekundärphosphaten sind insbesondere dann zu betrachten, wenn der hierfür relevante Stoffstrom Gelbwasser bzw. unverdünnter Urin aus neuartigen Sanitärkonzepten für ein Nährstoffrecycling eingesetzt wird. Dagegen sind Schwermetalle und organische Schadstoffe in weiter Bandbreite generell in kommunalem Abwasser anzutreffen und somit relevant für eine Nährstoffrückgewinnung aus Abwasser, Schlammwasser oder Klärschlamm.

Für die Versuche zur MAP-Kristallisation wurde Urin verwendet, der mit Wirkstoffen verschiedener Medikamente versetzt wurde. Die so hergestellte Urin-Stammlösung bestand aus den Wirkstoffen Cefuroxim, Diclofenac, Hydrochlorothiazid, Metoprolol, Nebivolol, Omeprazol und Tamoxifen mit einer Konzentration von je 100 µg/l. Es wurden sowohl Kristallisationsversuche ohne Anhebung des pH-Werts als auch Versuche mit Einstellung des pH-Werts auf pH 9,2 durchgeführt. Die Versuche fanden im Labormaßstab statt. Als Reaktionsmittel wurde Magnesiumoxid (MgO) und teilweise zum Anheben des pH-Werts Natronlauge (NaOH) eingesetzt. Nach der Zugabe des Magnesiumoxids wurde die Probe 15 Minuten gerührt, anschließend folgte eine Sedimentationsphase von weiteren 15 Minuten. Die Proben wurden filtriert, die Produkte mit einer gesättigten MAP-Lösung gewaschen und danach bei max. 37°C im Trockenschrank getrocknet.

Des Weiteren wurden Kristallisationsversuche mit Schlammwasser aus Vor- und Nacheindicker einer halbtechnischen Versuchsanlage zur Klärschlammbehandlung durchgeführt. Da das Schlammwasser bei üblichen Betriebsweisen einer Kläranlage – ebenso wie Urin – deutlich höhere Ammonium- als Phosphat-Konzentrationen enthält, verbleibt ein Großteil des Stickstoffs nach der Kristallisation im Schlammwasser. Magnesium, das nur in geringen Konzentrationen im Abwasser enthalten ist, muss zudosiert werden. Dem Schlammwasser wurde daher technisches Magnesiumoxid als Fällmittel im Verhältnis von etwa Mg:P=1,5:1,0 zugemischt. Zur Einstellung des pH-Wertes wurde Natronlauge zugegeben.

3 Zusammensetzung der Sekundärphosphate

Die Untersuchung der Sekundärphosphate umfasst die Beschreibung und Beurteilung sowohl der Nährstoffgehalte als auch der Konzentrationen anorganischer und organischer Schadstoffe (MONTAG, 2008) sowie verschiedener Arzneimittelwirkstoffe. Sämtliche Produktanalysen wurden im Umweltanalytischen Laboratorium des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft angefertigt.

3.1 Nährstoffgehalte

In Tabelle 1 ist die Zusammensetzung von idealen MAP-Kristallen sowie von handelsüblichem Stickstoff-Phosphor-Kali(NPK)-Düngemittel zusammengestellt. Die Stickstoffgehalte im MAP ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) sind deutlich geringer als bei NPK-

Dünger, Phosphor ist dagegen im MAP in zweifach höherer Konzentration vorhanden als im NPK-Dünger.

Tabelle 1: Zusammensetzung von idealem MAP und NPK-Dünger

	MAP	Mg	N	P
Molmasse [g/mol]	245,41	24,31	14,01	30,97
Gewichtsprozent in MAP	100,00	9,91	5,71	12,62
Gewichtsprozent in NPK-Dünger 15/15/15	-	-	15,00	6,55

Die molaren Verhältnisse der Elemente Magnesium, Stickstoff und Calcium jeweils zu Phosphor von 33 in Versuchsanlagen entstandenen Sekundärphosphaten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Molare Verhältnisse Mg:P, N:P, Ca:P der Sekundärphosphate

	mol Mg/mol P	mol N/mol P	mol Ca/mol P
arithmetisches Mittel	2,11	0,29	0,80
Median	2,06	0,27	0,96
Niedrigstwert	0,32	0,03	0,03
Höchstwert	5,05	0,84	1,34

Bei idealen MAP-Kristallen läge das molare Verhältnis von Mg:P und von N:P jeweils bei 1:1. Stickstoff wird in erheblich geringeren Konzentrationen eingebunden als erwartet und erreicht höchstens 0,84 mol N/mol P, im Mittel 0,29 mol N/mol P (Median 0,27 mol N/mol P). Im Vergleich zu idealem MAP wird deutlich mehr Magnesium als erwartet im Produkt gefunden, durchschnittlich enthält das Produkt ca. 2 mol Mg/mol P. Dies ist einerseits auf die Überdosierung von Magnesium als Fällmittel mit einem Molverhältnis von zumeist Mg:P = 1,5:1,0 zurückzuführen, andererseits auf bereits im Schlammwasser gelöst vorliegendes Magnesium, das bei Einstellen des optimalen pH-Wert-Bereichs mit kristallisiert.

Calciumphosphatverbindungen kristallisieren bei ähnlichen pH-Werten wie Magnesiumphosphatverbindungen. Im Schlammwasser gelöstes Calcium wird daher ebenfalls in nennenswerten Anteilen (arithmetisches Mittel 0,80 mol Ca/mol P) in das Produkt eingebunden. Somit handelt es sich bei den kristallisierten Phosphat-

produkten selten um ideales MAP, sondern um Mischprodukte aus MAP sowie verschiedenen Magnesium- und Calciumphosphaten. Dies wird belegt durch eine Kristallstrukturanalyse, die an einem in der Versuchsanlage erzeugten Phosphatprodukt durchgeführt wurde (PINNEKAMP et al., 2007).

Die Mittel-, Niedrigst- und Höchstwerte der Magnesium-, Stickstoff- und Phosphorkonzentrationen der analysierten Produkte sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Mit 8,5 bzw. 9,3 % P liegt der durchschnittliche Phosphorgehalt der rückgewonnenen Sekundärphosphate zwischen den Phosphorkonzentrationen von idealem MAP und NPK-Dünger (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 3: Mg-, N- und P-Konzentrationen der erzeugten Sekundärphosphate

	Mg [g/kg TS]	N [g/kg TS]	P [g/kg TS]
arithmetisches Mittel	151,9	11,8	92,9
Median	148,0	10,1	85,0
Niedrigstwert	19,0	1,0	54,0
Höchstwert	420,0	30,3	156,0

3.2 Anorganische Schadstoffe

Neben dem Nährstoffgehalt sind die Schwermetallkonzentrationen ein entscheidendes Kriterium für die Produktqualität eines Sekundärdüngemittels. In Tabelle 4 sind für sieben relevante Schwermetalle arithmetische Mittel-, Median-, Höchst- und Niedrigstwerte von 18 untersuchten Sekundärphosphatprodukten (MAP), die in den Versuchsanlagen gewonnen wurden, sowie die entsprechenden Grenzwerte der Düngemittelverordnung (DÜMV, 2008) zusammengestellt. Ebenfalls aufgeführt sind die aktuell gültigen Grenzwerte nach Klärschlammverordnung (ABFKLÄRV, 2006), die von sämtlichen rückgewonnenen Phosphatprodukten deutlich unterschritten werden (Tabelle 4). Diese Grenzwerte dürften in Zukunft verschärft werden. Es sind daher die vom BMU als Arbeitsentwurf mit Stand vom 19.11.2007 veröffentlichten Grenzwerte für eine Novellierung der Klärschlammverordnung angegeben (N.N., 2007).

Tabelle 4: Schwermetallgehalte von MAP sowie (diskutierte) Grenzwerte (ABFKLÄRV, 2006; N.N., 2007; DÜMV, 2008¹)

	Pb [mg/kg TS]	Cd [mg/kg TS]	Cr [mg/kg TS]	Cu [mg/kg TS]	Ni [mg/kg TS]	Zn [mg/kg TS]	Hg [mg/kg TS]
MAP arithmetisches Mittel	13	1,76	12	93	10	403	0,146
MAP Median	10,3	0,50	10	76	6,7	384	0,139
MAP Höchstwert	49	14	31	235	30	921	0,280
MAP Niedrigstwert	0,93	0,03	0,75	4,0	0,39	17	0,016
Grenzwert Klärschlammverordnung	900	10	900	800	200	2.500	8
Grenzwertvorschlag BMU; Stand 11/2007 (diskutiert)	120	2,5	100	700	60	1.500	1,6
Grenzwert Düngemittelverordnung	150	1,5 50 mg Cd/kg P ₂ O ₅	-	-	80	-	1

19 Messwerte für Cd, davon drei Werte > 2 (2,8; 8,8; 14,0 mg/kg TS)

Der Cadmiumgrenzwert des BMU-Vorschlags (2,5 mg/kg TS) wird dreimal überschritten, allerdings können diese Werte als Ausreißer bezeichnet werden. Etwa 80 % der Cadmiumgehalte waren kleiner als 1 mg/kg TS, so dass in der Regel eine ausreichende Sicherheit zum diskutierten BMU-Grenzwert vorhanden ist. Der Median der analysierten Cadmiumgehalte des MAP liegt bei 0,5 mg/kg TS. Die übrigen Grenzwerte des Novellierungsvorschlages werden von allen Metallen stets eingehalten (vgl. Höchstwerte mit Grenzwerten).

Die Schwermetalle Kupfer und Zink sind sowohl für Pflanzen als auch den Menschen als Mikronährstoffe anzusehen (BANNICK et al., 2006; BERGS, 2007). Erst in hohen Konzentrationen wirken diese Elemente als Schadstoffe. Dies ist der Grund, weshalb die noch im März 2006 im deutschen Diskussionspapier zur Novellierung der Klärschlammverordnung schärfer formulierten Kupfer- und Zinkgrenzwerte von 80 mg/kg TS bzw. 480 mg/kg TS (BANNICK et al., 2006) auf 700 mg/kg TS bzw. 1.500 mg/kg TS angehoben wurden. In der Düngemittelverordnung sind keine Kupfer- und Zink-Grenzwerte mehr genannt. Gleichwohl ist gemäß dem Experten-votum von Dezember 2006 eine Begrenzung des Eintrages dieser Elemente nach wie vor unverzichtbar (BERGS, 2007).

Die aktuellen Grenzwerte der Düngemittelverordnung für Cadmium und Quecksilber sind niedriger festgelegt als die aktuell diskutierten abfallrechtlichen Grenzwerte. Mit großer Sicherheit wird auch der Quecksilbergrenzwert von 1 mg/kg TS eingehalten. Für Cadmium ist in der Düngemittelverordnung grundsätzlich ein Grenzwert von 1,5 mg/kg TS festgelegt, allerdings gilt für Düngemittel ab 5 % P₂O₅ – und hinsichtlich des Phosphorgehaltes von stets > 12,4 % P₂O₅ (vgl. Tabelle 3: Niedrigstwert 5,4 % P) damit auch für die rückgewonnenen Sekundärphosphate – der Grenzwert von 50 mg Cd/kg P₂O₅ bzw. 114,5 mg Cd/kg P.

¹ Die Düngemittelverordnung sieht eine Übergangsvorschrift für Klärschlämme, Wirtschaftsdünger und Bioabfälle vor, so dass bis Ende 2016 ausschließlich die abfallrechtlichen Regelungen einzuhalten sind. Für Düngemittel ab 2,18 % P gilt ein Grenzwert von 114,5 mg Cd/kg P.

Zur Beurteilung des Schadstoffgehaltes eines Düngemittels werden diese häufig auf den wertgebenden Nährstoff Phosphor bezogen. In Tabelle 5 sind für MAP, Klärschlamm, NPK-Dünger und Tripelsuperphosphat die Schwermetallgehalte auf den enthaltenen Phosphor bezogen sowie die entsprechenden Grenzwerte des EU-Entwurfs Schlämme angegeben.

Tabelle 5: Schwermetallgehalte von MAP sowie von Klärschlamm und Mineraldüngern bezogen auf den enthaltenen Phosphor; Werte für Klärschlamm und Mineraldünger aus (BANNICK et al., 2001); Grenzwerte aus (EU, 2000)

	Pb [mg/kg P]	Cd [mg/kg P]	Cr [mg/kg P]	Cu [mg/kg P]	Ni [mg/kg P]	Zn [mg/kg P]	Hg [mg/kg P]
MAP arithmetisches Mittel	165	22	151	1.144	128	4.850	1,67
MAP Median	129	7	116	1.000	91	4.499	1,71
MAP Höchstwert	636	182	434	2.935	392	10.286	3,02
MAP Niedrigstwert	9,2	0,29	7,4	40	3,9	168	0,217
Klärschlamm	2.962	66	2.163	12.884	1.082	38.041	47
NPK-Dünger 15/15/15	226	58	699	173	166	1.771	0,9
Tripelsuperphosphat	61	136	1.466	139	185	2.488	0,2
Grenzwert 3. EU-Entwurf Schlämme (diskutiert)	18.750	250	25.000	25.000	7.500	62.500	250

Auch bei dieser Bezugsgröße fallen die im Vergleich zu Klärschlamm deutlich niedrigeren Schwermetallgehalte des MAP auf. In den Sekundärphosphaten ist der Median der Schwermetallgehalte um den Faktor 9 (Cadmium) bis 27 (Quecksilber) niedriger als im Klärschlamm. Verglichen mit mineralischen Handelsdüngern weisen auch bei dieser Betrachtung Kupfer und Zink höhere Konzentrationen auf. Diese liegen jedoch jeweils eine Zehnerpotenz niedriger als bei Klärschlamm.

Alle im MAP gemessenen Höchstwerte halten die phosphorspezifischen Grenzwerte des „3. EU-Entwurfs Schlämme“ ein. In der Düngemittelverordnung wird ein phosphorspezifischer Grenzwert nur für Cadmium angegeben. Dieser Grenzwert von 115 mg Cd/kg P wird im MAP einmal durch einen nicht erklärbaren Ausreißer überschritten, der Mittelwert (22 mg Cd/kg P) sowie der Median (7 mg Cd/kg P) unterschreiten den Grenzwert deutlich.

Uran konnte in keinem der untersuchten MAP oberhalb der Bestimmungsgrenze von 1 mg/kg TS quantifiziert werden. Im Klärschlamm sind zwischen 4 und 32 mg U/kg TS enthalten. In mineralischem NPK-Dünger wurden bis zu 113 mg U/kg TS, in Tripelsuperphosphat bis zu 232 mg U/kg TS analysiert (KRATZ, 2004).

Das Schlammwasser wurde vor der MAP-Kristallisation über eine Tuchfiltration von groben Schlammpartikeln befreit. Wird stattdessen eine Mikro- oder Ultrafiltrationsmembran zur Schlammwasserreinigung eingesetzt, ist die Reduzierung organischer Verunreinigungen, an denen Schwermetalle adsorbiert sind, noch deutlich weitgehender.

3.3 Organische Schadstoffe

Für mehrere Stoffe bzw. Stoffgruppen wird auf unterschiedlichen politischen Ebenen die Einführung von Spurenstoff-Grenzwerten für eine landwirtschaftliche Klärschlammverwertung diskutiert. Bei einigen der in den Versuchsanlagen rückgewonnenen Phosphatprodukte wurde ein umfangreiches Spektrum an Spurenstoffanalytik durchgeführt.

Die Mittelwerte aus den gemessenen Spurenstoffkonzentrationen (Tabelle 6) werden den Grenzwerten gegenübergestellt, die im 3. Novellierungsentwurf der EG-Klärschlammrichtlinie (EU, 2000) bzw. in dem Arbeitspapier des BMU zur Novellierung der Klärschlammverordnung (N.N., 2007) veröffentlicht wurden. Des Weiteren sind Mittelwerte für die in Klärschlamm auftretenden Schadstoffgehalte angegeben, die einem vom Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen durchgeführten Untersuchungsprogramm entnommen sind (MUNLV, 2004).

In den Auswertungen ist außerdem das Verhältnis zwischen der durchschnittlichen Schadstoffkonzentration des Klärschlammes und des MAP angegeben. Verhältnisse größer als eins geben den Faktor an, um den der Klärschlamm höher belastet ist als das MAP. Ein Wert kleiner als eins deutet darauf hin, dass das MAP eine höhere Schadstoffkonzentration aufweist als der Klärschlamm. Da einige Stoffkonzentrationen im MAP unter der Bestimmungsgrenze lagen, konnte das KS:MAP-Verhältnis nicht für alle Stoffe ermittelt werden. In diesen Fällen ist das Verhältnis gekennzeichnet durch ein „Größer-als“-Zeichen (>) in Verbindung mit dem resultierenden Wert bei Berechnung mit der jeweiligen Bestimmungsgrenze.

Der mittlere Phosphorgehalt der für diese Betrachtungen verwendeten Sekundärphosphatprodukte, die in den Versuchsanlagen gewonnen wurden, beträgt 99 g P/kg TS und liegt damit nahe am rechnerisch idealen Phosphorgehalt von MAP (vgl. Kapitel 3.1).

Die im MAP gemessenen AOX-Konzentrationen lagen über 50 % unter den Durchschnittswerten in kommunalen Klärschlämmen. Die diskutierten Grenzwerte von 500 bzw. 400 mg/kg TS werden deutlich um den Faktor 5 bis 6 unterschritten (Tabelle 6). Sämtliche Moschusverbindungen lagen unter der Nachweisgrenze von 0,05 mg/kg TS. Dies ist darauf zurückzuführen, dass infolge ihrer lipophilen Eigenschaften polyzyklische Moschusverbindungen in der Abwasserreinigungsanlage vorwiegend an Schlammpartikel gebunden werden und sich auch während der Prozesse der Schlammbehandlung nicht ins Schlammwasser rüchlösen und somit auch nicht ins MAP eingebunden werden können. Tonalid und Galaxolid sind im Klärschlamm um mindestens den Faktor 53 bzw. 118 höher eingebunden als im MAP. Bei Moschus Xylol, dem dritten Vertreter dieser Gruppe für den Vergleichswerte aus Klärschlämmen vorliegen, konnte kein Verhältnis zwischen Klärschlamm und MAP berechnet werden (n. b.), da die Bestimmungsgrenze der MAP-Analytik für diese Probe mit 0,05 mg/kg TS etwa eine Zehnerpotenz höher lag als die durchschnittliche Konzentration im Klärschlamm (Tabelle 6).

Tabelle 6: Spurenstoffkonzentrationen im MAP und Klärschlamm (Mittelwerte) sowie Grenzwerte des 3. Entwurfs zur Novellierung der EG-Klärschlammrichtlinie (EU, 2000) und des BMU-Arbeitspapiers zur Novellierung der Klärschlammverordnung (N.N., 2007); Klärschlammwerte aus (MUNLV, 2004)

Stoff/ Stoffgruppe	Mittelwert MAP [mg/kg TS]	Mittelwert Klärschlamm [mg/kg TS]	KS:MAP-Verhältnis	Grenzwert 3. EU-Entwurf [mg/kg TS]	Vorschlag BMU Stand 11/2007 [mg/kg TS]
Adsorbierte Organische Halogenverbindungen (AOX)	84,4	208	2,5	500	400
Moschusverbindungen					
Cashmeran / DPPI	< 0,05				
Celestolid / ADBI	< 0,05				
Phantolid / AHMI	< 0,05				
Traseolid / ATIT	< 0,05				
Tonalid / AHTN	< 0,05	2,65	> 53		
Moschus Xylol / MX	< 0,05	0,0053	<i>n.b.</i>		
Moschus Keton / MK	< 0,05				
Galaxolid / HHCB	< 0,05	5,92	> 118		
Organozinnverbindungen					
Monobutylzinn	< 0,010	0,17	> 17		
Dibutylzinn	0,013	0,22	17		
Tributylzinn	0,022	0,033	1,5		
Tetrabutylzinn	< 0,010	0,0067	<i>n.b.</i>		
Monooctylzinn	< 0,010	0,031	> 3,1		
Diocetylzinn	< 0,010	0,056	> 5,6		
Triphenylzinn	< 0,010				
Tricyclohexylzinn	< 0,010				
Phenole					
Bisphenol A (BPA)	0,165	0,28	1,7		
Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe					
Chrysen	0,025	0,64	25		
Benzo(a)pyren	0,020	0,47	23		1
SUMME PAK 10 (EU)	< 0,254			6	
SUMME PAK 16 (EPA)	< 0,410				
SUMME PAK (ohne Acenaphthylen)	< 0,390	6,65	> 17		
Polychlorierte Biphenyle					
PCB ₆	0,109	0,091	0,84	0,8 (PCB ₇)	0,1 je Kongener
Tenside					
Lineare Alkylbenzolsulfonate	< 0,10	1.723	> 17.230	2.600	
Nonylphenol	0,51	21,5	42	50	
Nonylphenoethoxylate	3,20				

n.b.: nicht bestimmbar, da Bestimmungsgrenze MAP > Mittelwert Klärschlamm

PCB₇: PCB₆ (28,52,101,138,153,180) und PCB 118

Mit Ausnahme von Di- und Tributylzinn lagen alle Organozinnverbindungen (Tabelle 6) unter der Bestimmungsgrenze von 0,01 mg/kg TS. Dibutylzinn ist im Klärschlamm in 17-fach höherer Konzentration zu finden als im MAP, beim Tributylzinn beträgt dieser Faktor 1,5. Wie beim Moschus Xylol ist auch bei Tetrabutylzinn kein KS:MAP-Verhältnis ermittelbar. Dies liegt auch in diesem Fall an der relativ hohen

Bestimmungsgrenze für Tetrabutylzinn bei der MAP-Analytik bzw. der sehr niedrigeren Angabe für diesen Stoff im Klärschlamm. Die übrigen untersuchten Organozinnverbindungen wurden in zumeist deutlich niedrigeren Konzentrationen im Phosphatprodukt gefunden als im Klärschlamm.

Das untersuchte Phenol Bisphenol A (BPA) wurde im Mittel mit 0,165 mg/kg TS im MAP analysiert und liegt damit um den Faktor 1,7 unter den Mittelwerten von Klärschlämmen (Tabelle 6). Die im MAP gemessenen BPA-Höchstwerte lagen im Bereich der Klärschlammwerte (0,3 mg/kg TS), mehrfach auch eine Zehnerpotenz niedriger.

Bei den Polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) sind in Tabelle 6 nur Benzo(a)pyren und Chrysen, deren Kanzerogenität erwiesen ist bzw. vermutet wird, sowie die Summe der PAK 10 (nach EU), der PAK 16 (nach EPA) und dieser Summe ohne Acenaphthylen aufgeführt. Da bei der PAK-Analytik des MAP jeweils einige Stoffe unter der Bestimmungsgrenze lagen, wurde in diesen Fällen die jeweilige Bestimmungsgrenze in die PAK-Summen eingerechnet. Daher kann für die Summe PAK 16 nur ein Maximalgehalt von 0,41 mg/kg TS und für die PAK ohne Acenaphthylen von 0,39 mg/kg TS angegeben werden. Dieser Höchstwert liegt beim MAP mindestens um den Faktor 17 niedriger als im Klärschlamm. Das als PAK-Leitparameter verwendbare Benzo(a)pyren wird mit 0,020 mg/kg TS im MAP etwa 23 Mal weniger eingebunden als in Klärschlamm. Der Grenzwertvorschlag des BMU für Benzo(a)pyren von 1 mg/kg TS wird um den Faktor 50 unterschritten. Der EU-Grenzwertvorschlag für die Summe aus zehn PAK, die alle auch den PAK 16 zugehörig sind, liegt mit 6 mg/kg TS sehr deutlich über den analysierten Konzentrationen im MAP von durchschnittlich 0,25 mg/kg TS.

Die im Phosphatprodukt analysierten Polychlorierten Biphenyle (PCB) als PCB₆-Summe sind mit 0,109 mg/kg TS geringfügig höher konzentriert als die in Klärschlämmen gemessenen Durchschnittswerte (Verhältnis KS:MAP = 0,84, Tabelle 6). Der diskutierte EU-Grenzwert von 0,8 mg/kg TS wird von den MAP-Produkten im Mittel um den Faktor 7 unterschritten. Allerdings ist in diesem Grenzwert neben den PCB₆ (28, 52, 101, 138, 153, 180) ebenfalls das in diesem Rahmen nicht untersuchte PCB 118 enthalten. Der Grenzwertvorschlag des BMU von 0,1 mg/kg TS je Kongener wird eingehalten.

Auch für die Tenside Nonylphenol und lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS) wurden im dritten Novellierungsentwurf der EU-Klärschlammrichtlinie Grenzwerte veröffentlicht. In sämtlichen untersuchten Sekundärphosphatdüngern konnten keine LAS bestimmt werden (< 0,1 mg/kg TS). Der diskutierte Grenzwert von LAS in Höhe von 2.600 mg/kg TS wird damit sicher unterschritten. Im Klärschlamm sind LAS durchschnittlich in einer Konzentration von 1.723 mg/kg TS enthalten (Tabelle 6). Nonylphenol ist im MAP mit 0,51 mg/kg TS um ein Vielfaches geringer eingebunden als in Klärschlamm (21,5 mg/kg TS, Faktor 42). Nonylphenoethoxylate wurden mit durchschnittlich 3,2 mg/kg TS analysiert. Der diskutierte Grenzwert von 50 mg/kg TS für Nonylphenol und Nonylphenoethoxylate mit einer oder zwei Ethoxygruppen wird sicher eingehalten.

3.4 Arzneimittelrückstände

Der verwendete Urin bestand aus einer Mischprobe von fünf Probanden, die regelmäßig folgende Wirkstoffe einnahmen: Cefuroxim, Diclofenac, Hydrochlorothiazid, Metoprolol, Nebivolol, Omeprazol und Tamoxifen. Der Urin wurde luftdicht und dunkel bei Temperaturen zwischen 10 und 13°C gelagert. In einem Zeitraum von acht Wochen wurden wöchentlich Proben entnommen und im Umweltanalytischen Laboratorium des ISA mittels HPLC MS analysiert. In Abbildung 1 sind die im Urin analysierten Konzentrationen der Arzneimittelwirkstoffe Diclofenac, Hydrochlorothiazid, Metoprolol und Omeprazol dargestellt. Die Wirkstoffe Cefuroxim, Nebivolol und Tamoxifen konnten nicht oder nur zeitweise nachgewiesen werden und wurden daher in dieser Auswertung nicht berücksichtigt.

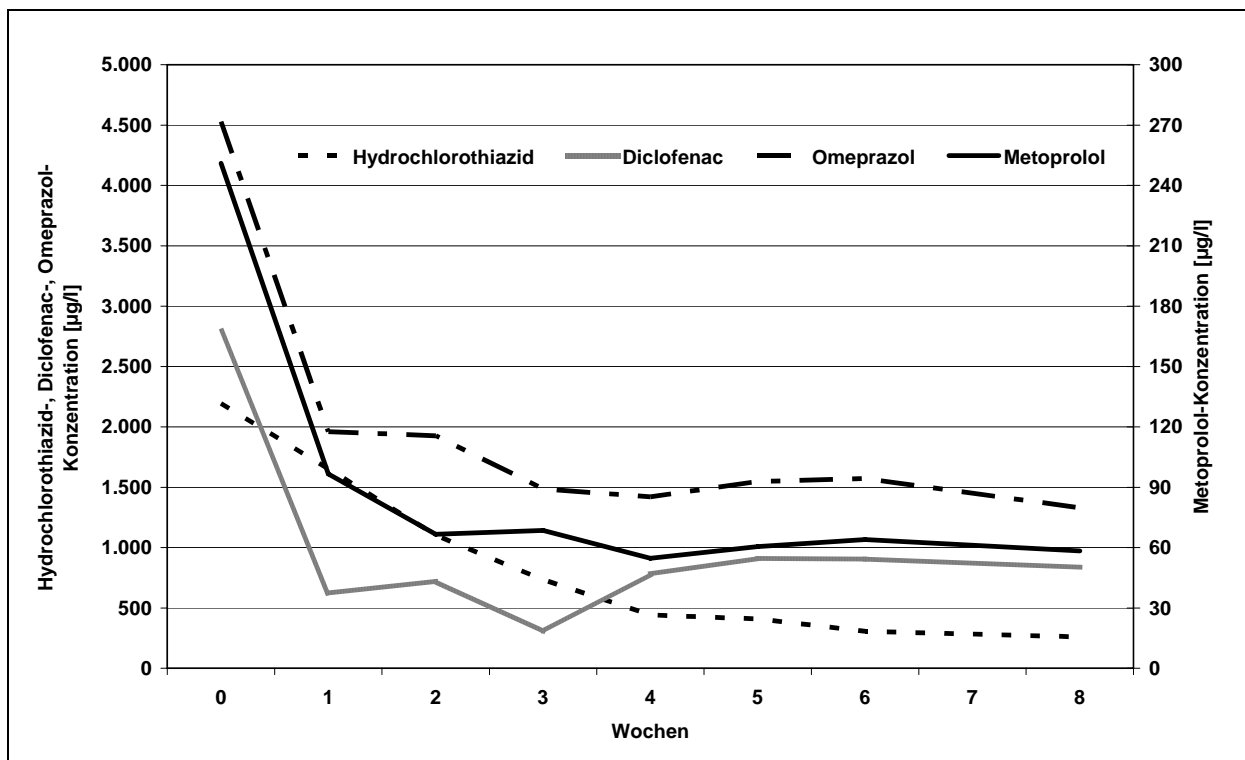


Abbildung 1: Konzentrationen der Arzneimittelwirkstoffe Hydrochlorothiazid, Diclofenac, Omeprazol und Metoprolol in Urin während einer Lagerung von acht Wochen

Es ist zu erkennen, dass alle Wirkstoffe während der Lagerung stark abgebaut werden. Bei Diclofenac, Omeprazol und Metoprolol findet die stärkste Abnahme bereits innerhalb der ersten Woche der Lagerung statt. Phasenweise leichte Zunahmen der gemessenen Wirkstoffkonzentrationen, insbesondere bei Diclofenac sind durch das Verhalten der ebenfalls im Urin enthaltenen entsprechenden Metaboliten zu erklären. Metaboliten entstehen durch die Umwandlung der Wirkstoffe im menschlichen Körper und werden ebenfalls mit dem Urin oder Fäkalien ausgeschieden. Einige Metaboliten können sich bei der Lagerung wieder in ihre Wirkstoffe umwandeln, so dass die analysierten Wirkstoffkonzentrationen wieder zunehmen

(SCHNEIDER, 2005). Der Abbau der Wirkstoffe nach acht Wochen liegt für Diclofenac und Omeprazol bei 70 %, für Hydrochlorothiazid bei 88 % und für Metoprolol bei 77 %.

Des Weiteren wurden in den ersten Lagerungswochen Versuche zur MAP-Kristallisation mit dem Urin durchgeführt. Ziel war es zu bestimmen, welcher Anteil der Medikamente jeweils in das MAP eingebunden wird. Hierzu wurden der Zulauf und der Ablauf (Filtrat) der MAP-Kristallisation beprobt und auf die Medikamentenwirkstoffe analysiert. Allerdings ließen sich diese Ergebnisse nur unzureichend interpretieren, da verstärkt überlagernde Effekte wie Hydrolyse und Metabolisierung der Wirkstoffe auftraten.

Um diese Effekte auszuschließen, wurden die Kristallisationsversuche wie in Kapitel 2 beschrieben mit Urin durchgeführt, dem künstlich Wirkstoffe zugesetzt worden waren, die also keine Passage durch den menschlichen Körper durchwandert hatten. In Abbildung 2 sind die Zulauf- und Ablauf-Konzentrationen der beiden Versuche mit und ohne Erhöhung des pH-Wertes dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei Cefuroxim und Hydrochlorothiazid die Ablaufkonzentrationen sowohl für den unveränderten (pH 6,3) als auch den erhöhten (pH 9,2) pH-Wert höher sind als die Konzentrationen im Zulauf der Proben. Beim Cefuroxim können die geringen Unterschiede durch eine Messungenauigkeit erklärt werden. Im Falle des Hydrochlorothiazid tritt ein Matrixeffekt bei der Messung auf, was zu einer Abschwächung bzw. Verstärkung des Signals und somit zu einem fehlerhaften Messwert führt. Bei fünf der sieben analysierten Wirkstoffe war die Konzentration im Ablauf mit Anhebung des pH-Wertes auf 9,2 geringer als im Ablauf bei einem pH-Wert von 6,3.

Neben diesen Zu- und Ablaufanalysen wurden ebenfalls die Produkte nach der Trocknung auf Einlagerungen der Wirkstoffe untersucht. Cefuroxim, Nebivolol und Omeprazol konnten im Produkt nicht nachgewiesen werden, da die Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze von $<10 \mu\text{g/l}$ (im zur Analyse gelösten Produkt) lagen. Die Einlagerung der übrigen Wirkstoffe lag im Promille- bis niedrigen zweistelligen Prozentbereich. Bei Diclofenac (pH 6,3: 0,03 %; pH 9,2: 0,01 %), Metoprolol (0,01 %; 0,001 %) und Hydrochlorothiazid (0,03 %; 0,01 %) lagerten sich die Wirkstoffe nur in sehr geringen Mengen ein. Im Produkt aus dem Versuch mit pH 9,2 wurden dabei geringere Werte analysiert als bei unverändertem pH-Wert im neutralen Bereich.

Die Einlagerung des Wirkstoffs Tamoxifen ins Produkt war mit 10,9 % (pH 6,3) bzw. 13,2 % (pH 9,2) im Vergleich zu den Einlagerungen der übrigen Wirkstoffe auffällig hoch. Tamoxifen, das den Körper durchwandert hat, konnte bei den Lagerungsversuchen im Urin nicht nachgewiesen werden. Seine Metaboliten werden überwiegend über die Fäkalien ausgeschieden (PHARMQUE, 2009), so dass bei der Nährstoffrückgewinnung aus „realem“ Urin grundsätzlich mit einer derart hohen Anreicherung im MAP nicht zu rechnen ist.

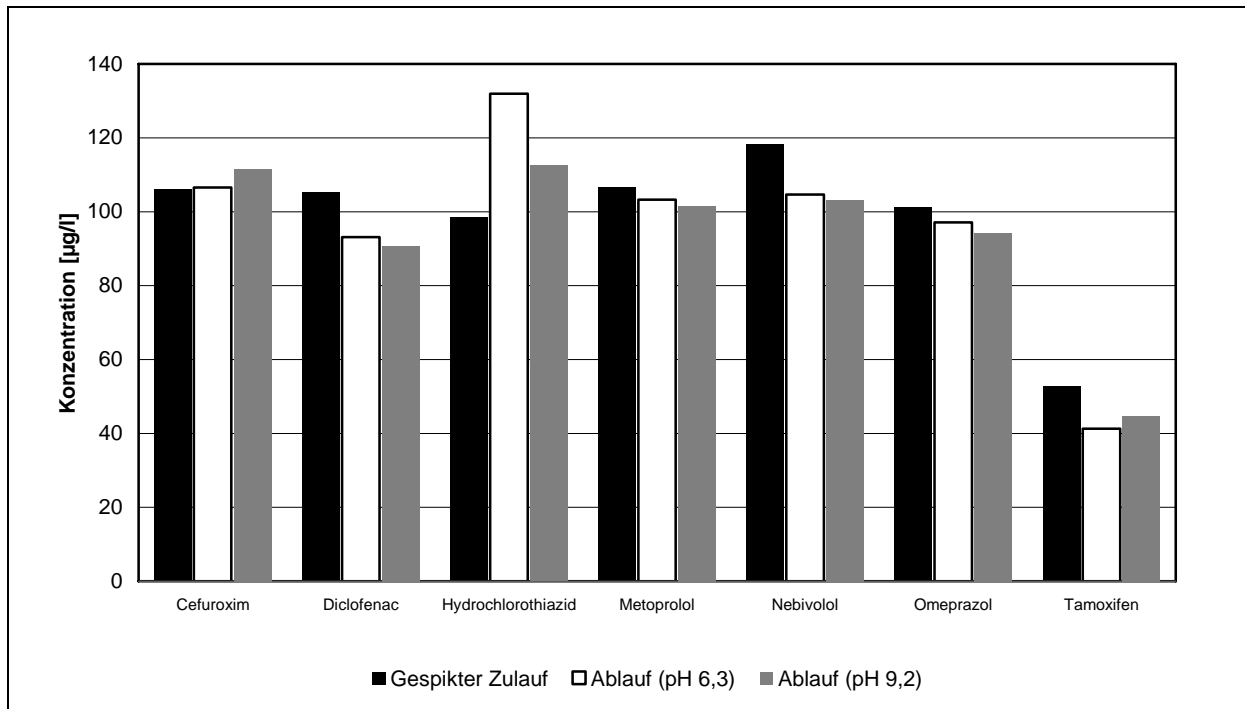


Abbildung 2: Konzentrationen verschiedener künstlich zugesetzter Arzneimittelwirkstoffe in Urin vor und nach einer MAP-Kristallisation

4 Pflanzenverfügbarkeit der Sekundärphosphate

Hinsichtlich der Pflanzenverfügbarkeit und Düngewirkung weisen Sekundärphosphate, die im Bereich der Abwasserbehandlung gewonnen werden, ein breites Spektrum auf. Ihre Düngewirkung reicht von niedrig und mittel bei mit Eisen und Aluminium gefällten Produkten bis hin zu hohen Wirksamkeiten bei Produkten, die durch eine Fällung mit einem auf Magnesium basierenden Fällmittel gewonnen wurden. Bei den mit Magnesium gefällten Produkten zeigt insbesondere MAP (mineralogisch Struvit) eine gute Düngewirkung. RICHARDS UND JOHNSTON (2001) kommen zu dem Ergebnis, dass kein signifikanter Unterschied beim Ertrag zwischen einer Düngung mit MAP und einer Düngung mit dem mineralischen Dünger Monocalciumphosphat besteht. Auch RÖMER (2006) bescheinigt den von ihm untersuchten Struviten eine gleichwertige Düngewirkung gegenüber Handelsdüngern, zeigt jedoch auch auf, dass Struvite stark in der Pflanzenverfügbarkeit ihrer Nährstoffe variieren. SIMONS (2008) untersuchte ebenfalls verschiedene bei der Abwasserbehandlung gewonnene Sekundärphosphate. Er betrachtete unter anderem deren Zusammensetzung sowie die Pflanzenverfügbarkeit durch die Bestimmung der Löslichkeit des gebundenen Phosphors in Wasser und in alkalischem Ammoncitrat. Des Weiteren wurden die Sekundärphosphate auf ihre Düngewirkung durch Pflanzenversuche und anschließende Bestimmung des Mineraldüngeräquivalents untersucht (Tabelle 7).

Tabelle 7: Zusammensetzung und Eigenschaften verschiedener bei der Abwasserreinigung gewonnener Sekundärphosphate (SIMONS, 2008; verändert)

Dünger	Pges [g P/kg TS]	kristalline Struktur		relative Löslichkeit		Mineraldüngeräquivalent	
		Hauptbestandteil	Anteil [%]	in Wasser [%]	in alkalischem Ammoncitrat [%]	Gras [%]	Klee [%]
FeP	25	-		7	64	29	21
AIP	154	keine (bekannte) kristalline Form		19	57	37	39
CaP	87	Calcite	100,0	21	34	91	91
Mg-W	77	Magnesiumphosphat Hydrat	68,7	12	39	158	149
MAP	92	Struvit	46,2	31	10	146	128
MAP-V5	151	Struvit	44,2	42	59	101	81
MAP-U	117	Struvit	87,8	-	26	150	98
MAP-U-P	109	Struvit	100,0	77	52	175	144
Erläuterung:							
FeP	durch Fe gefällter Klärschlamm aus Zentrifugation						
AIP	Fällprodukt aus Ablauf Nachklärung mit Al-Fällmittel						
CaP	Fällprodukt aus Ablauf Nachklärung mit Ca-Fällmittel						
Mg-W	Fällprodukt aus Ablauf Nachklärung mit Mg-Fällmittel						
MAP/ MAP-V5	Fällprodukt aus Schlammwasser mit Mg-Fällmittel						
MAP-U/ MAP-U-P	Fällprodukt aus Urin mit Mg-Fällmittel						

Trotz stark schwankender relativer Löslichkeiten besitzen die durch Einsatz eines auf Magnesium basierenden Fällmittels gewonnenen Sekundärphosphate hohe Mineraldüngeräquivalente. Die Löslichkeit in Wasser variiert bei diesen Produkten zwischen 12 und 77 % und in alkalischem Ammoncitrat zwischen 10 und 59 %. Trotz dieser teils geringen Löslichkeiten erreichen hinsichtlich der Düngewirkung alle Produkte bei Gras ein Mineraldüngeräquivalent von über 101 % bis hin zu einem Maximum von 175 %. Die Mineraldüngeräquivalente für den angebauten Klee schwanken zwischen 81 und 149 %. SIMONS (2008) begründet die Schwankungsbreiten durch die verschiedenen Gewinnungsverfahren und dem daraus resultierenden stark unterschiedlichen Kristallisationsgrad der Produkte. Die Düngewirkung der auf Eisen oder Aluminium basierenden Fällprodukte ist in jeder Hinsicht deutlich schlechter.

Bei der Bewertung der Sekundärphosphate ist jedoch zu beachten, dass bislang nur Topfversuche zur Düngewirkung von bei der Abwasserbehandlung gewonnenen Sekundärphosphaten durchgeführt wurden und dass die Wirkung in solchen kurzfristigen Versuchen keine Aussage über die Dauerwirkung erlaubt. Daher erscheint es sinnvoll, die Wirkung der Sekundärphosphate über mehrere Jahre, d. h. in einem mehrere Wachstumsperioden andauernden Freilandversuch mit verschiedenen Pflanzen zu untersuchen. (SIMONS, 2008)

5 Schlussfolgerungen

Hinsichtlich der in Sekundärphosphat enthaltenen Schadstoffe existieren aufgrund der vorliegenden Ergebnisse keine Bedenken, Recyclingprodukte, die im Abwasserbereich gewonnen wurden, zu Dünge Zwecken in der Landwirtschaft einzusetzen.

Sowohl die Konzentrationen an relevanten Schwermetallen als auch an einschlägigen organischen Schadstoffen sind geringer als im Klärschlamm und halten derzeit gültige Grenzwerte sehr sicher ein. Die vom BMU im Arbeitspapier vom 19.11.2007 vorgelegten strikteren Grenzwertvorschläge zur Novelle der Klärschlammverordnung werden von den mittleren Konzentrationen der analysierten Sekundärphosphate ebenfalls deutlich unterschritten.

Bei einer Nährstoffrückgewinnung aus Urin ist insbesondere den in diesem Abwasserteilstrom hoch konzentrierten Arzneimitteln Aufmerksamkeit zu schenken. Bei den Versuchen zur MAP-Kristallisation mit Urin, dem verschiedene Wirkstoffe künstlich zugegeben wurden, konnte festgestellt werden, dass in der Regel weniger als 0,1 % der Wirkstoffe ins Produkt eingebunden wurden oder unter der Bestimmungsgrenze von 10 µg/l (im zur Analyse gelösten Produkt) lagen.

Eine weitere Sicherheit bietet die Möglichkeit, Urin vor einer Nährstoffrückgewinnung zu lagern. Bereits nach einer Woche kühler und dunkler Lagerung ist ein Großteil der Wirkstoffe nicht mehr in ihrer Ursprungsform vorzufinden. Die Untersuchung der entstehenden Metaboliten und insbesondere deren Schädigungspotential bedürfen allerdings weiterer intensiver Untersuchung.

Literatur

- ABFKLÄRV (2006): Klärschlammverordnung (AbfKlärV) vom 15.4.1992, BGBl. I Nr. 21 vom 28.04.1992, S. 912, zuletzt geändert durch Artikel 4 der Verordnung vom 20.10.2006, BGBl. I, S. 2298.
- BANNICK, C. G., BIEBER, E., BÖKEN, H., BRACH, M., BRACKEMANN, H., EHRMANN, H., EICHLER, F., FANZIUS, V., FRIEDRICH, J., GREGOR, H.-D., GOTTLÖB, D., HAHN, J., HUCK, S., ILVONEN, O., JOOST, D., JUNKER, H., KALMBACH, S., LITZ, N., LOHRER, W., MACH, R., MÜLLER, G., NANTKE, H.-J., PLUTA, H.-J., RICHTER, S., RUTHERFORD-RODEK, K., SCHENKEL, W., SCHMIDT, S., SCHULZ, D., SIX, E., SMETANA, G., SPRANGER, T., STEINHÄUSER, K. G., TERYTZE, K., WERNER, H., WIEMANN, A., WOLTER, R., WUTTKE, J. (2001): Grundsätze und Maßnahmen für eine vorsorgeorientierte Begrenzung von Schadstoffeinträgen in landbaulich genutzten Böden. UBA-Texte 59/01, 2001, ISSN 0722-186X.
- BANNICK, C. G., FRANZIUS, V., HAHN, J., KESSLER, H., MARKARD, C., PENNING, J., VOGEL, I. (2006): Zum Stand der fachlichen Weiterentwicklung des Konzeptes „Gute Qualität und sichere Erträge“. Müll und Abfall, 3/2006, S. 135-140.
- BERGS, C.-G. (2007): Stand der Novellen von Klärschlammverordnung und EG-Klärschlammrichtlinie. In: PINNEKAMP, J. (Hrsg.): Gewässerschutz, Wasser, Abwasser (GWA) Band 207 zur 40. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft, 14.-16. März 2007 in Aachen, Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen, Aachen 2007, ISBN 978-3-938996-13-3.
- DÜMV (2008): Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung – DüMV). Vom 16.12.2008, BGBl. I S. 2524
- EU (2000): Working Document on sludge – 3rd draft. Brüssel, 27. April 2000.
- KRATZ, S. (2004): Uran in Düngemitteln. Vortrag auf dem Statusseminar „Uran – Umwelt – Unbehagen“, 12. Oktober 2004.
- MONTAG, D. (2008): Phosphorrückgewinnung bei der Abwasserreinigung – Entwicklung eines Verfahrens zur Integration in kommunale Kläranlagen. GWA Band 212, Hrsg.: Prof. Dr.-Ing. J. Pinnekamp, Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen, Aachen 2008, ISBN 978-3-938996-18-8
- MUNLV (2004): Abfälle aus Kläranlagen in Nordrhein-Westfalen – Teil D: Organische Schadstoffe in Klärschlämmen aus der kommunalen Abwasserbehandlung. Ministerium für Umwelt und

- Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (Hrsg.). Rastatt: Greiserdruck GmbH & Co. KG.
- N.N. (2007): Novellierung der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) – Synoptische Darstellung der Änderungsvorschläge; Arbeitsentwurf – Stand 19.11.2007
- PHARMQUE (2009): Query Tool - Pharmaceuticals in the Environment. Institut für Abwasserwirtschaft und Gewässerschutz der Technischen Universität Hamburg Harburg. Zugriff: Jan. 2009
- PINNEKAMP, J., GETHKE, K., MONTAG, D., GOEBEL, S., HERBST, H. (2007): Phosphorrecycling – Rückgewinnung von industriell bzw. landwirtschaftlich verwertbaren Phosphorverbindungen aus Abwasser und Klärschlamm. Abschlussbericht für das Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen. Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen.
- 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 Berlin Wasser Betriebe, 2001.
- RÖMER, W. (2006): Vergleichende Untersuchung der Phosphatverfügbarkeit von Produkten des P-Recyclings und bekannter Phosphatdünger. KA - Abwasser und Abfall 53(5): 483-489.
- SCHNEIDER, R. J. (2005): Pharmaka im Urin: Abbau und Versickerung vs. Pflanzenaufnahme. In: BASTIAN, A., BORNEMANN, C., HACHENBERG, M., OLDENBURG, M., SCHMELZER, M., BUTZEN, A., WERRES, F., BALSAA, P., SCHNEIDER, R. J., KAUB, J. M., LONDONG, J., SIMONS, J., CLEMENS, J., RECHENBURG, A., HOGREBE, M. (2005): Nährstofftrennung und -verwertung in der Abwassertechnik am Beispiel der „Lambertsmühle“, Abschlussbericht 2005, ISBN 3-937941-02-9
- SIMONS, J. (2008): Eignung nährstoffreicher Substrate aus zentraler & dezentraler Abwasserbehandlung als Düngemittel. Inaugural-Dissertation, Hohe Landwirtschaftliche Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, April 2008

Anschrift der Verfasser:

Dr.-Ing. David Montag
Dipl.-Ing. Katrin Gethke
cand. Ing. Wibke Everding
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Johannes Pinnekamp
Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen
52056 Aachen
E-Mail: montag@isa.rwth-aachen.de