

165

# Vergleichende Untersuchungen zur Pflanzenverfügbarkeit von Phosphat aus verschiedenen P-Recycling-Produkten im Keimpflanzenversuch

Wilhelm Römer<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Agrikulturchemie, Carl-Sprengel-Weg 1, D-37075 Göttingen, Germany

Angenommen: 3. Oktober 2006

PNSS P05/87P

## Zusammenfassung – Summary

Die Weltreserven an Rohphosphaten hoher Qualität und moderater Abbaukosten reichen noch für ca. 90 Jahre. Daraus leitet sich die Notwendigkeit des Phosphat (P)-Recyclings aus P-haltigen Abfällen ab. In Deutschland fallen jährlich  $2,4 \times 10^6$  t Trockenmasse Klärschlamm und über 600.000 t Abfälle tierischen Ursprungs an. Mit dem daraus recycelten P könnte der größte Teil der bisherigen P-Mineraldünger ersetzt werden. Verlässliche Daten über die Pflanzenverfügbarkeit des P liegen für viele Produkte des P-Recyclings jedoch noch nicht vor. In einem 21-tägigen Keimpflanzenversuch (Applikation von 20 mg P (300 g Quarzsand)<sup>-1</sup> in 10 cm × 10 cm × 6 cm großen Plastikgefäßen; Aussaat von 100 Roggenkörnern; Einstellung auf 65% der max. Wasserkapazität) wurden daher 26 P-Verbindungen überprüft (u. a. verschiedene Calcium-, Magnesium, Eisen-, Aluminium-, Ammonium- bzw. Magnesium-Ammonium-Phosphate, Thomasphosphate). Als Kontrolle wurde eine Variante ohne P-Gabe eingesetzt. Die Netto-P-Aufnahme (P-Menge in Sprossen und Wurzeln minus P-Menge in den Kontrollpflanzen) ergab Auskunft über die P-Verfügbarkeit für die Pflanzen. Die P-Aufnahme aus den Ca-Phosphaten sank erwartungsgemäß vom primären Ca-Phosphat (als Referenz gleich 100 % gesetzt) bis zum Ca-Apatit auf 10 %. Aus primärem, sekundärem und tertiärem Mg-Phosphat wurden P-Mengen ähnlich denen aus dem primären Ca-Phosphat aufgenommen. Das gleiche galt für die P-Aufnahme aus Ammonium-Phosphat und Magnesium-Ammonium-Phosphat (Struvit). Thomasphosphate und Sinterphosphate zeigten nur etwa 42 bis 65 % der P-Verfügbarkeit von primärem Ca-Phosphat. Insbesondere Fe-Phosphat versagte völlig als P-Quelle. Als agronomisch interessante P-Recyclingprodukte erwiesen sich die Magnesium- sowie die Magnesium-Ammonium-Phosphate. Zur weiteren Absicherung dieser Ergebnisse müssen diese Produkte in verschiedenen Böden sowohl in Gefäß- als auch Feldversuchen überprüft werden.

**Schlagwörter:** Al-Phosphate / Ca-Phosphate / Fe-Phosphate / Gefäßversuch / Mg-Phosphate / Phosphat-Aufnahme / Phosphat-Dünger / Phosphat-Recycling / Struvit

## Plant availability of P from recycling products and phosphate fertilizers in a growth-chamber trial with rye seedlings

The world reserves of high-quality rock phosphates, which can be mined with moderate costs, will last for approximately the next 90 years. It is therefore necessary to recycle P from P-containing waste-products. In Germany,  $2,4 \times 10^6$  tons (dry weight) of sewage sludge and more than 600.000 tons of meat and bone meal arise yearly. Recycled phosphate from these products could be used to replace the majority of the currently used P-mineral fertilizers. However, reliable data on the plant availability of P from such recycling products are rare. A 21-day growth-chamber trial was conducted (application of 20 mg P (300 g quartz sand)<sup>-1</sup>; 100 rye seeds; soil moisture at 65% max. water-holding capacity) with 26 P compounds (e.g., several calcium, magnesium, iron, aluminum, ammonium, and magnesium-ammonium phosphates) and a control treatment without P application. Net-P uptake (P in shoots and roots minus P in the control plant) was calculated to assess P availability for the plants. As expected, P uptake for calcium phosphates decreased by 90% from the primary calcium phosphate (which was used as reference) to Ca apatite. Phosphorus uptake from primary, secondary, and tertiary magnesium phosphates was similar to that of primary calcium phosphate. The same was found for the P uptake from ammonium phosphate and magnesium-ammonium phosphates (struvite). The P availability of basic slag (Thomasphosphate) and thermophosphate (Rhenania phosphate) ranged from 42% to 65% compared to primary calcium phosphate. Very low or even no P availability was obtained for products containing P after precipitation with iron. Both magnesium phosphate and magnesium-ammonium phosphate proved to be agronomically interesting P-recycling products. However, to get further confirmation for these preliminary results, products have to be tested in pot and field experiments using different soils.

**Key words:** Al phosphate / Ca phosphate / Fe phosphate / Mg phosphate / phosphate fertilizer / phosphate recycling / phosphate uptake / seedling test / struvite

## 1 Einleitung

Rohphosphatvorkommen mit hohen P- und niedrigen Cd-Gehalten, wie sie zur Zeit bevorzugt abgebaut werden, dürften nach Schätzungen von Pradt (2003) und Wagner (2005) in ca. 90 Jahren erschöpft sein. Daraus leitet sich für die Zukunft die Notwendigkeit für ein Ressourcen sparendes P-Dünger-Management ab. In Deutschland wurde diesem

Problem zumindest in einigen Regionen in den 90er Jahren dadurch Rechnung getragen, dass beträchtliche P-Mengen in Form von Klärschlamm (KS) in der Landwirtschaft eingesetzt wurden (ATV, 1996). Bei einem Gesamtaufkommen von KS-Trockenmasse in der BRD von  $2,4 \times 10^6$  t und durchschnittlichen P-Gehalten von 3–5 % entspräche dies einem Gesamtpotenzial von ca. 66.000–110.000 t P (DWA, 2005). Es hat sich jedoch gezeigt, dass Klärschlämme unerwünschte Substanzen enthalten können (Kunst et al., 2002; Nagel, 2002; Zullei-Seibert und Shark, 2002), was zu Bestrebungen geführt hat, die Verwendung von KS in der Landwirt-

\* Korrespondenz: Prof. Dr. W. Römer; E-Mail: awroemer@web.de

schaft einzuschränken (Hahn, 2001; Marmo und Duchemin, 2002; Smith, 2002). Eine weitere bedeutende P-Quelle bei gleichzeitig niedrigen Gehalten an Schadstoffen sind Tiermehle, von denen jährlich ca. 600.000 t anfallen, mit ähnlich hohen P-Gehalten wie in Klärschlamm (www.fleischindustrie.de). Bei einem hohen Grad der P-Rückgewinnung aus den genannten Abfallprodukten wäre ein beträchtlicher Anteil der z.Zt. in Deutschland jährlich ausgebrachten Menge an P-Mineraldünger (für 2004/5: 132.000 t P; Anonymus, 2005) einzusparen.

Für den Einsatz in der Landwirtschaft ist entscheidend, welche P-Düngerwirkung und Preise die recycelten Phosphate besitzen. Die Preise werden sich am Preisniveau der jeweils am Markt angebotenen P-Mineraldünger orientieren müssen. Bei der Beurteilung der P-Düngerwirkung dieser P-Verbindungen ist u. a. auch auf die Art des P-Recyclingverfahren der Abwässer, Klärschlamm, Gülle und Tiermehle zu achten, da sich daraus auch teilweise die Eigenschaften der anfallenden P-Verbindungen ableiten lassen (vgl. Tab. 1).

Bei der Abwasserreinigung in kommunalen Kläranlagen werden nach verschiedenen Technologien der Trennung von Stoffströmen meist Fällungsmittel eingesetzt in Form von basischen Substanzen (CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>, MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, Kalkstein u. a.) und/oder Salzen (NaAl(OH)<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, Fe-, Al-, Mn-Salze). Als Ergebnis fallen Ca-, Mg-, Fe-, Al- bzw. Mn-Phosphate in sehr unterschiedlicher Zusammensetzung an (siehe Tab. 1). Die Stöchiometrie der Fällungsprodukte einschließlich ihrer Kristallwasserbindung hängt dabei von den jeweiligen Bedingungen während der Fällung und auch von der Nachbehandlung ab. In bestimmten Kläranlagen fällt spontan MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (Struvit) aus. Diesem Produkt sollte beim Recycling von P aus Abwasser, Gülle, Gärrückständen und bei der Aufarbeitung von Klärschlamm besondere Aufmerksamkeit zuteil werden, da es drei wichtige Pflanzennährelemente (N, P und Mg) gleichzeitig enthält (vgl. Tab. 1, Nr. 5–7 und 13–15).

Bei einer Umsetzung von Klärschlamm, Klärschlammaschen, Tiermehlen, Tierknochen etc. in Drehrohröfen (Tab. 1, Nr. 10) unter Zusatz von MgCl<sub>2</sub>, KCl bzw. MgSO<sub>4</sub> entstehen Substanzgemische, die K/Mg-Phosphate, Gips und CaO in wechselnder Zusammensetzung enthalten (Sinterphosphate). Ein weiteres thermisches Verfahren ist die Umsetzung von P-haltigen Abfällen im Eisenbad von Konvertergefäßen in Anlehnung an das Thomas-Verfahren. Das Ergebnis sind basische P-haltige Schlacken (Tab. 1, Nr. 12). Beim Einsatz einer besonderen Technologie kann auch direkt H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> aus Klärschlammmasche gewonnen werden, die für chemische Synthesen, aber auch zur Herstellung von z. B. Triplesuperphosphat (TSP), nutzbar ist (Tab. 1, Nr. 9). Ein weiterer Sonderfall ist die Reduktion der P-haltigen Abfallverbindungen bis zum elementaren Phosphor, der als Grundchemikalie besondere Bedeutung in der chemischen Industrie besitzt (Tab. 1, Nr. 11). Bei keiner dieser Technologien entsteht wasserlösliches primäres Calciumphosphat bzw. Diammoniumhydrogenphosphat, welche heute die wichtigsten Bestandteile der P-Mineraldünger sind.

Über die Wirkung von P-Fällungsprodukten gehen die Ansichten teilweise auseinander. Während z. B. Baumgärtel (2004) die völlige Anrechnung des Phosphors in allen Klärschlamm zu 100% empfiehlt, konnten Römer und Samie (2001, 2002) zeigen, dass bei weiten Fe:P-Verhältnissen im Produkt die Pflanzen-P-Aufnahme gegenüber z. B. Triplesuperphosphat-Düngung erniedrigt ist und im Boden sogar weiteres Phosphat festgelegt werden kann (Römer, 2003). Mehr oder weniger unklar ist auch die P-Düngerwirkung von Struvit (Tab. 1, Nr. 5–7 und 13–15), welches z. T. auch spontan in Abwasserreinigungsanlagen ausfällt und u. a. zu Störungen in Röhren, Pumpen etc. führt (Heinzmann und Engel, 2003). Die Wasserlöslichkeit von Struvit ist sehr niedrig. Die Ammonium-Citratlöslichkeit hingegen wird von Bridger et al. (1962) mit 97% angegeben, während nach Angaben von Heinzmann und Engel (2003) mit nur 25% zu rechnen ist. Auf Grund der geringen Löslichkeit wurde Struvit u. a. bei gärtnerischen Kulturen in hohen Gaben (bis 1,5% der Bodenmenge) angewendet, ohne dass Salzschäden bei den Kulturpflanzen auftraten (Bridger et al., 1962). Andererseits war nach Angaben von Johnston und Richards (2003) die P-Düngerwirkung von verschiedenen Struvit-Chargen bei Weidelgras sehr ähnlich der von Monocalciumphosphat, also der einer wasserlöslichen P-Verbindung. Es besteht demnach Klärungsbedarf in Bezug auf die P-Düngerwirkung dieser Verbindung.

Ziel der folgenden Untersuchung war es, mit Hilfe eines Keimpflanzenversuchs in Anlehnung an Neubauer-Schneider (Thun, 1949) verschiedene P-Verbindungen, wie sie beim P-Recycling entstehen, zusammen mit herkömmlichen P-Düngern auf ihre Pflanzenverfügbarkeit vergleichend zu prüfen. Aus der P-Aufnahme der Roggenpflanzen abzüglich der P-Mengen der nicht mit P versorgten Pflanzen sollte die Netto-P-Aufnahme zu einer ersten Bewertung der P-Lieferbereitschaft dieser P-Verbindungen bzw. P-Dünger führen.

## 2 Material und Methoden

Tabelle 2 zeigt die 26 eingesetzten P-Verbindungen bzw. P-Dünger, ihre Herkunft und ihre P-Gehalte, sowie ihre Löslichkeit in Wasser und 2-%iger Zitronensäure. Es wurden die Ca-Salze vom primären Ca-Phosphat bis zum Apatit sowie die entsprechenden Mg-Salze ausgewählt, um die möglichen Differenzen in der Wirkung der zwei Erdalkalitionen beobachten zu können. Darüber hinaus wurden P-Verbindungen (teilweise aus Recycling-Verfahren) von Firmen zur Verfügung gestellt (Seaborn, Owschlag [Nr. 20–22]; cfb, Budenheim [Nr. 3, 4, 6–9, 23, 24]; FEHB Stendal [Nr. 12]; Wasserwerke, Berlin [Nr. 25]; Klärwerk Heibronn [Nr. 26]). Zur vergleichenden Bewertung der P-Aufnahme der Pflanzen dienten klassische P-Dünger wie Superphosphat bzw. Triplesuperphosphat und Diammonphosphat, die heute im Pflanzenbau hauptsächlich angewendet werden. Einige gegenwärtig nicht mehr angewendete P-Dünger (Tab. 2, 15–19), die aber in vergleichbarer Form wieder hergestellt werden könnten (Konverterschlacken mit höherem P-Gehalten, Sinterprodukte), wurden ebenfalls in die Vergleichsuntersuchung aufgenommen. Die Dünger wurden, falls noch erforderlich (z. B. Struvit, Rhodaniaphosphat), mit einer Kugelmühle zu Pulver (<0,16 mm) gemahlen.

**Tabelle 1:** Übersicht zu möglichen P-haltigen Ausgangsmaterialien, Technologien zum P-Recycling sowie den daraus anfallenden P-haltigen Endprodukten.**Table 1:** P-containing materials, technologies of P recycling, and the final P-containing products.

	<b>Ausgangsmaterial</b>	<b>Technologie der Nährstoffabtrennung</b>	<b>P-haltige Endprodukte</b>	<b>Autoren</b>
1	Abwasser	Phostrip-Verfahren: P-Fällung: Ca(OH) <sub>2</sub> , CaO Na Al(OH) <sub>4</sub> MgO	Ca-Phosphate Al-Phosphate Mg-Phosphate	<i>Kaschka, 2003</i>
2	Abwasser	Auskristallisierung von Phosphat im Crystalactor® nach Zugabe von CaO, CaCl <sub>2</sub> , Mg(OH) <sub>2</sub> , MgCl <sub>2</sub> , KCl	Ca-Phosphate Mg-Phosphate KMg-Phosphate MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	<i>De Boer und Giesen, 2003</i>
3	Abwasser	P-Kristallisation an Tobermorit (3 CaO · 5H <sub>2</sub> O)	Ca-Phosphate gebunden an Tobermorit	<i>Moriyama et al., 2001</i>
4	Abwasser	Krepro-Prozess: Hydrolyse der Schlämme mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Abtrennung gelöster Phosphate und Fällung mit Fe <sup>3+</sup>	Fe-Phosphat	<i>Cornel und Schaum, 2003</i>
5	Abwasser / Klärschlamm	Faulschlammseparation, Zufuhr MgCl <sub>2</sub>	Struvit <sup>1)</sup>	<i>Heinzmann und Engel, 2003</i>
6	Abwasser	Ionenaustauscher zur Abtrennung von Nährstoffkationen und -anionen, Wiedervereinigung unter Zusatz von MgCl <sub>2</sub>	Struvit <sup>1)</sup>	<i>Liberti et al., 2001</i>
7	Abwasser	Zugabe von Mg(OH) <sub>2</sub> in einem Kristallisationsreaktor	Struvit <sup>1)</sup>	<i>Ueno und Fujii, 2001</i>
8	Klärschlamm	Seaborne-Verfahren: Abtrennung der Schwermetall-Sulfide, P-Fällung mit Ca-, Mg-, Fe-, Mn-Salzen	Ca-, Mg-, Fe-, Mn-Phosphate	<i>Vesteager, 2003</i>
9	Klärschlammmasche	Auslaugung mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Ionenaustauschertrennung	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	<i>Cornel und Schaum, 2003</i>
10	Klärschlammmasche	Drehrohrofen, Zusatz KCl, MgCl <sub>2</sub> , MgSO <sub>4</sub>	K- bzw. Mg-Phosphate + CaSO <sub>4</sub> + CaO	<i>Kley et al., 2003</i>
11	Klärschlammmasche	Reduktion bei 1.500 °C mit Koks	Weißer Phosphor	<i>Schipper et al., 2001</i>
12	P-haltige Stoffe wie Tiermehl, Klärschlamm	Konvertergefäß mit Eisenbad	P-haltige Schlacke	<i>Faulstich et al., 2003</i>
13	Gülle	Ultrafiltration, Umkehrosiose + Zusatz von Mg-Salzen	Struvit <sup>1)</sup>	<i>Rückert, 2003</i>
14	Gülle (Schwein)	F/F-Separation <sup>2)</sup> , + NaOH + MgCl <sub>2</sub>	Struvit <sup>1)</sup>	<i>Burns et al., 2001</i>
15	Gärrückstand von Gülle und Speiseresten	F/F-Separation <sup>2)</sup> , Ultrafiltration Fällung mit Mg-Salzen	Struvit <sup>1)</sup>	<i>Brüß, 2003</i>

1) = MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub> · 6 H<sub>2</sub>O = Magnesium-Ammonium-Phosphat

2) = F/F = fest/flüssig

Die Anzucht der Pflanzen erfolgte in Anlehnung an Neubauer und Schneider (*Thun, 1949*) in Plastikgefäßen (10 cm × 10 cm × 6 cm). In die unterste Schicht (100 g Feinsand + 50 g Grobsand; Quarzwerke Frechen/Weferlingen) wurden jeweils Lösungen mit 50 mg N (als NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) und 50 mg K (als K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) sowie 5 mg Mg (als Mg SO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O) und 20 mg P in Form der 26 zu testenden P-Verbindungen trocken eingemischt. Keine Mg-Zufuhr erhielten die Varianten 6–8, 17, 20, 25 und 26, da sie bereits Mg über die Applikation der P-Ver-

bindung erhielten. Ein N-Ausgleich erfolgte nicht, so dass die Struvit-Varianten ca. 9 mg N und die (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-Variante 18 mg N je Gefäß mehr erhielten als die anderen Varianten. Auf diese 1. Schicht folgte eine 2. Schicht von 150 g Feinsand. Darauf wurden 100 Roggenkörner der Sorte Hacada gleichmäßig verteilt und mit einer Deckschicht aus 150 g Feinsand abgedeckt. Gegossen wurde auf 65% der maximalen Wasserkapazität. Jede Variante wurde 4-fach wiederholt.

**Tabelle 2:** Liste der 26 P-Verbindungen, ihrer P-Gehalte und P-Löslichkeiten in Wasser und 2-%iger Zitronensäure, sowie die Netto-P-Aufnahme<sup>1)</sup> der Roggenpflanzen im 21-tägigen Keimpflanzenversuch.**Table 2:** List of the 26 P compounds, their P content, their P solubility in water and in 2% citric acid and the net-P uptake of the rye plants within 21 d.

Nr.	P-Form	Herkunft	% P	% P		mg P Gefäß <sup>-1</sup>	P-Aufnahme relativ
				wasser- löslich	zitronen- säurelöslich		
1	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	Fluka	24,6	95,0	96,0	13,6	100
2	CaHPO <sub>4</sub> · 2 · H <sub>2</sub> O	Merck	18,0	0,9	89,0	12,7	93
3	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	cfb <sup>3)</sup>	20,5	0,1	75,6	8,2	60
4	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · OH	cfb <sup>3)</sup>	17,9	0,0	87,5	8,7	64
5	Apatit	Kola-Halbinsel	14,8	0,0	7,7	1,4	10
6	Mg(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	cfb <sup>3)</sup>	26,6	70,0	86,5	13,2	97
7	MgHPO <sub>4</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	cfb	17,9	4,3	95,0	16,0	117
8	Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	cfb	18,3	1,8	89,6	13,8	101
9	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> <sup>2)</sup>	cfb <sup>3)</sup>	23,6	89,0	99,6	13,0	96
10	Superphosphat	unbekannt	8,2	84,0	99,5	14,6	107
11	Triplesuperphosphat	unbekannt	20,0	93,0	100,0	13,4	98
12	Tang-humu-phos	FEHB <sup>4)</sup>	22,7	35,2	92,5	15,3	112
13	Novaphos	BRD	9,4	60,6	85,1	13,1	91
14	Hyperphosphat	BRD	13,5	0,0	35,6	2,2	16
15	Rhenaniaphosphat	BRD	11,4	0,5	82,5	9,0	63
16	Alkalisinterphosphat	ehem. DDR	10,1	4,0	35,2	9,3	65
17	Mg-Sinterphosphat	ehem. DDR	10,1	4,6	94,0	6,0	42
18	Thomasphosphat	BRD	5,8	0,0	100,0	6,2	43
19	Thomasphosphat	ehem. DDR	6,0	0,0	100,0	6,8	47
20	P-Dünger mit Mg	Seaborne <sup>5)</sup>	11,1	1,1	100,0	15,9	110
21	P-Dünger mit Ca	Seaborne	9,7	0,0	94,0	9,0	63
22	P-Dünger mit Fe	Seaborne	9,7	0,0	82,0	1,8	13
23	FePO <sub>4</sub>	cfb	16,2	0,3	0,8	0,1	<1
24	AlPO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	cfb	18,8	0,5	19,9	6,8	47
25	MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	Wasserwerke Berlin	10,2	2,0	100,0	15,2	112
26	MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	Klärwerk Heilbronn	13,7	2,2	100,0	17,1	125
	GD <sup>5%</sup> Tukey					3,3	24

1) Differenz aus der P-Aufnahme abzüglich der P-Menge in den Pflanzen der ungedüngten Variante (P-0 = 7,4 mg P Gefäß<sup>-1</sup>).

2) nur zwei Wiederholungen auswertbar; in zwei Gefäßen zeigten die Pflanzen Schadsymptome.

3) Chemische Fabrik Budenheim

4) FEHB Stendal

5) Seaborne, Owschlag

6) *Anonymus* (1995)

Die Pflanzen wurden in einer Klimakammer bei einem Licht/Dunkel-Rhythmus von 18:6 h, bei 20 °C und einer relativen Luftfeuchte von 60–70 % kultiviert. Am 21. Tag der Anzucht wurden die Sprosse abgeschnitten, die Wurzeln ausgewaschen und mit den Sprossen zum Trocknen (3 Tage bei 65–105 °C) vereinigt. Die Gesamtbiomasse wurde mit einem Gemisch aus 7 Teilen konz. HNO<sub>3</sub>, 2 Teilen HClO<sub>4</sub> (70-%ig) und 1 Teil konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (zusammen 40 ml) in Erlmeyerkolben auf dem Sandbad verascht, die Aschelösung in 100-ml-Messkolben überführt und danach filtriert. In einem Aliquot wurde das Orthophosphat (in Anlehnung an *Kitson and Mellon*, 1944) mit dem Reaktionsgemisch (Vanadat/Molybdat

in salpetersaurer Lösung) in einen gelbgefärbten Komplex überführt und dieser spektralfotometrisch (Spektrometer UV-120-02, Shimadzu) gemessen. In elf Aschelösungen (vgl. Tab. 3) wurden zusätzlich die Mg-Konzentrationen mittels AAS-Technik (Solaar M Series, Unicam) gemessen, um die Mg-Entzüge der Pflanzen zu bestimmen.

Die varianzanalytische Verrechnung der Netto-P-Aufnahme und der Mg-Aufnahme erfolgte mit dem Statistikprogramm Sigma-Stat. Anschließend wurden mittels Tukey-Test die Grenzdifferenzen bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % berechnet.

### 3 Ergebnisse

Die Netto-P-Aufnahme der Roggenpflanzen (Tab. 2) zeigt für die Ca-Phosphate ganz deutlich ein Absinken der P-Aufnahme der Pflanzen vom primären wasserlöslichen  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  (13,6 mg P Gefäß<sup>-1</sup>) bis zum Kola-Apatit (1,4 mg P Gefäß<sup>-1</sup>). Die P-Aufnahme aus  $\text{CaHPO}_4$  zeigte keinen signifikanten Unterschied zum primären Ca-Salz. Bemerkenswert ist, dass es bei den drei geprüften Mg-Salzen (6, 7, 8) solche Differenzen nicht gab, denn aus allen drei Mg-Phosphaten wurden sehr ähnliche P-Mengen (13,2–16,0 mg P Gefäß<sup>-1</sup>) aufgenommen. Die P-Aufnahme aus Diammoniumhydrogenphosphat lag ebenfalls in der Größenordnung des  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Zwischen Superphosphat (10) und TSP (11) sowie dem Handelsprodukt Tang-Humu-Phos (12) und Novaphos (13) gab es keine statistisch gesicherten Unterschiede. Signifikant niedriger waren die P-Aufnahmen aus allen drei Sinterphosphaten (15, 16, 17) und den Thomasphosphaten (18, 19) sowie dem Hyperphos (14).

Interessant sind die Resultate der P-Recyclingprodukte der Firma Seaborn, bei der KS-Phosphat mit Säure in Lösung rückgelöst wird und je nach Zugabe entsprechender Kationen Ca-, Mg- oder Fe-Phosphat gefällt wird (vgl. Verfahren 8, Tab. 1). Die Pflanzen konnten offenbar aus dem P-Dünger mit Mg die größte P-Menge (15,9 mg Gefäß<sup>-1</sup> = 110 % bezogen auf  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) aufnehmen. Aus dem P-Dünger mit Ca waren es nur 9 mg Gefäß<sup>-1</sup> (= 63 %) und aus dem P-Dünger mit Fe nur 1,8 mg Gefäß<sup>-1</sup> (= 13 %). Diese auffallend niedrige P-Düngewirkung des „P-Düngers mit Eisen“ geht parallel mit der praktischen Unwirksamkeit von  $\text{FePO}_4$  (23). Das Aluminiumphosphat (24) erreichte nur eine 47-%ige Wirkung bezogen auf primäres Ca-Phosphat. Die P-Aufnahmen aus den zwei Struvit-Präparaten (25, 26) unterschieden sich nicht signifikant von denen des Super- bzw. Triplesuperphosphates (10, 11).

Ergänzend zu den P-Analysen wurden für einige Varianten die Magnesium-Mengen erfasst (Tab. 3). Diese resultieren aus den Mg-Gehalten der 100 Roggensamen und dem

**Tabelle 3:** Magnesium-Mengen in 100 Roggenpflanzen im 21-tägigen Keimpflanzenversuch.

**Table 3:** Magnesium contents of one hundred 21-day-old rye plants.

Nr.	P-Form	mg Mg Gefäß <sup>-1</sup>
2	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	4,6
10	Superphosphat	5,2
11	Triplesuperphosphat	5,7
18	Thomasphosphat	9,6
19	Thomasphosphat	8,7
6	$\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	7,2
7	$\text{MgHPO}_4$	13,6
8	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	14,6
25	Struvit	14,6
26	Struvit	17,7
20	Mg-Phosphat (Seaborn)	11,1
	GD 5% Tukey	3,8

Magnesium, das in 21 Tagen aufgenommen wurde. Da es keine Kontrollgefäße ohne Mg-Düngung gab, konnten keine Mg-Nettoaufnahmen berechnet werden. Pflanzen, die mit 5 mg Mg Gefäß<sup>-1</sup> gedüngt waren (Nr. 1, 10, 11) haben 4,6–5,7 mg Mg Gefäß<sup>-1</sup> aufgenommen. Deutlich darüber lagen die Varianten, die mit Thomasphosphaten (18, 19) oder primärem Mg-Phosphat (6) gedüngt wurden. Signifikant höher waren die Werte der Varianten mit Mg-Phosphaten (7, 8, 20) sowie die der zwei Struvit-Varianten (25, 26).

### 4 Diskussion

Die P-Aufnahme aus allen Ca-Phosphaten entsprach der Reihenfolge primäres (1) > sekundäres (2) > tertiäres Ca-Phosphat (3) > Apatit (4, 5). Diese Reihenfolge gilt in gleicher Weise für die Reihenfolge der entsprechenden Handelsdünger: Superphosphat = Triplesuperphosphat = Tang-Humu-Phos > Novaphos > Hyperphosphat. Aus den Substanzen mit der höchsten Wasserlöslichkeit wurden die absolut höchsten P-Mengen aufgenommen. Bemerkenswert ist, dass auch aus dem sekundären Ca-Phosphat, dem Novaphos und dem Tang-Humu-Phos ähnliche P-Mengen aufgenommen wurden wie aus dem primären Phosphat, obwohl deren Wasserlöslichkeiten sehr viel niedriger lagen. Während beim Novaphos allerdings 61 % des insgesamt applizierten P (= 12,2 mg Gefäß<sup>-1</sup>) wasserlöslich waren und sich somit die in den Pflanzen gefundene P-Menge rechnerisch im Wesentlichen auf diesen P-Anteil zurückführen lässt, wurde für das Produkt Tang-Humu-Phos deutlich mehr P aus dem nicht wasserlöslichen Anteil von den Pflanzen aufgenommen. Die Zitronensäurelöslichkeit des P in diesen Produkten lag aber mit 85–93 % relativ hoch, was ein Hinweis darauf ist, dass offenbar in Wurzelnähe auch P aus nicht wasserlöslichen P-Verbindungen in Lösung gehen und aufgenommen werden kann.

Die P-Aufnahmen aus den Sinterprodukten (Nr. 15, 16, 17) und den beiden Thomasphosphaten (18, 19) sowie dem „P-Dünger mit Ca“ von Seaborn (21) war gegenüber den primären und sekundären Ca-Phosphaten deutlich geringer (42–65 %), was mit ihrer weitgehenden Unlöslichkeit in Wasser zu tun hat. Ihre Löslichkeit in Zitronensäure war z.T. 94–100 %. Zu einer differenzierteren Bewertung solcher Produkte müssten weitere (mildere) Extraktionsmethoden herangezogen werden, um einzelne Unterschiede besser zu verstehen.

Bemerkenswert ist, dass die P-Aufnahme aus allen drei Mg-Phosphaten sowie dem P-„Dünger mit Mg“ von Seaborn (20) vergleichbar sind mit den Produkten des primären Ca-Phosphates (1, 10, 11). Die P-Wasserlöslichkeit des sekundären und tertiären Mg-Phosphates war zwar absolut etwas höher als die der Ca-Phosphate, aber die hohe P-Aufnahme aus  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  und dem P-Dünger mit Mg überraschen etwas. Damit wird aber deutlich, dass die P-Verfügbarkeit der Mg-Phosphate offenbar höher ist als die der entsprechenden Ca-Phosphate. Dieser Trend wird durch die zwei Struvit-Varianten (25, 26) fortgesetzt. Aus diesen Verbindungen mit nur ca. 2 % Wasserlöslichkeit des Phosphates wurde deutlich mehr P als aus  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  aufgenommen (12 bzw. 25 %). Dieses positive Resultat könnte seine Ursache im N-Gehalt des Struvites haben (9 mg N Gefäß<sup>-1</sup>), der diesen Pflanzen zusätzlich zu den applizierten 50 mg Ammoniumnitrat-N Gefäß<sup>-1</sup> zur Verfü-

gung stand. Bei der Variante mit Diammoniumphosphat (zusätzlich 18 mg N Gefäß<sup>-1</sup>) war der Effekt allerdings nicht nachweisbar. Die Pflanzen litten hier aber sichtbar etwas unter den sofort freiwerdenden NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ionen, denn der Quarzsand wirkte nicht puffernd auf die NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Konzentration.

Die geprüften Fe- und Al-Phosphate (Nr. 22, 23, 24) zeigten sowohl in Bezug auf ihre P-Wasserlöslichkeit als auch bezüglich ihrer P-Aufnehmbarkeit ein geringes Potenzial. Dieses Resultat deckt sich mit der z.T. sehr geringen P-Verfügbarkeit der mit Fe-Salzen gefällten Phosphate in Klärschlamm (Römer und Samie, 2001, 2002; Römer, 2003).

Insgesamt gesehen lässt sich für die geprüften P-Verbindungen ableiten, dass die Mg-haltigen Produkte eine vergleichsweise gute P-Verfügbarkeit haben, obwohl ihre Wasserlöslichkeit gering ist. Zu einer sehr ähnlichen Bewertung bezüglich Struvit kamen Johnston und Richards (2003), die neun Struvit-Präparate in einem Gefäßversuch mit zwei Böden und Weidelgras im Vergleich mit Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> prüften. Scherer und Werner (2002) fanden ebenfalls bei Weidelgras im Fall von Struvit eine dem CaHPO<sub>4</sub> vergleichbare P-Düngewirkung. Nach Hammond et al. (2004) wurden in Großbritannien die ersten Feldversuche mit Kartoffeln zur Struvit-Düngung im Vergleich zu TSP angelegt. Die Ergebnisse sind nach Hammond et al. (2005) allerdings etwas zwiespältig, da es nach anfänglich gleichen P-Aufnahmeraten später zu ungleichen Erträgen kam. Weitere Untersuchungen zur P-Wirksamkeit von Struvit sind sinnvoll, weil diese Verbindung aus technologischen Gründen in der KS-Aufarbeitung das Fällungsprodukt der Wahl zu sein scheint. Positiv ist ferner, dass offenbar neben dem Phosphat auch das Magnesium eine hohe Verfügbarkeit besaß, denn die entsprechenden Varianten hatten signifikant mehr Mg aufgenommen als die mit MgSO<sub>4</sub> gedüngten Varianten Super- und Triplesuperphosphat.

Was die Aufarbeitung von KS und KS-Aschen erschwert und kostenträchtig macht, ist die Abtrennung der Schwermetalle (SM). Dieses Problem entfällt bei der Aufarbeitung der Tiermehle. Ihre Umwandlung in lösliches primäres Ca-Phosphat kann mittels Säureaufschluss mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder im Drehrohrofen unter Zusatz von Soda oder Kieserit zu einer Art Rhenania- oder Mg-Phosphat erfolgen. Auch wenn eine Aufbereitung der Tiermehlaschen im Eisenbad zu „Thomasphosphat“ technologisch beherrschbar wäre, ist ein P-Recycling zu Eisenphosphat als P-Quelle für Pflanzen abzulehnen, denn die P-Aufnahme der Pflanzen aus FePO<sub>4</sub> (23) war völlig unbefriedigend. Auch in Untersuchungen von Ghosh et al. (1996) nahmen Kichererbsen im Vergleich zu Superphosphat (= 100%) aus FePO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O nur 8–14% und aus AlPO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O etwas mehr (20–48%) P auf, während mit Struvit dagegen 106–119% der P-Aufnahme der Superphosphat-Variante erzielt wurde.

Unter dem Gesichtspunkt, dass die Pflanzenverfügbarkeit von Ca-Phosphaten drastisch absinkt, wenn der Ca-Gehalt über den des CaHPO<sub>4</sub> (= 29,4% Ca) hinaus geht, sollte bei Phosphatfällungen mit CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> oder Ca-Salzen darauf geachtet werden, dass nur primäres oder/und sekundäres Ca-Phosphat gefällt wird. Tricalciumphosphat/Octocalciumphosphat oder sogar apatitische Phosphate sind, von sauren Moorböden abgesehen, als P-Dünger ineffektiv (Steffens, 1987; Myint,

2005). Solche P-Verbindungen wurden aber bei P-Fällungen mit CaO (Baran, 1985) bzw. beim Auskristallisieren von Ca-Phosphatverbindungen röntgendiffraktometrisch nachgewiesen (Berg und Donnert, 2005). Offenbar ist es schwierig, eine Fällung Ca-reicher Phosphate, die eine geringe P-Verfügbarkeit besitzen, im Fällungsprozess zu vermeiden.

## 5 Schlussfolgerungen

Wenn bei dem Prozess der KS- und KS-Aschen-Aufarbeitung Phosphate rückgelöst und zu P-Düngern neu gefällt werden, ist die Fällung als Mg-Phosphat bzw. MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub> der Fällung mit Ca-Ionen vorzuziehen. Eine Fällung als Al- bzw. Fe-Phosphat sollte unterbleiben, da die Pflanzenverfügbarkeit des Phosphats meist sehr gering ist. Unser gegenwärtiges Wissen von der P-Düngerwirkung der möglichen neuartigen P-Dünger ist völlig unzureichend. Laborchemische Untersuchungen z. B. zur kristallographischen Struktur und zur Löslichkeit etc. reichen zu ihrer Beurteilung und zum Aussprechen einer Düngeempfehlung nicht aus. Entsprechende Gefäß- und Feldversuche mit Böden unterschiedlicher Textur, Bodenreaktion und P-Versorgungsgrade sollten mit wichtigen Kulturpflanzen durchgeführt werden.

## Danksagung

Gedankt sei allen Einrichtungen, die Substanzen zur Testung bereitgestellt haben: Herr Dr. Heinzmann und Herr Engel (Berlin), Herr Dr. Krampe und Frau Antakyali (Heilbronn), Herr Dr. Marckmann (Budenheim), Herr Dr. Vesteaeger (Owschlag), Herr Buttchereit (Stendal). Für die technische Unterstützung bei der Versuchsdurchführung und Auswertung wird gedankt den Mitarbeiterinnen B. Eichenberg, S. Koch, M. Niebuhr sowie den Mitarbeitern J. Kobbe, R. Hilmer und Dr. A. zu Dreele.

## Literatur

- Anonymus (1995): VDLUFA Methodenbuch, Band II: Die Untersuchung von Düngemitteln, Kap. 4.1.6 und 4.1.7. 4. Auflage, VDLUFA-Verlag Darmstadt.
- Anonymus (2005): Statistisches Jahrbuch über Ernährung, Landwirtschaft und Forsten. Landwirtschaftsverlag Münster-Hiltrup.
- ATV (Abwassertechnische Vereinigung) (1996): Landwirtschaftliche Klärschlammverwertung. ATV-Information, S. 1–30.
- Baran, E. (1985): Zusammensetzung und Düngewirkung von Phosphat-Fällungsprodukten aus der dritten Abwasserreinigungsstufe. Dissertation, Universität Göttingen.
- Baumgärtel, G. (2004): Bodenuntersuchung zeigt Mangel. *Land Forst* 5, 16–18.
- Berg, U., Donnert, D. (2005): Phosphorrückgewinnung durch Kristallisation im Nebenstrom. *Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft* 184, 93–123.
- Bridger, G. L., Salutsky, M. L., Starostka, R. W. (1962): Metal ammonium phosphates as fertilizers. *Agric. Food Chem.* 10, 181–188.
- Brüb, U. (2003): Aufbereitung von Abwässern aus Bioabfallvergiftungsanlagen und Rückgewinnung von Nährstoffen, in: Tagungsband zum Symposium „Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall“ des Umweltbundesamtes, Berlin, 6.–7. Feb. 2003, S. 6/1–6/8.

- Burns, R. T., Moody, L. B., Walker, F. R., Raman, D. R. (2001): Laboratory and in-situ reductions of soluble phosphorus in swine waste slurries. *Environ. Technol.* 22, 1273–1278.
- Cornel, P., Schaum, C. (2003): Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm und Klärschlamm-asche, in: Tagungsband zum Symposium „Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall“ des Umweltbundesamtes, Berlin, 6.–7. Feb. 2003, S. 16/1–16/18.
- De Boer, R., Giesen, A. (2003): Phosphate Recovery by the Crystallisation Process: Experience and Developments, in: Tagungsband zum Symposium „Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall“ des Umweltbundesamtes, Berlin, 6.–7. Feb. 2003, S. 15/1–15/12.
- DWA (2005): Aktuelle Daten zur Klärschlammbehandlung und Entsorgung. *Filtrieren und Pressen* 19, 135–135.
- Faulstich, M., Günther, C., Kühn, M. (2003): Nutzung von phosphorhaltigen Abfallfraktionen in industriellen Produktionsprozessen – Phosphatrückgewinnung im Eisenbadreaktor, in: Tagungsband zum Symposium „Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall“ des Umweltbundesamtes, Berlin, 6.–7. Feb. 2003, S. 10/1–10/7.
- Ghosh, G. K., Mohan, K. S., Sarkar, A. K. (1996): Characterization of soil-fertilizer P reaction products and their evaluation as sources of P for gram (*Cicer arietinum* L.). *Nutr. Cycl. Agroecosyst.* 46, 71–79.
- Hahn, J. (2001): Vorsorgeorientierte Begrenzung von Schadstoffeinträgen in Böden am Beispiel der Klärschlammverwertung. *Wasser, Luft Boden* 9, 60–67.
- Hammond, J., Broadley, M., White, P. J. (2004): Is Struvite a suitable alternative to inorganic phosphorus fertilizers in agriculture?, in: Proceedings of the Intern. Conference: Struvite: Its role in phosphorus recovery and reuse, June 17–18, 2004, Cranfield University, UK.
- Hammond, J., Broadley, M., White, P. J. (2005): Is Struvite a valuable source for agriculture? Project report – Entrust 675 382.006, March, 2005, Warwick.
- Heinzmann, B., Engel, G. (2003): Phosphor – Recycling bei Kläranlagen mit biologischer Phosphorelimination, in: Tagungsband zum Symposium „Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall“ des Umweltbundesamtes, Berlin, 6.–7. Feb. 2003, S. 13/1–13/13.
- Johnston, A. E., Richards, I. R. (2003): Effectiveness of different precipitated phosphates as phosphorus sources for plants. *Soil Use Manage.* 19, 45–49.
- Kaschka, E. (2003): Phosphorrecycling mit dem Phostrip Verfahren, in: Tagungsband zum Symposium „Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall“ des Umweltbundesamtes, Berlin, 6.–7. Feb. 2003, S. 14/1–14/27.
- Kitson, R. E., Mellon, M. G. (1944): Colorimetric determination of phosphorus as molybdovanado phosphoric acid. *Industr. Engin. Chem. Analyt.* 16, 379–383.
- Kley, G., Köcher, P., Brenneis, R. (2003): Möglichkeiten zur Gewinnung von Phosphor-Düngemitteln aus Klärschlamm-, Tiermehl- und ähnlichen Aschen durch thermochemische Behandlung, in: Tagungsband zum Symposium „Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall“ des Umweltbundesamtes, Berlin, 6.–7. Feb. 2003, S. 7/1–7/16.
- Kunst, S., Ternes, T., Wenzel, A. (2002): Endokrin wirksame Substanzen und Arzneimittelreste in Abwasser, Klärschlamm und Gülle. *KTBL-Schrift* 404, 131–146.
- Liberti, L., Petruzelli, D., De Florio, L. (2001): REM NUT ion exchange plus struvite precipitation process. *Environ. Technol.* 22, 1313–1324.
- Marmo, L., Duchemin, J. (2002): Strategien für eine Harmonisierung künftiger EU-Regelungen in Bezug auf Klärschlamm, organische Abfälle und Wirtschaftsdünger. *KTBL-Schrift* 404, 349–366.
- Moriyama, K., Kojima, T., Minawa, Y., Matsumoto, S., Nakamachi, K. (2001): Development of artificial seed crystal for crystallization of calcium phosphate. *Environ. Technol.* 22, 1245–1252.
- Myint, K. (2005): Short and long term P dynamics of various P fractions in the field and in the rhizosphere. Dissertation, Universität Göttingen.
- Nagel, R. (2002): Schadstoffe in Klärschlamm und anderen Düngemitteln – ein ökotoxikologisches Risiko? *KTBL-Schrift* 404, 185–192.
- Pradt, D. (2003): Verfügbarkeit und Vermarktung von Roh- und Recyclingmaterial aus der Sicht der Düngemittelindustrie, in: Tagungsband zum Symposium „Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall“ des Umweltbundesamtes, Berlin, 6.–7. Feb. 2003, S. 2/1–2/5.
- Römer, W. (2003): Eisenreiche Klärschlämme reduzieren die P-Verfügbarkeit und gehören nicht auf Ackerböden. *Bodenschutz* 2, 48–50.
- Römer, W., Samie, I. F. (2001): Einfluss eisenhaltiger Klärschlämme auf Kenngrößen der P-Verfügbarkeit in Ackerböden. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 164, 321–328.
- Römer, W., Samie, I. F. (2002): Phosphordüngewirkung eisenhaltiger Klärschlämme. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 165, 83–91.
- Rückert, D. (2003): Rückgewinnung von Phosphaten aus der Gülle durch Membranfiltration und Fällung in: Tagungsband zum Symposium „Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall“ des Umweltbundesamtes, S. 5/1–5/4.
- Scherer, H. W., Werner, W. (2002): Plant availability of phosphorus, nitrogen and magnesium applied with magnesium-ammonium-phosphate (Struvite) derived from animal slurry. Poster, International Conference „From nutrient removal to recovery“. Amsterdam, Oct. 2–4.
- Schipper, W. J., Klapwijk, A., Potjer, B., Rulkens, W. H., Temmink, B. G., Kiestra, F. D. G., Lijmbach, A. C. M. (2001): Phosphate recycling in the phosphorus industry. *Environ. Technol.* 22, 1337–1346.
- Smith, S. (2002): Im EU-Arbeitsdokument „Klärschlämme“ diskutierte Grenzwerte für persistente organische Schadstoffe. *KTBL-Schrift* 404, 367–380.
- Steffens, D. (1987): Einfluss langjähriger Düngung mit verschiedenen Phosphatdüngerformen auf die Phosphatverfügbarkeit in der Rhizosphäre von Raps. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* 150, 75–80.
- Thun, R. (1949): Die Untersuchung von Böden, Bd. 1. 2. Aufl., Verlag J. Neumann-Neudamm, Hamburg, S. 133–140.
- Ueno, Y., Fujii, M. (2001): Three years experience of operating and selling recovered struvite from full-scale plant. *Environ. Technol.* 22, 1373–1381.
- Vesteager, N. O. (2003): Erfahrungen zur Phosphorrückgewinnung mit dem Seaborne-Verfahren, in: Tagungsband zum Symposium „Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall“ des Umweltbundesamtes, Berlin 6.–7. Feb., 2003, S. 17/1–17/9.
- Wagner, M. (2005): Rohphosphat – Verfügbarkeit und Verbrauch. 38. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft am 11.3.2005 in Aachen, Sektion „Nährstoffrückgewinnung und Versorgung der Böden“, Ref. 71.
- Zullei-Seibert, N., Shark, C. (2002): Gehalte an Pharmaka, Hormonen und endokrin wirksamen Substanzen in Klärschlamm, Kompost und Wirtschaftsdünger. *KTBL-Schrift* 404, 105–116.