

Pflanzenverfügbarkeit von P aus Klärschlammaschen

Kontrollierende Faktoren?
Kriterien für die Bewertung?

H.E. Goldbach

Unter Mitwirkung von T. Eichert, K. Leers, U. Arnold, M. Trimborn

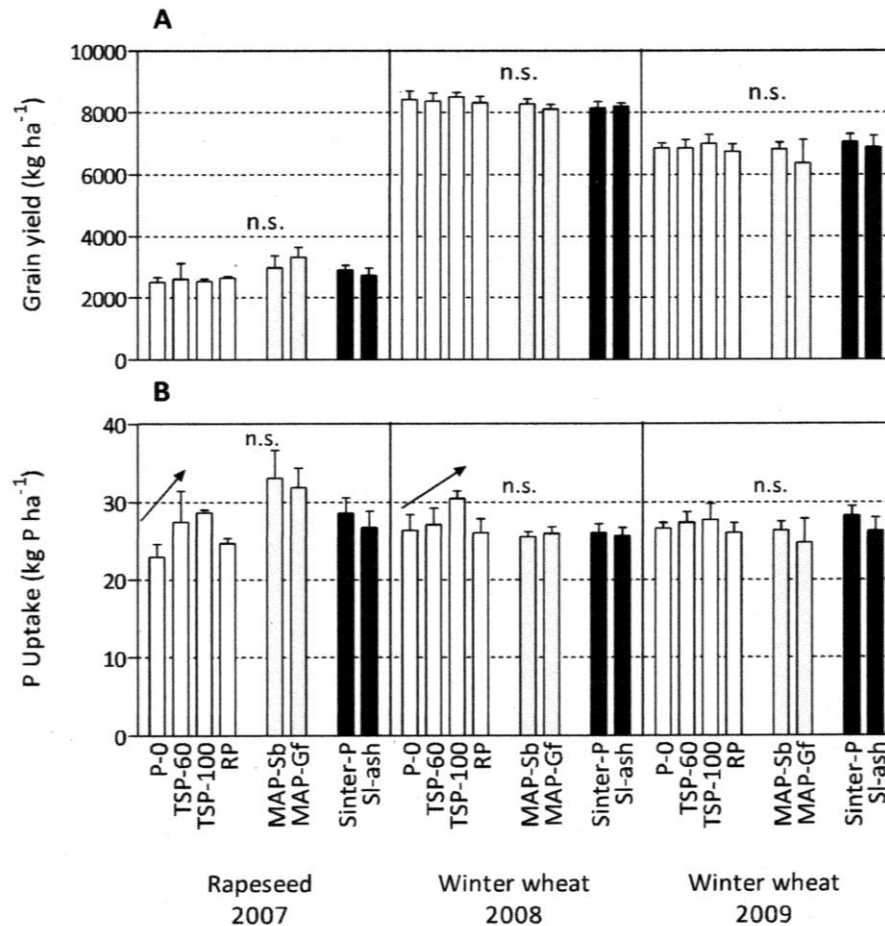
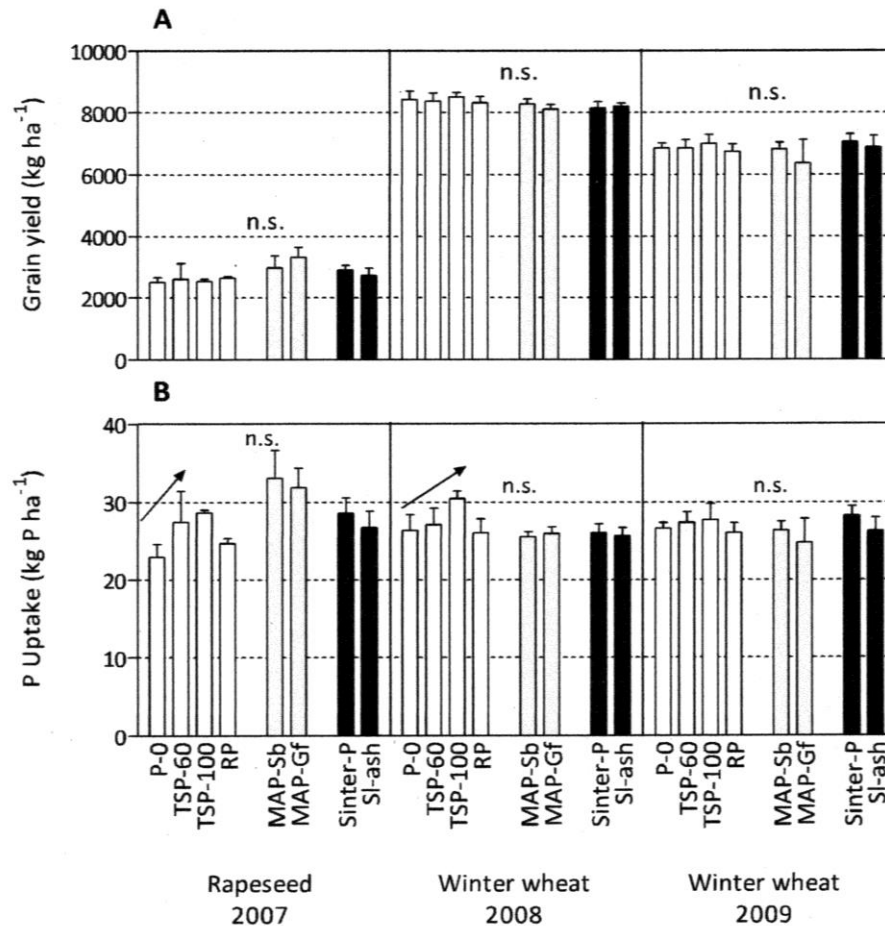


Abb. 2 Einfluss unterschiedlicher P-Dünger auf den (A) Kornertrag und (B) die P-Aufnahme in den Jahren 2007-2009 (Raps, Winterweizen, Winterweizen) auf dem Standort Sattenhausen. P-0 = ungedüngt; TSP-60 = Triplesuperphosphat (60 kg ha⁻¹); TSP-100 = Triplesuperphosphat (100 kg ha⁻¹); RP = Rohphosphat; MAP-Sb= Magnesium-Ammonium-Phosphat von Seaborne; MAP-Gf = MAP Gifhorn; Sinter-P = Sinter-Phosphat; Sl-ash= Klärschlammasche (AshDec). Es wurden 60 kg P ha⁻¹ gedüngt. Die Daten sind Mittelwerte aus 4 Wiederholungen, die Fehlerbalken geben den Standardfehler des Mittels. n.s. = keine signifikanten Unterschiede bei p < 0.05.



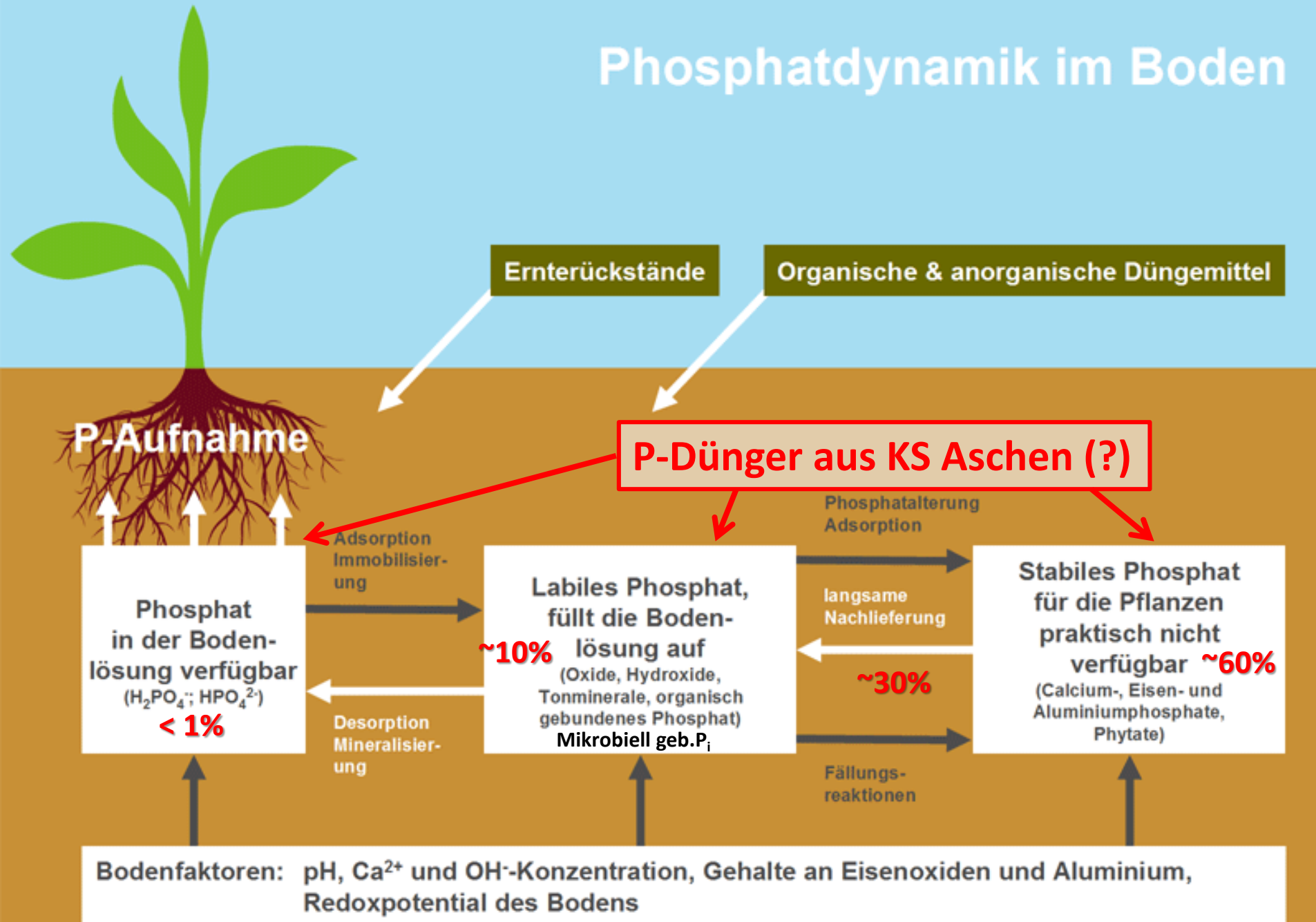
**Keine messbare Düngewirkung auch auf einem P-armen Standort?
→ Wie soll/kann dann eigentlich eine Düngewirkung und
die Pflanzenverfügbarkeit geprüft werden?**

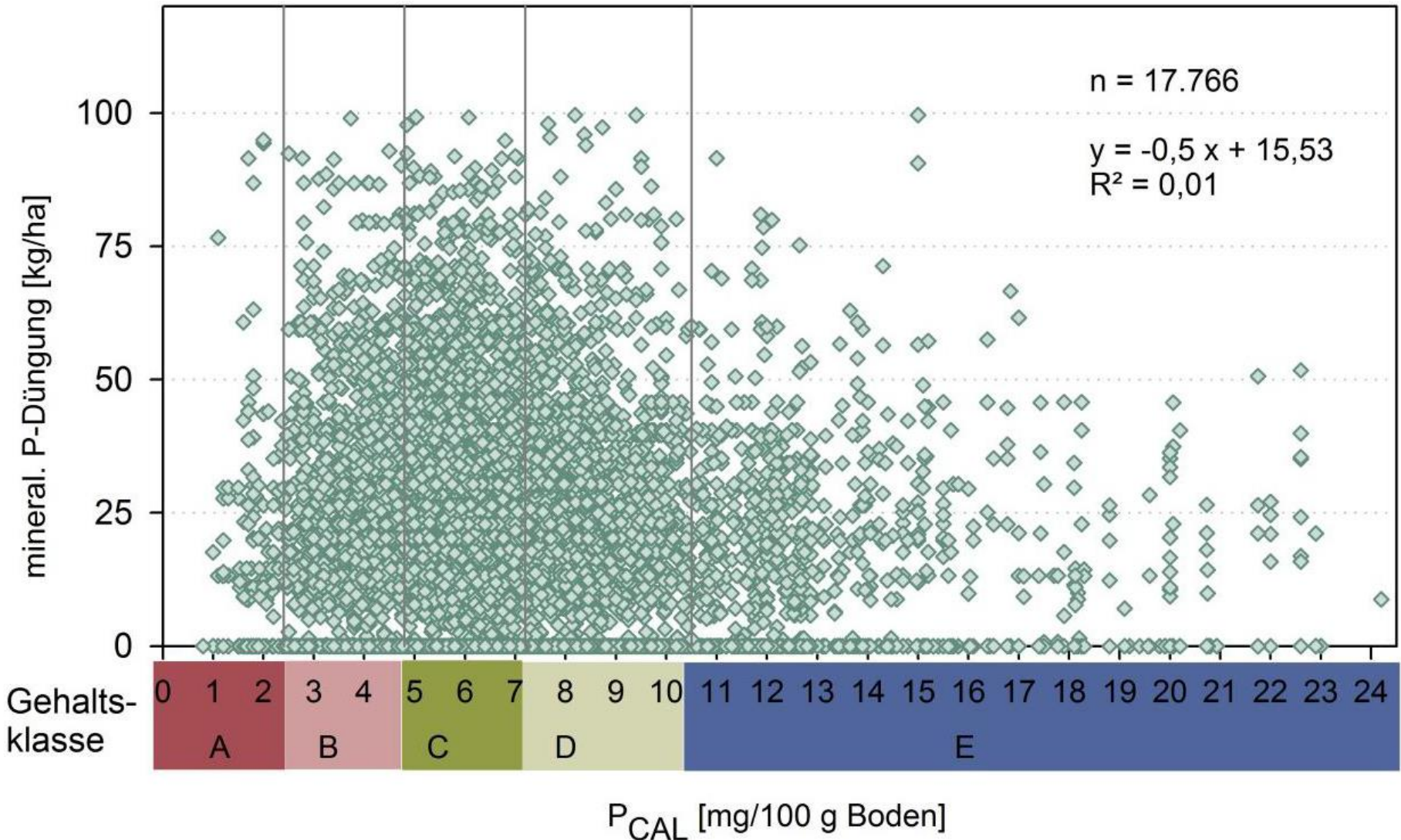
Bewertung “konventioneller” und “recyclierter” P-Düngemittel

Fragen

- Wie wirken die “neuen” Phosphatdüngemittel aus Aschen?
- Was macht deren Pflanzenverfügbarkeit aus?
- Welche Verfahren zeigen tatsächlich Pflanzenverfügbarkeit an?
- Wie kann Pflanzenverfügbarkeit für neue Recyclingphosphate langfristig und objektiv bewertet werden?

Phosphatdynamik im Boden

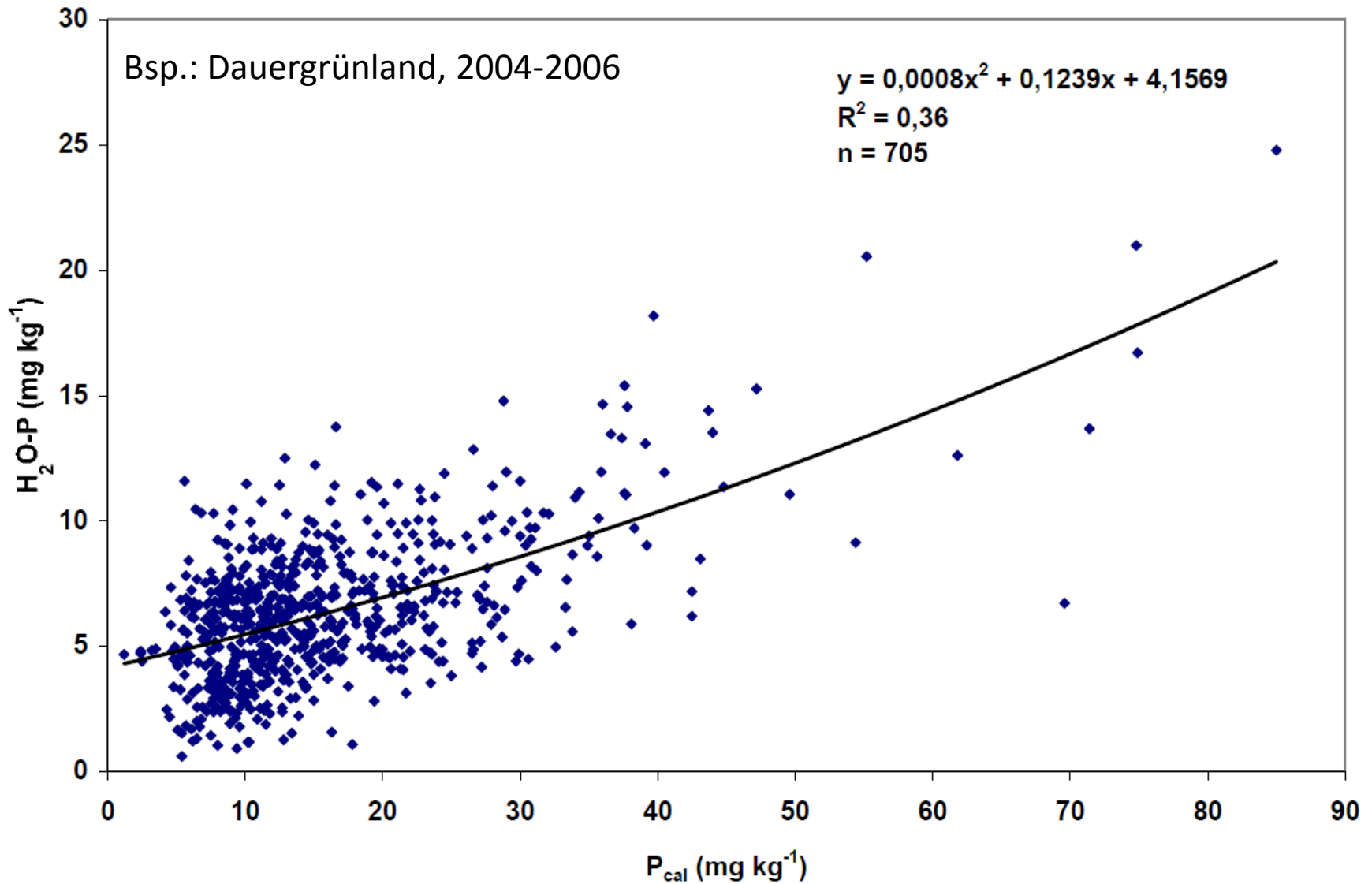




Franziska Heinitz, Katharina Farack, Dr. habil. Erhard Albert

Schriftenreihe des LfULG, Heft 9/2013

Bewertung der Pflanzenverfügbarkeit?



Bohner & Schink, Schriftenreihe BAW, Band 26 2007

PHOSPHATFORMEN IN KS-RECYCLATEN

Bewertung der aufbereiteten Phosphate

Gefäßversuch mit Roggenkeimpflanzen: Netto-P-Aufnahme aus zwölf verschiedenen Phosphor-Verbindungen von Roggen, 21 Tage alt, Sandkultur (nach Römer, 2006).

P-Verbindung	Herkunft	Netto-P-Aufnahmen ¹⁾	
		mg P/Gefäß	Relativ (%)
Ca (H ₂ PO ₄) ₂ · H ₂ O	Fluka	13,6	100
Ca (H PO ₄) ₂ · H ₂ O	Merck	12,7	93
Ca ₃ (PO ₄) ₂ · H ₂ O	Budenheim ²⁾	8,2	60
Apatit	Kola-Halbinsel	1,4	10
Mg (H ₂ PO ₄) ₂	Budenheim ²⁾	13,2	97
Mg H PO ₄ · 3 H ₂ O	Budenheim ²⁾	16,0	117
Mg ₃ (PO ₄) ₂ · 4 H ₂ O	Budenheim ²⁾	13,8	101
Fe PO ₄	Budenheim ²⁾	0,1	< 1
Al PO ₄ · H ₂ O	Budenheim ²⁾	6,8	47
Mg-Phosphat	Seaborne ³⁾	15,9	110
Ca-Phosphat	Seaborne ³⁾	9,0	63
Fe-Phosphat	Seaborne ³⁾	1,8	13
GD _{5%} Tukey		3,3	24

¹⁾ Differenz aus der P-Aufnahme der gedüngten und ungedüngten Pflanzen

²⁾ Chemische Fabrik Budenheim

³⁾ Seaborne/Owschlag (Schleswig-Holstein)

Tab. 7. Methoden zur P-Rückgewinnung: Prinzip, Stand der Technik, Kosten (verändert nach WAIDA und WEINFURTER, 2011; MONTAG et al., 2013)

Methoden	Einsatzstelle ⁺	Verfahrensprinzip	Maßstab*	Produkt	Kosten (€ kg/P)	Weiterführende Quellen
P-Roc		Kristallisation mit CSH	Pilot	Ca-P	41; 2	BERG (2005)
Ostara Pearl™		Kristallisation	Voll	MAP	k.A.	BRITTON (2009)
Berliner Wasserbetriebe	Wässrige Phase ^o	MAP-Fällung	Voll	MAP	0,38–0,67 ³	HEINZMANN und LENGEMANN (2012)
PRISA		P-Fällung mit Mg	Halbtech.	MAP	7,72 ⁴	MONTAG (2008)
CRYSTALACTOR®		Kristallisation	Voll		6–7 ⁷	GIESEN (2009)
Seaborne (Gifhorn)	KKS	Säureaufschluss und MAP-Fällung	Voll	MAP	14,22 ⁵	BAYERLE (2009)
FIX-Phos		Kristallisation mit CSH	Voll	Ca-P	2,0 ^{1;6}	PINNEKAMP et al. (2011)
SESAL-Phos		Laugung mit Natronlauge	Labor	Ca-P	9 ¹	PINNEKAMP et al. (2011)
PASCH	KSA	HCl-Aufschluss + Fällung	Halbtech.	Ca-P	4,4 ^{1; 8}	MONTAG (2008)
BAM/AshDec		Thermochemisch unter Zugabe von MgCl ₂	Voll	Mg-P	1,5–2,8 ⁹	ADAM et al. (2009)
Ulophos®	TMA	Thermochemisch unter Zugabe von Additiven	Voll	Ca-P	k.A.	–
Mephrec	KS, KSA, TMA	Schmelzvergasung bei ca. 2000°C	Voll	P-haltige Schlacke	k.A.	SCHEIDIG et al. (2010)
Marokkanisches Rohphosphat (Stand: Februar 2014) ¹⁰					0,51–0,55	
P-Düngemittel (Wirtschaftsjahr 2012/2013) ¹¹					2,0	

Kratz et al. 2014

Wie kann die Pflanzenverfügbarkeit beurteilt werden?

Tab. 9. Löslichkeit von P-Recyclingprodukten in verschiedenen Extraktionsmitteln nach DüMV bzw. EU-VO 2003/2003, nach verschiedenen Autoren

(W = Wasser, NAC = Neutrales Ammoniumcitrat, AAC = Alkalisches Ammoniumcitrat, ZS = Zitronensäure, AS = Ameisensäure; k.A. = keine Angabe)

Löslichkeit (% von P _{Mineralsäure}) in:	Produktname	W	NAC	AAC	ZS	AS	Referenz
aus Abwasser/chemisch behandelt							
Ca-Phosphat	P-RoC	0,05–0,16	k.A.	56–66	83–100	99–100	PINNEKAMP et al. (2011)
	P-RoC	4,1			49		CABEZA et al. (2011)
aus Klärschlamm/chemisch behandelt							
Ca-Phosphat	FIX-Phos	2,2	k.A.	39	97	96	PINNEKAMP et al. (2011)
	SESAL	2,4	k.A.	29	84	99	PINNEKAMP et al. (2011)
Mg-Phosphat	Seaborne	0,93	k.A.	91	74	91	PINNEKAMP et al. (2011)
MAP	MAP Seaborne	1,1			51		CABEZA et al. (2011)
	MAP Gifhorn	0,45	k.A.	100	85	77	PINNEKAMP et al. (2011)
	MAP Gifhorn	0,80			47		CABEZA et al. (2011)
	MAP Gifhorn (feucht)	0,40	88	80	84	57	KRATZ et al. (2010)
	MAP Stuttgart	1,2	k.A.	67	80	93	PINNEKAMP et al. (2011)
	MAP Stuttgart	1,9			44		CABEZA et al. (2011)
	MAP Berlin	0,73	92	6,3	100	97	KRATZ et al. (2010)

Kratz et al. 2014

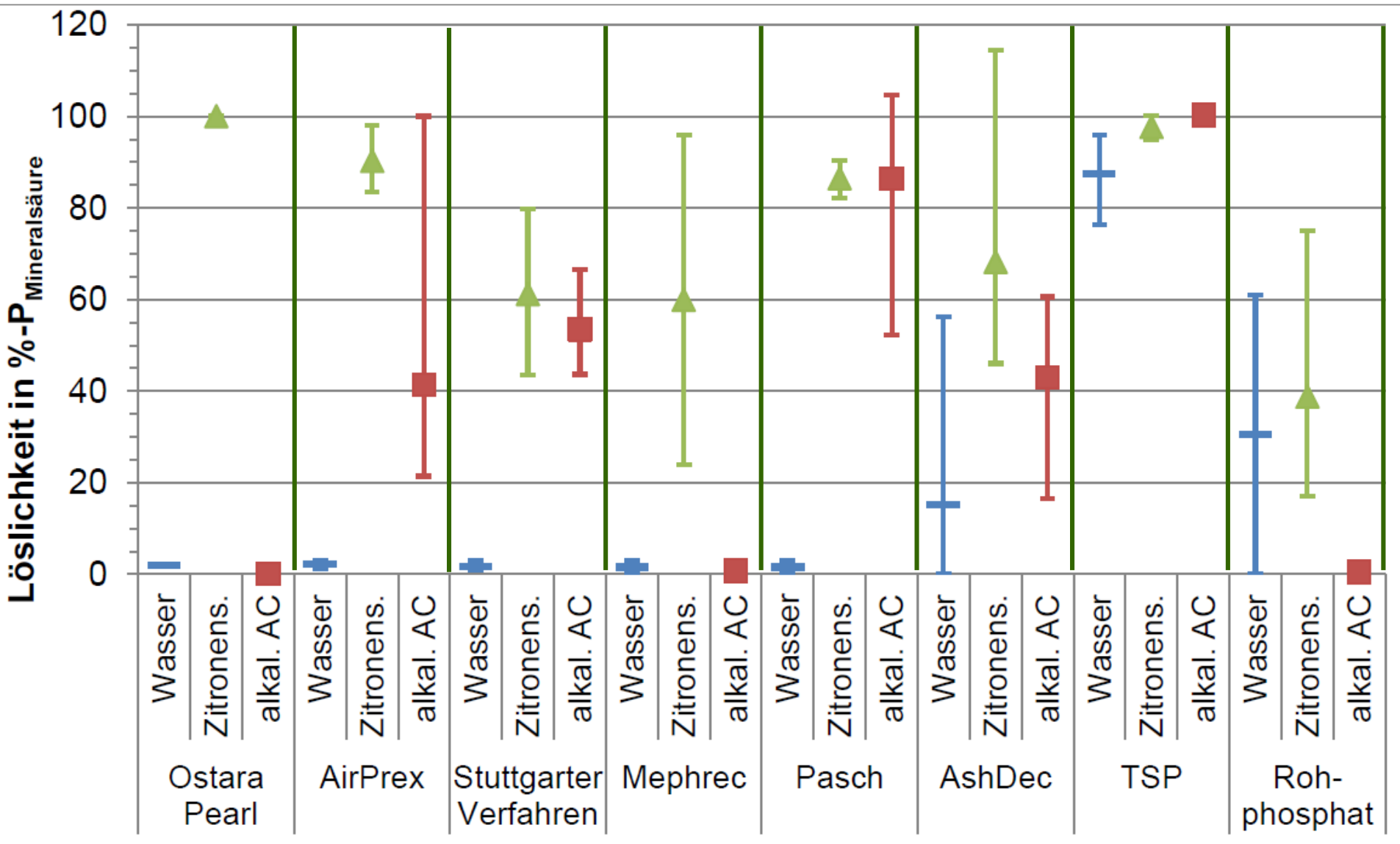
Wie kann die Pflanzenverfügbarkeit beurteilt werden?

Tab. 9. Löslichkeit von P-Recyclingprodukten in verschiedenen Extraktionsmitteln nach DüMV bzw. EU-VO 2003/2003, nach verschiedenen Autoren

(W = Wasser, NAC = Neutrales Ammoniumcitrat, AAC = Alkalisches Ammoniumcitrat, ZS = Zitronensäure, AS = Ameisensäure; k.A. = keine Angabe)

Löslichkeit (% von P _{Mineralsäure}) in:	Produktname	W	NAC	AAC	ZS	AS	Referenz
aus Klärschlammasche (KSA)/thermisch behandelt							
KSA unbehandelt		0,03	40	26	42	28	SCHICK (2010)
KS verglüht	Sinter-P	0,3			35		CABEZA et al. (2011)
KS Schlacke	Kupolofenschlacke	k.A.			k.A.		CABEZA et al. (2011)
Ca-Phosphat	PASCH	0,02–2,3	k.A.	52–100	89–95	85–100	PINNEKAMP et al. (2011)
	AshDec	6,2	k.A.	41	46	42	PINNEKAMP et al. (2011)
	AshDec	0,04	13	0,39	90	82	SCHICK (2010)
	AshDec mit H ₂ SO ₄	34	37	40	100	78	SCHICK (2010)
Mg-Phosphat	BAM	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	PINNEKAMP et al. (2011)
	BAM	6,4			31		CABEZA et al. (2011)
	BAM	0,07	28	7,1	92	84	SCHICK (2010)
	BAM	0,13	21	4,8	65	75	KRATZ et al. (2010)
Al-Phosphat	Al-P	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	PINNEKAMP et al. (2011)

Kratz et al. 2014



ISA- RWTH Aachen 2016

Chemische Bewertung der Recyclingphosphate

- Sehr unterschiedliche Löslichkeiten der verschiedenen Produkte
- Chemisch sehr unterschiedliche (z.T. auch nur schlecht kristallographisch beschriebene) Produkte und Substanzgemische

→ Pflanzenversuche, wie korrelieren sie mit chemischen Extraktionsverfahren?

PFLANZENVERFÜGBARKEIT

Recycling-Phosphate im Pflanzenversuch

Lössleimboden (pH: 5,4 (CaCl₂), CAL-P: 3,3 mg/100 g Boden), nach Abb. 5.30 (2. Versuchsreihe) von Waida und Weinfurtner, 2011)

Variante	P-Aufnahme	Dünger-P-Aufnahme	
	mg P/Gefäß	mg P/Gefäß	relativ (%)
Ohne P	217	0	---
TSP	259	42	100
RP	217	0	0
Ash-09	234	17	40

Römer 2013

Phosphor-Aufnahme von Mais auf einem Sandboden (3. Versuchsreihe) mit einem Produkt der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM); nach Abb. 5.31 von Waida und Weinfurter, 2011.

Variante	1. Anbau		
	P-Aufnahme mg P/Gefäß	Dünger-P-Aufnahme mg P/Gefäß	relativ (%)
Ohne P	129	0	---
TSP	200	71	100
RP	129	0	0
BAM	161	32	45

Römer 2013

P-Aufnahme von Mais (1. Und 2. Frucht) auf einem Lösslehm Boden (pH: 5,4 (CaCl₂), CAL-P: 3,3 mg/100 g Boden) nach Abb. 5.32 von Waida und Weinfurtner, 2011.

Variante	1. Anbau			Dünger-P-Aufnahme	
	----- P-Aufnahme -----			mg P/Gefäß	relativ (%)
	1. Frucht	2. Frucht	Summe		
Ohne P	143	183	326	0	---
TSP	194	200	394	68	100
RP	133	202	335	9	13
BAM ¹	172	187	359	33	49

¹ Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Römer 2013

Gefäßversuch: Phosphor-Aufnahme von Mais (Sorte "Atletico") in 70 oder 80 Tagen (2007, 2008) auf den drei verwendeten Böden: Düshorn, Gieboldehausen, Sattenhausen.

: Bodenkenndaten

Ort	Ton	Schluff	Sand	Org. Substanz	pH	CAL-P
			%		(CaCl ₂)	mg/100 g
Düshorn	2	5	93	5,3	4,4	2,4
Gieboldehausen	25	70	5	2,8	6,8	2,0
Sattenhausen	11	87	2	1,7	5,6	1,9

Römer 2013

Phosphor-Aufnahme nach Phosphor-Düngung: Triplesuperphosphat (TSP) im Vergleich mit einer Asche, die mittels Chloriden an Schwermetallen abgereichert war (Ash-Dec); P-Gabe: 360 mg P/6kg Boden in Mitscherlich-Gefäßen (nach Cabeza, 2010).

Variante	Düshorn			Gieboldehausen			Sattenhausen		
	2007	2008	Summe	2007	2008	Summe	2007	2008	Summe
Relativwerte (%) der Dünger-P-Aufnahme									
TSP	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Ash-Dec ²	14	29	17	52	39	46	32	71	36

¹ Ash-Dec-Umwelt AG, Wien

² Dünger-P-Aufnahme = P-Aufnahme der gedüngten Variante minus P-Aufnahme der Kontrolle (Gefäß ohne P-Düngung)

Römer 2013

Wie kann die Pflanzenverfügbarkeit beurteilt werden?

Korrelationen (Pearson) zwischen P-Löslichkeiten (% von P_{KW}) und Düngeneffekt (Trockenmasseertrag, P-Aufnahme und P_{CAL} -Gehalte im Boden nach der Ernte) thermochemisch behandelter Klärschlammaschen (SCHICK, 2010)

Extrakt	Trockenmasseertrag	P-Aufnahme	P_{CAL}
	Korrelationskoeffizient (r)	Korrelationskoeffizient (r)	Korrelationskoeffizient (r)
Wasser	0,645	0,443	0,469
Alkalisches Ammoniumcitrat	0,794*	0,631	0,662
Wasser + neutrales Ammoniumcitrat	0,885**	0,817*	0,930**
Neutrales Ammoniumcitrat	0,801*	0,869**	0,944**
Zitronensäure, 2% (w/v)	0,952**	0,585	0,696
Ameisensäure, 2% (w/v)	0,791*	0,409	0,545

* = $p < 0,05$

** = $p < 0,005$

Kratz et al. 2014

Wie kann die Pflanzenverfügbarkeit beurteilt werden?

Pearson Korrelationskoeffizienten (r) für die Beziehung zwischen P-Löslichkeit in verschiedenen chemischen Extraktionsmitteln und P-Aufnahme im Neubauerversuch (aus KRATZ et al., 2010)

	Sprosse 1. Schnitt	Sprosse 2. Schnitt	Sprosse 3. Schnitt	Wurzeln	Sprosse 1.-3. Schnitt + Wurzeln
n	84	81	76	84	76
MinS-P (%)	-0,550**	0,303**	0,222	-0,365**	-0,150
AS (%MinS)	0,414**	0,241*	0,469**	0,249*	0,395**
ZS (%MinS)	0,590**	0,277*	0,488**	0,530**	0,722**
NAC _{EU} (%MinS)	0,479**	0,271*	0,480**	0,540**	0,625**
W + NAC _{FN} (%MinS)	0,588**	0,086	0,283*	0,518**	0,550**
AAC (%MinS)	0,611**	-0,170	-0,060	0,516**	0,385**
W (%MinS)	0,865**	-0,323**	-0,093	0,461**	0,387**

Signifikanzen: ** = $p < 0,01$, * = $p < 0,05$

MinS = Mineralsäure, AS = Ameisensäure, ZS = Zitronensäure, NAC = Neutrales Ammoniumcitrat (EU = EU-Methode, FN = Methode nach Fresenius-Neubauer), AAC = Alkalisches Ammoniumcitrat, W = Wasser

Kratz et al. 2014

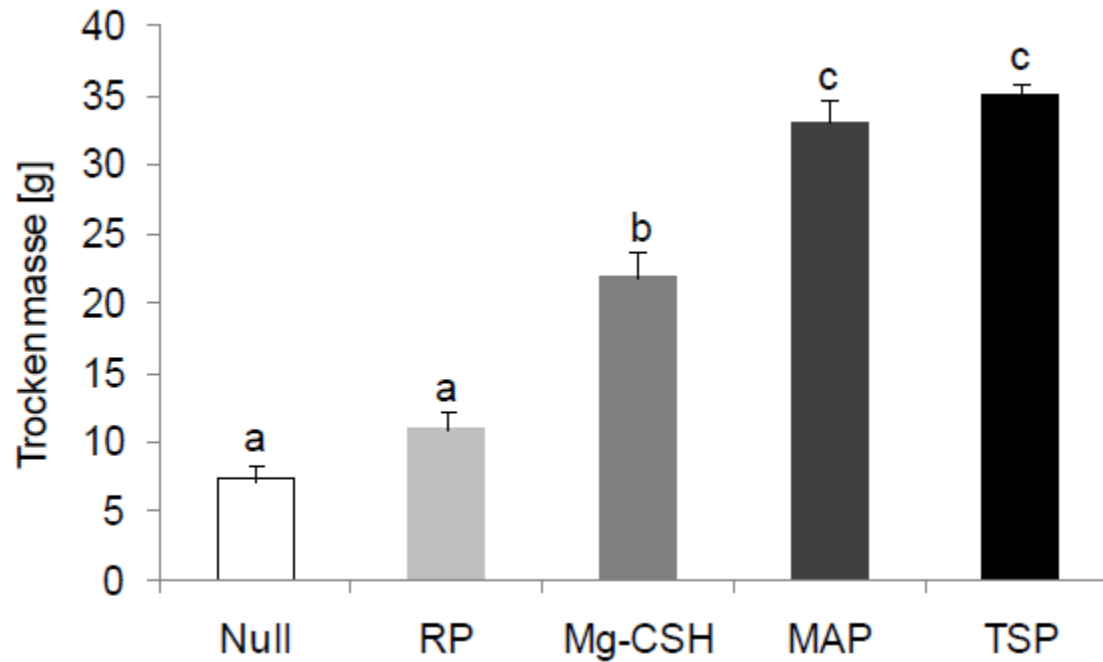
Mittlere Netto-P-Aufnahmen und Ausnutzungsgrade (AG, in Prozent der P-Gabe) durch den gesamten Trockenmasseertrag (Sprosse und Wurzeln) für die verschiedenen P-Düngevarianten (Var.) im Neubauerversuch von KRATZ et al. (2010)

P Stufe 20			P Stufe 40			P Stufe 60		
Var.	P Aufnahme (mg)	AG (%)	Var.	P Aufnahme (mg)	AG (%)	Var.	P Aufnahme (mg)	AG (%)
1	7,9 a	40	1	8,0 a	20	1	8,3 a	14
3	8,1 a	40	3	9,4 ab	23	3	9,1 ab	15
2	9,4 a	47	6	11,5 ab	29	6	10,9 abc	18
6	9,5 ab	47	4	11,8 ab	30	2	12,5 abc	21
5	10,0 ab	50	2	12,1 b	30	4	13,9 bc	23
4	10,3 ab	51	5	12,7 b	32	5	15,1 c	25
11	13,0 bc	65	9	17,8 c	44	11	24,0 d	40
9	15,7 cd	78	8	18,4 c	46	9	24,7 d	41
8	16,0 cd	80	11	21,5 cd	54	8	25,5 d	42
10	18,3 d	92	10	24,2 d	61	10	29,3 d	49

Verschiedene Buchstaben weisen auf signifikante Unterschiede zwischen den Varianten hin (Tukey, $p < 0,05$)

1 = orgNP_{BM}, 2 = OrgNP_{MBM}, 3 = MBMA, 4 = OrgNP_{SS} (Gifhorn), 5 = MAP Berlin, 6 = P-SSA_{TC}, 8 = laborreines MCP, 9 = SSP, 10 = DAP, 11 = tg RP

P-Aufnahme von Weidelgras auf einem sauren Versuchsboden



Kai Leers BSc Thesis 2015

P-Aufnahme von Weidelgras auf einem sauren Versuchsboden

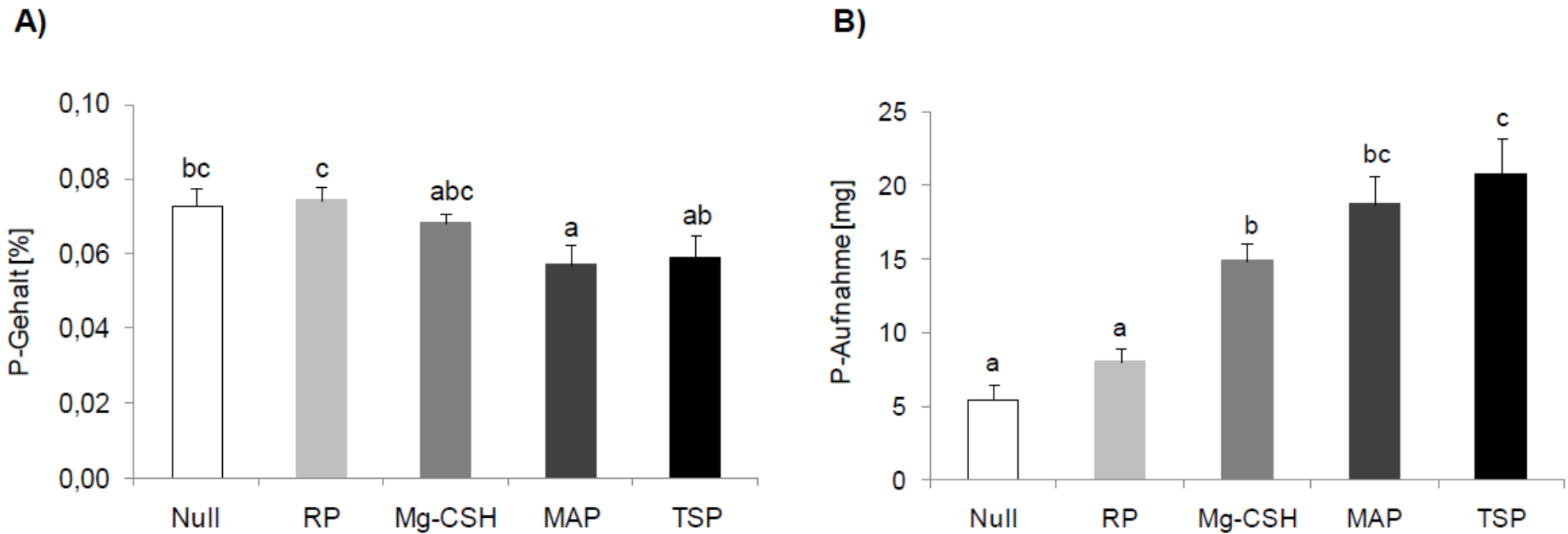
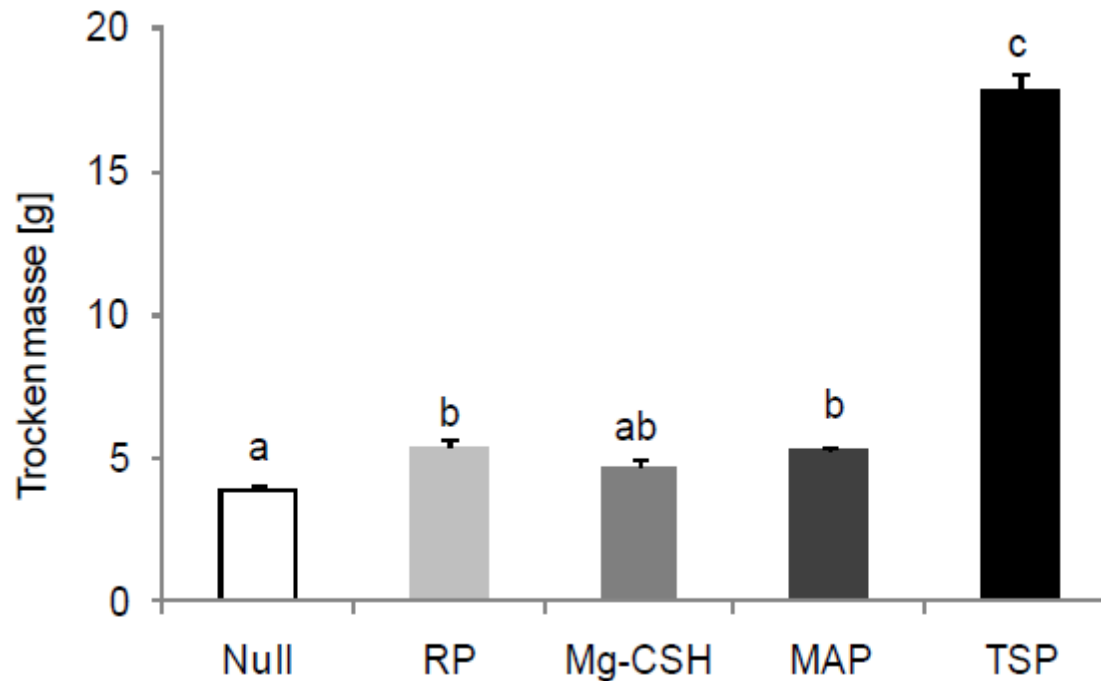


Abbildung 3: A) P-Gehalt [%] und B) P-Aufnahme [mg] von dt. Weidelgras nach 64 Tagen mit P-Düngern aus MAP und Mg-CSH im Vergleich mit den Kontrollgruppen Null, RP und TSP (MW(n=5)+SEM). Unterschiedliche Buchstaben bedeuten signifikante Unterschiede (Post-hoc-Test; Duncan-Test; $\alpha=0,05$).

Kai Leers BSc Thesis 2015

Einfluss der Pflanzenart: Luzerne vs. Weidelgras



TM – Ertrag von Luzerne auf einem sauren Boden (sL)

BSc Thesis Kai Leers 2015

Einfluss der Pflanzenart: Luzerne vs. Weidelgras

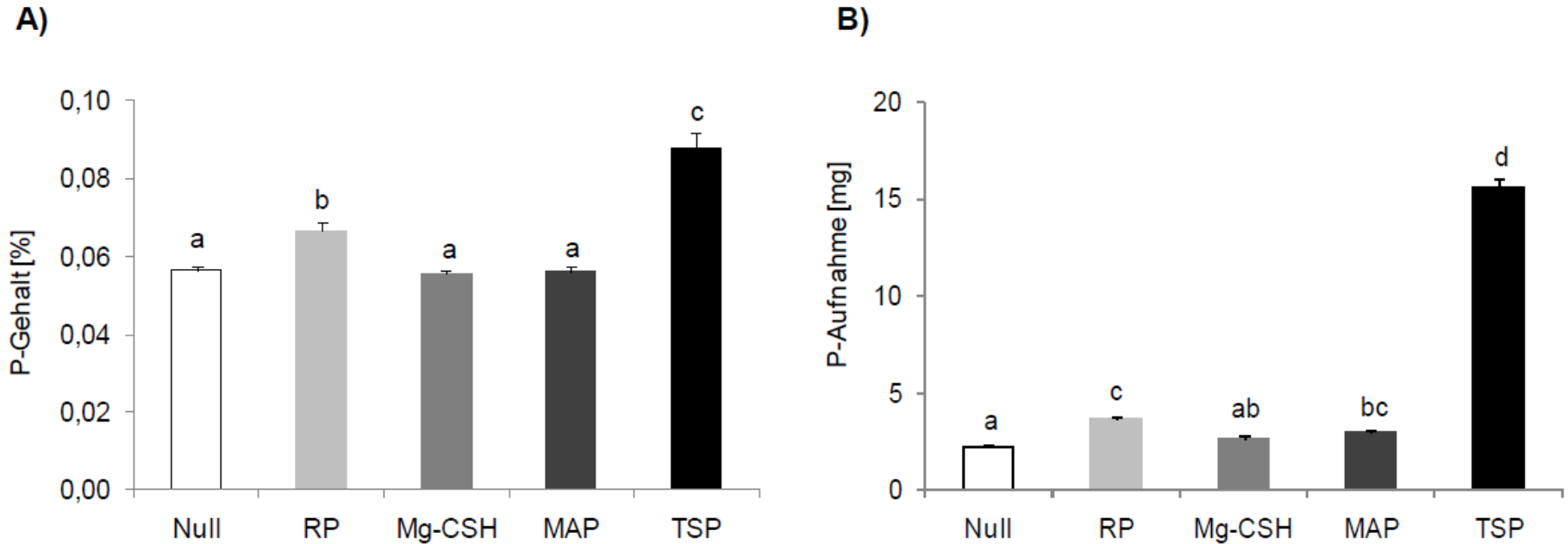


Abbildung 8: A) P-Gehalt [%] und B) P-Aufnahme [mg] von Luzerne nach 74 Tagen mit P-Düngern aus MAP und Mg-CSH im Vergleich mit den Kontrollgruppen Null, RP und TSP (MW(n=5)+SEM). Unterschiedliche Buchstaben bedeuten signifikante Unterschiede (Post-hoc-Test; Duncan-Test; $\alpha=0,05$).

Kai Leers BSc Thesis 2015

Was macht dann die Pflanzenverfügbarkeit aus?

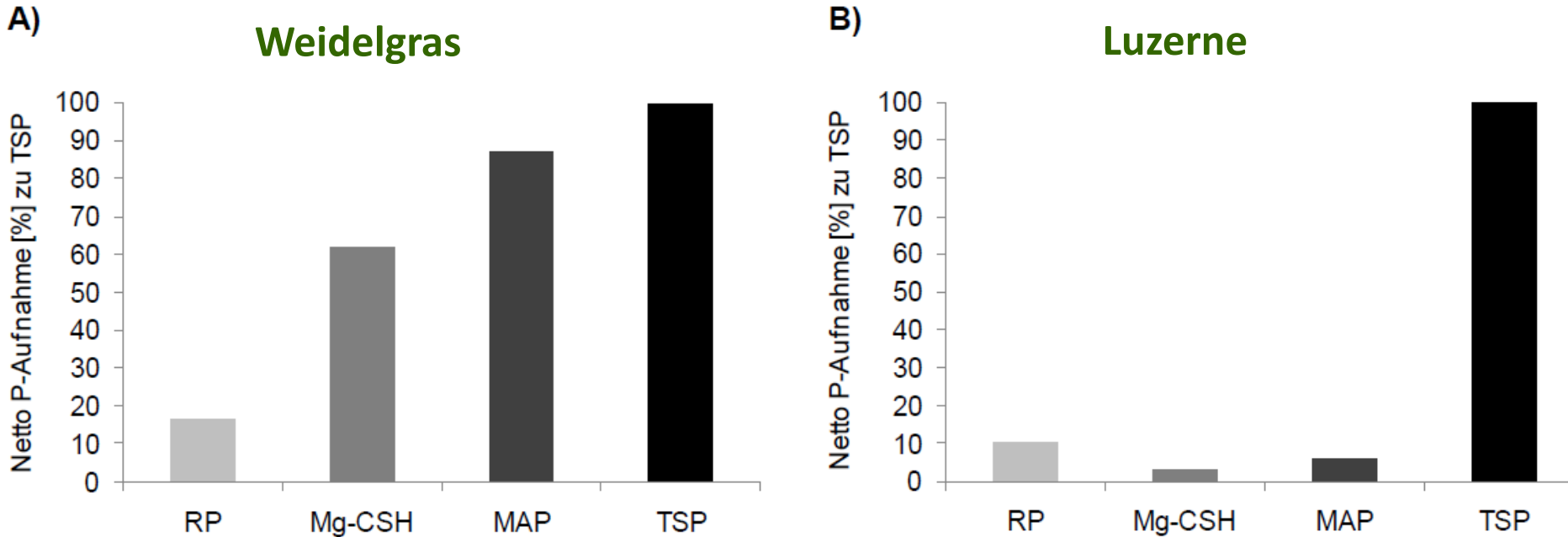
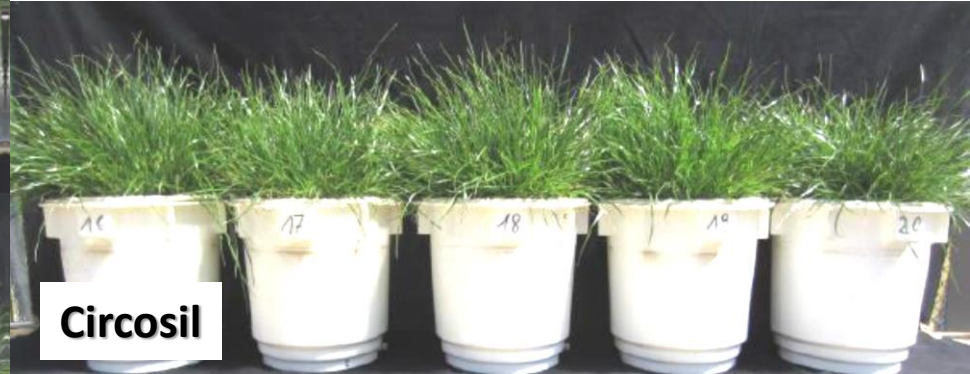
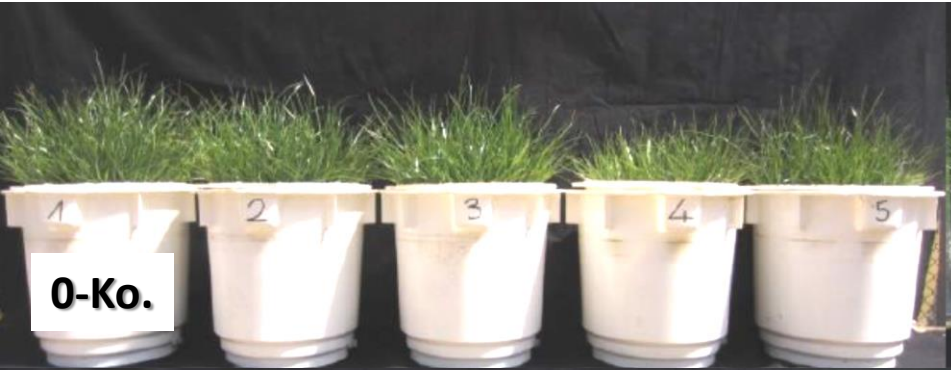
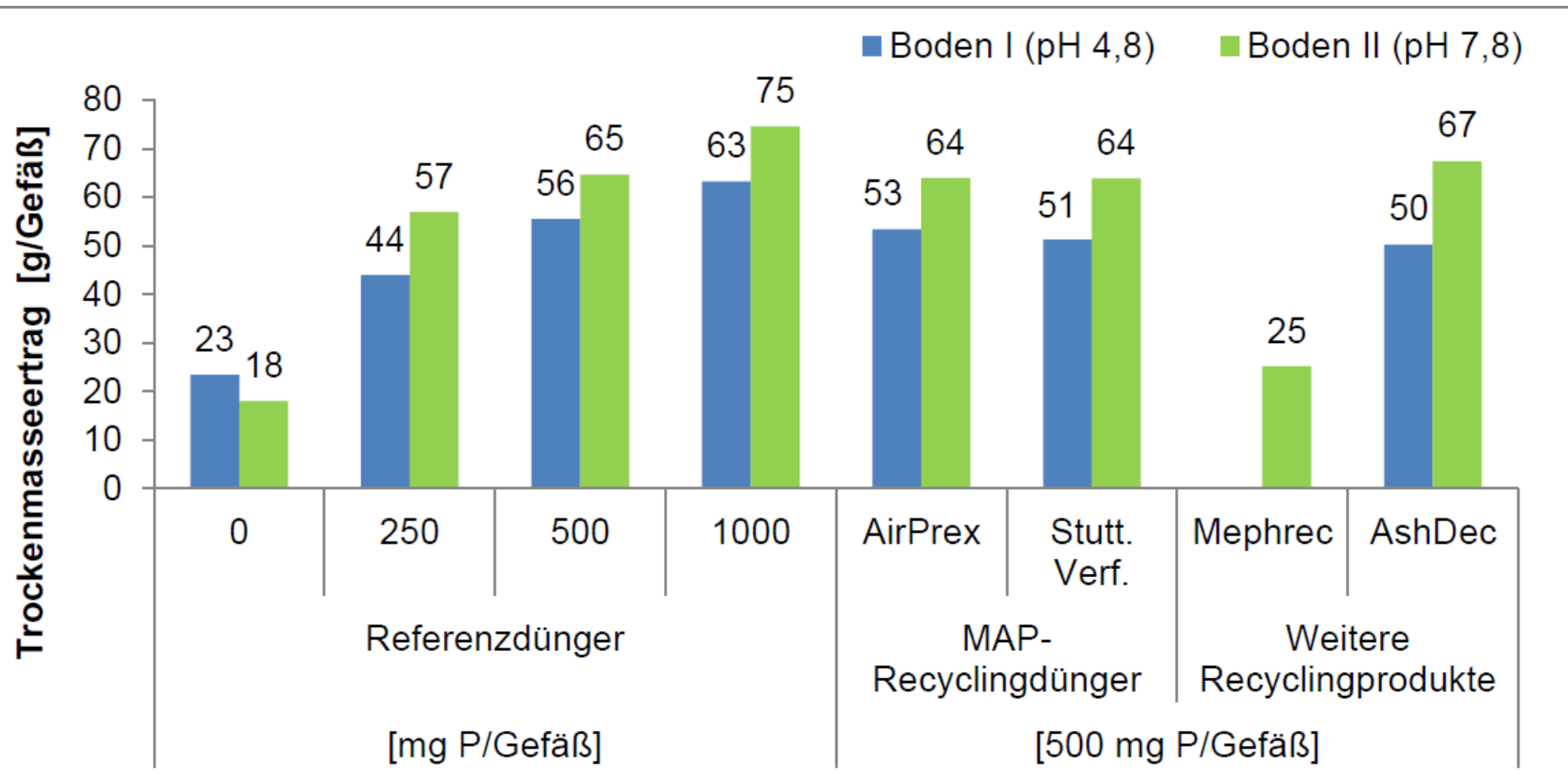


Abbildung 12: Netto-P-Aufnahme von A) Weidelgras und B) Luzerne mit P-Düngern aus MAP, Mg-CSH und RP, in Relation zur Netto-P-Aufnahme der TSP-Variante (= 100 %) (MW (n=5)).

Kai Leers BSc Thesis 2015

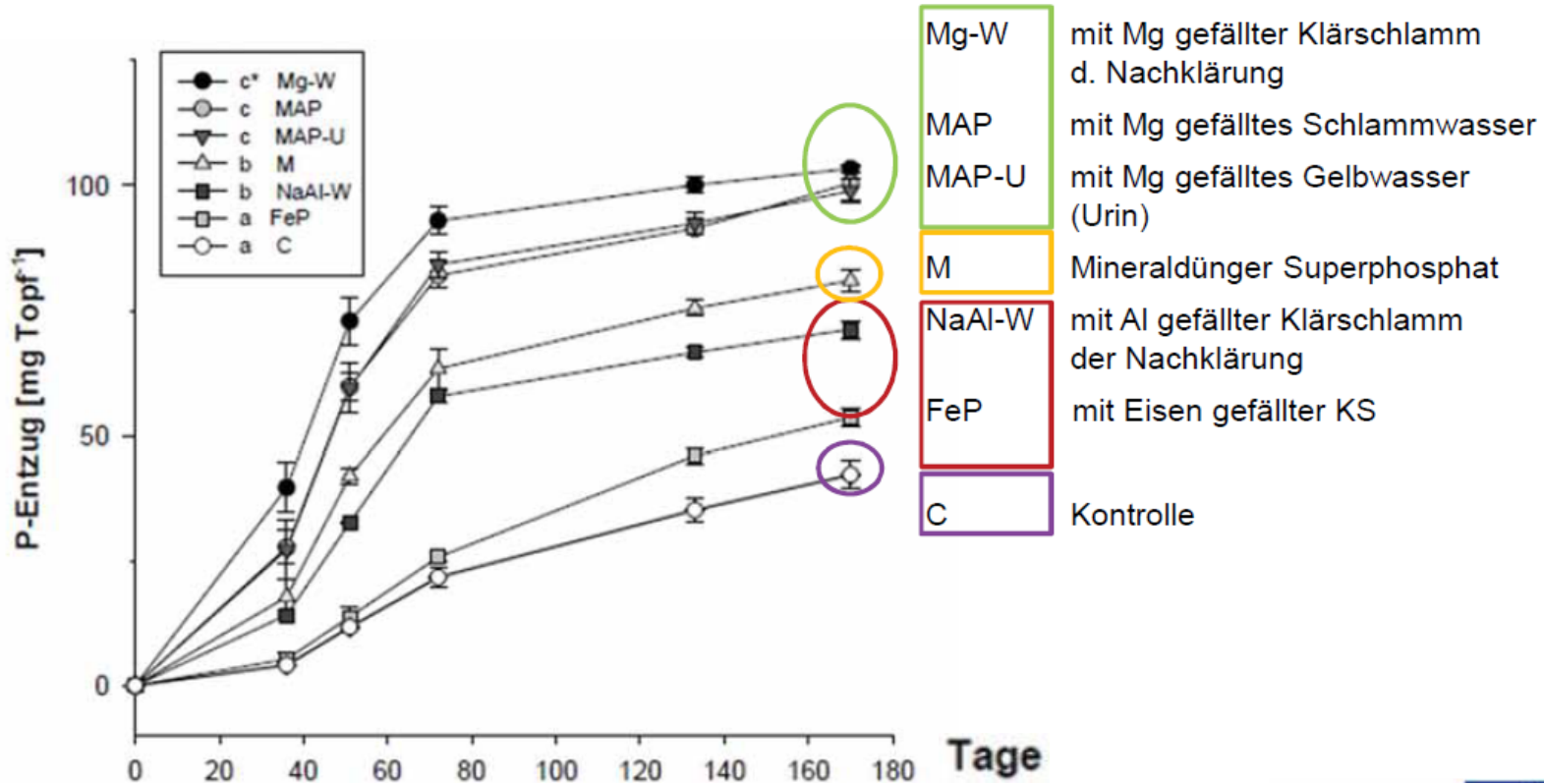
Pflanzenverfügbarkeit von Recyclingphosphaten?



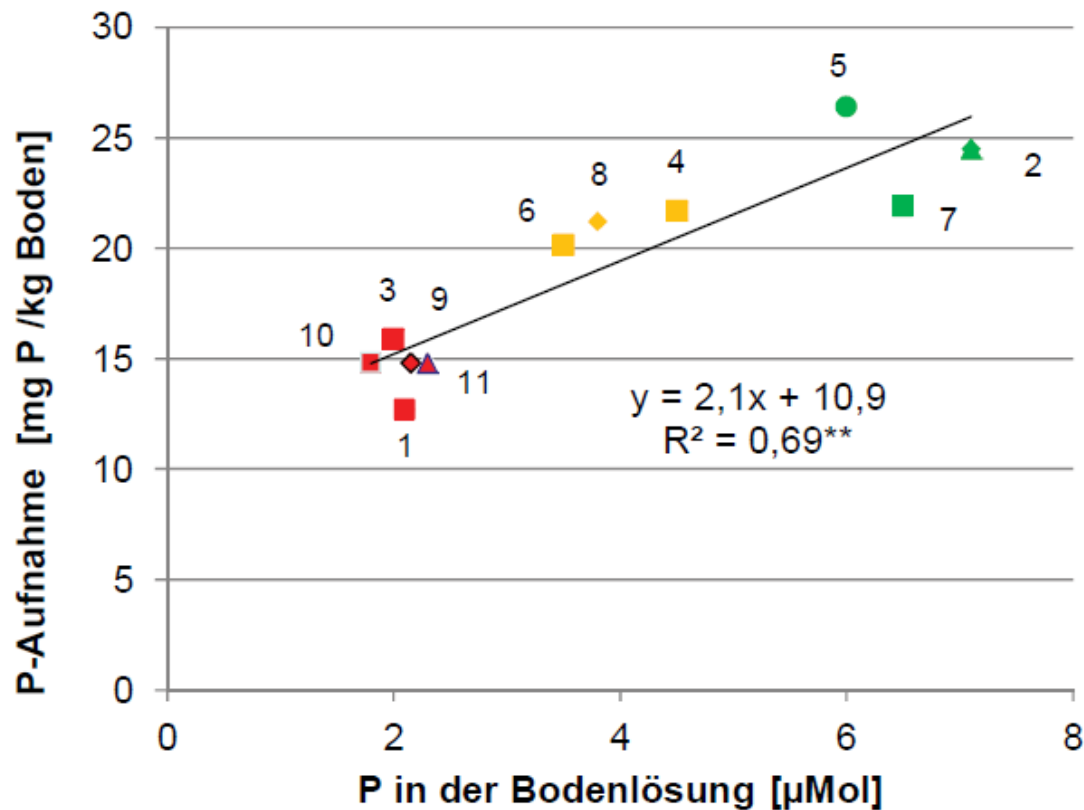


Mittelwerte der Trockenmasseerträge der Rezyklate für Mais (LFU, 2015)

P-Aufnahme im Gefäßversuch mit Weidelgras



Simons, 2008



- 1 P-0
- 2 Tripelphosphat
- 3 Rohphosphat
- 4 Ca-P
- 5 MAP-Seaborn
- 6 MAP-Gifhorn
- 7 MAP-Stuttgart
- 8 Sinter-P
- 9 KS-Asche
- 10 Mephrec
- 11 Tiermehl Asche

Korrelation zwischen der Phosphor-Aufnahme der Pflanzen und Phosphor-Konzentrationen in der Bodenlösung

nach Cabeza Pérez, 2010

ZUSAMMENFASSUNG

Zusammenfassung der bisherigen Untersuchungen

Effizienz der P-Aufnahme in Gefäß- und Feldversuchen im Vergleich zu TSP-Mineraldünger (als Referenz 100%)

Nach Produktart:

- MAP hoch bis sehr hoch
- Mg-Phosphate mittel bis hoch
- Ca-Phosphate gering bis hoch
- Fe-Al-Phosphate gering

Nach Herstellungsverfahren:

Fällungs-/Kristallisationsprodukte besser als Aschen

Römer 2006 & 2013; Schick 2010; Cabeza-Perez 2010;
Waida 2011; Simons 2008; Heinitz 2013; Severin 2013

Schlussfolgerungen

- Eine große Variabilität an verschiedenen Produkten unterschiedlicher Zusammensetzung, künftig vermutlich noch mehr durch weitere Variation der Aufbereitungsverfahren
- Chemisch sehr unterschiedliche Formen unterschiedlicher Kristallinität
- Phosphor-Düngewirkung der Recyclingprodukte*:
TSP = MAP > Mg-P = Sinter-P > Ca-P, (Kupol-Schlacke) > Klärschlammmaschen (KSA) > Tiermehlasche, Eisen-Phosphate (Fe-P)
- Chemische Bewertungsverfahren derzeit überwiegend für Ca-Phosphate, während in KS Aschen derzeit mehr Fe-Phosphate (auch z.T. Al-Phosphate) vorhanden sind
- Zudem: Variation in der Qualität der Ausgangsprodukte:
je nach Kläranlage, Jahreszeit

→ **Wie dann die (neuen) Produkte bewerten?**

* Römer 2013

→ *Wie dann die (neuen) Produkte bewerten?*

- Feldversuche: hohe Standortvariabilität, hohe Variabilität zwischen Jahren, Kulturen und Sorten!
- Gefäßversuche: i.d.R. maximale Verfügbarkeit, abhängig von Versuchsdauer → langfristige Mobilisierung?

Aber: Standardisierbarkeit? → Ergebnisse abhängig von den jeweils verwendeten Böden; P-Mangelböden sind zunehmend schwieriger verfügbar, wie auf Dauer Vergleichbarkeit sicherstellen?

- Sehr unterschiedliche Rhizosphäreneigenschaften verschiedener Arten: *Poales* vs. Nicht-Gräser

Vorschlag:

neue Produkte in standardisierbaren Gefäßversuchen testen:
bodengleiche standardisierbare mineralische Substrate

m./o. MO Inokulation

zwei kontrastierenden Arten (Weidelgras und Luzerne/Rotklee)

