



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Departement für
Wirtschaft, Bildung und Forschung WBF

Bundesamt für Landwirtschaft BLW
Fachbereich Agrarumweltsysteme und Nährstoffe

Michael Zimmermann 17. Januar 2018

Herleitung von Grenzwerten für die neue Dünger­kategorie «Mineralische Recyclingdünger»

1. Herleitungsansatz von Grenzwerten

Um die Grundlagen zur Bestimmung von Grenzwerten für eine neue Düngerkategorie „mineralische Recyclingdünger“ (MinRec) zu erarbeiten, wurde von Agroscope Reckenholz eine Studie bezüglich der Entwicklung von agronomischen und ökologischen Anforderungen an die Mindestqualität des Düngers erstellt (Weggler et al., 2017). Die Minimalanforderungen an mineralische Recyclingdünger aus der kommunalen Abwasserwirtschaft bezüglich anorganischer Belastungen wurden in der Agroscope Studie unter zwei verschiedenen Aspekten betrachtet:

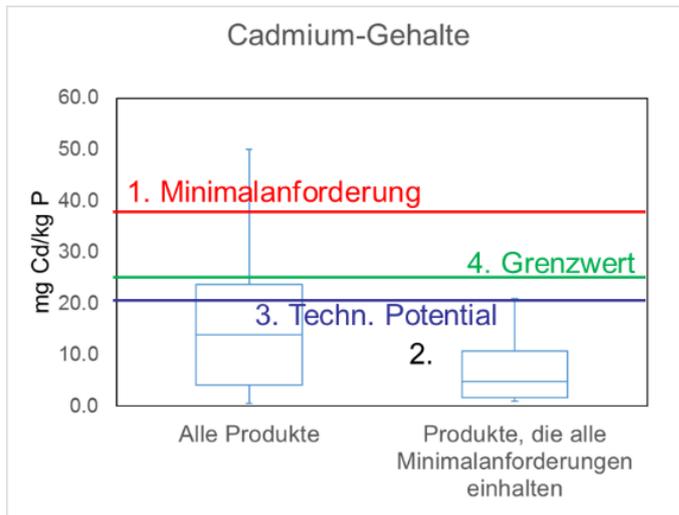
- 1) Im ersten Ansatz wurde berechnet, wie hoch der Schadstoffgehalt in mineralischen Recyclingdüngern sein kann, ohne dass sich im Boden eine Gehaltsveränderung ergibt (Bilanzansatz). Dabei wurden als Eintragsgrössen atmosphärische Deposition und durchschnittliche Belastungen durch mineralische Stickstoff- und Kali-Dünger, und als Austragsgrössen Ernteentzüge und Sickerwasserverluste berücksichtigt.
- 2) Der zweite Ansatz beruht auf einer in Kauf genommenen langsamen Anreicherung von Schadstoffen in Böden basierend auf bekannten Schadstoffgehalten der Nationalen Boden-Langzeitbeobachtung (NABO). Dabei wurden Anreicherungszeiten für verschiedene Szenarien aktueller Bodenbelastungen berücksichtigt und Akkumulationszeiten bis zur potentiellen Erreichung der Richtwerte laut Verordnung über Belastungen des Bodens (VBBo; SR 814.12) berechnet (Akkumulationsansatz). Dieser zweite Ansatz kam nur zum Tragen, wenn der Bilanzansatz durch eine bereits negative Bilanz wegen zu hohen Einträgen über die Luft oder technische Einschränkungen nicht realisierbar war. Zudem wurde beim Akkumulationsansatz eine Mindestdauer von 500 Jahren bis zum Erreichen der VBBo-Richtwerte für die 90% Perzentile der vorhandenen Bodenbelastungen als Kriterium genommen. 500 Jahre erachten wir als genügend langen Zeitraum, in welchem sich die meisten Aspekte unserer Gesellschaft grundlegend verändern werden.

Ausgehend von den so bestimmten Minimalanforderungen wurden die Grenzwerte gemäss ALARA-Prinzip («as low as reasonably achievable») danach so weit gesenkt, dass sie technisch noch erreichbar sind. Aus allen bekannten Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor (P) aus der Abwasserwirtschaft wurden diejenigen bestimmt, welche die Minimalanforderungen für alle betrachteten anorganischen Schadstoffe erfüllen. Aus dieser Gruppe von Produkten wurde dann das technische Potential zur weiteren Senkung der Grenzwerte unter die Minimalanforderungen bestimmt. Dabei wurde jeweils die höchste gemessene Konzentration als technisch machbar eingestuft. Die Produkte wurden in die vier Rückgewinnungskategorien

- Kristallisation von P-Salzen,
- Säurefällung aus Klärschlamm direkt,
- Säurefällung aus Klärschlammmasche und
- thermochemische Prozesse (Pyrolyse, Verbrennung mit Additiven und metallurgische Verfahren)

unterteilt. Aus allen vier Kategorien gibt es bereits heute mindestens je ein Verfahren, welches sämtliche Minimalanforderungen einhalten kann. Die Grenzwerte wurden dann unter Berücksichtigung der Schwankungen der Messwerte so festgelegt, dass diese maximal 20% über dem technisch einhaltbaren Wert und mindestens 10% unter den Minimalanforderungen liegen (Graphik 1).

MinRec Grenzwerte



Graphik 1: Boxplots bezüglich der Cadmiumbelastungen in untersuchten mineralischen Recyclingdüngern und Beispiel für die Herleitung des Grenzwertes nach ALARA-Prinzip für Cadmium: Als erstes wurde die Minimalanforderung nach Weggler et al. (2017) bestimmt (Bilanzansatz, 39 mg Cd/kg P), danach alle Produkte ausgefiltert, die nicht sämtliche Minimalanforderungen erfüllten. Als drittes wurde dann von diesen Produkten das technische Potential zur weiteren Senkung der Grenzwerte bestimmt (21 mg Cd/kg P), und in einem vierten Schritt der Grenzwert auf Grund der Schwankungen der Daten festgelegt (25 mg Cd/kg P).

Für die organischen Schadstoffe polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), polychlorierte Biphenyle (PCB) sowie Dioxine (PCDD) und Furane (PCDF) wurden zur Herleitung der Grenzwerte die VBBö-Richtwerte für Böden nach dem Prinzip „Gleiches zu Gleichem“ verwendet. Da für PCB kein VBBö-Richtwert besteht, wurde der Prüfwert um den Faktor 10 reduziert und von diesem ausgegangen. Dieser Wert von 20 µg/kg (Summe der 6 Indikator-PCBs) ist um einen Faktor 10 höher als der momentane Hintergrundwert von PCB in landwirtschaftlichen Böden. In einem zweiten Schritt wurden diese Grenzkonzentrationen in mg/kg Trockensubstanz in Grenzrelationen mg/kg P umgerechnet unter der Annahme einer mittleren P-Konzentration von 10 % P₂O₅ und einer Normdüngung von 34.3 kg P/ha.

2. Berechnung der Grenzwerte

2.1 Anorganische Schadstoffe

Auf Grund der oben beschriebenen Herleitung ergeben sich die folgenden Minimalanforderungen, technischen Potentiale zur Schadstoffminderung und festgelegten Grenzwerte bezüglich anorganischen Schadstoffen für mineralische Recyclingdünger (Tabelle 1):

Schadstoff	Ansatz Bestimmung Minimalanforderung	Minimalanforderung (mg/kg P)	Wert technisch einhaltbar (mg/kg P)	Grenzwert MinRec (mg/kg P)
Cadmium	Bilanz	39	21	25
Arsen	Bilanz	140	121	100
Quecksilber	Bilanz	12	8.7	2
Nickel	Bilanz	890	313	500
Zink	Bilanz	14001	8879	10000
Chrom	Akkumulation	1821	922	1000
Blei	Akkumulation	2842	416	500
Kupfer	Akkumulation	4931	2939	3000

Tabelle 1: Grenzwerte für mineralische Recyclingdünger mit sekundärem Phosphor. Für die betrachteten anorganischen Schadstoffe sind jeweils der Herleitungsansatz zur Bestimmung der Minimalanforderung, die berechnete Minimalanforderung als maximale Belastung mit dem jeweiligen Schadstoff, der laut Stand der Technik 2017 einhaltbare Belastungswert, sowie der nach ALARA festgelegte Grenzwert in Relation zum Phosphorgehalt aufgezeigt. Die Werte zu den Minimalanforderungen und den technisch einhaltbaren Werten wurden aus Weggler et al. (2017) entnommen.

Der Grenzwert für **Cadmium** kann bei 25 mg/kg P festgelegt werden und ist somit um 50% tiefer als derjenige für konventionelle mineralische Dünger. Die zur Verfügung stehenden Daten zeigen, dass dieser Grenzwerte von den meisten Verfahren bereits eingehalten wird, was ein Qualitätsmerkmal für mineralischen Recyclingdüngern darstellt.

Für **Arsen** wurde der Grenzwert tiefer gelegt als man vom technisch einhaltbaren Wert herleiten würde. Grund dafür ist ein einzelner hoher Arsen-Gehalt in einem Produkt, der das technische Potential auf 125 mg As/kg P angehoben hat. Alle anderen Produkte, die die Minimalanforderungen

MinRec Grenzwerte

einhalten, liegen jedoch deutlich unter diesem Wert, und es scheint daher vernünftig und machbar, den Grenzwert bei 100 mg As/kg P festzulegen.

Der technisch einhaltbare Wert für **Quecksilber** liegt mit 8.7 mg Hg/kg P um fast das fünffache höher als der zweithöchste Wert aller Produkte, die die Minimalanforderungen einhalten (1.9 mg Hg/kg P). Zudem wurde bei der Bestimmung der Minimalanforderungen die atmosphärischen Depositionen auf Grund fehlender Daten nicht berücksichtigt, was aber auf jeden Fall zu einer strengeren Minimalanforderung geführt hätte. Daher erscheint ein Grenzwert von 2 mg Hg/kg P als richtig und einhaltbar.

Nickel ist für alle Produkte aus der Verbrennung ein kritisches Element, da die Abreicherung durch hohe Temperaturen und Additive technisch schwer umsetzbar ist. Einzig metallurgische Verfahren mit sehr hohen Temperaturen erzielen tiefe Nickelkonzentrationen. Daher wurde der Grenzwert mit 500 mg Ni/kg P deutlich über dem technisch einhaltbaren Wert (+60%), jedoch immer noch 56% unter der Minimalanforderung festgelegt. Dies erlaubt die Weiterentwicklung von weiteren P-Rückgewinnungsverfahren aus thermischen Verfahren.

Die Konzentrationen von **Zink** sind im Klärschlamm relativ hoch, und der Grenzwert von 10'000 mg Zn/kg P liegt nur 13% über dem technisch einhaltbaren Wert. Verschiedene Studien haben gezeigt, dass durch eine angepasste Verbrennungstemperatur und die Zugabe von Additiven beim Verbrennungsprozess Zink abgereichert werden kann (Mattenberger et al., 2008; Adam et al., 2009; Vogel et al., 2012), weshalb wir den Grenzwert relativ niedrig ansetzen.

Für asche-basierte Produkte wäre der Bilanzansatz von **Chrom** technisch zu streng, sodass der Einsatz dieser Verfahren verunmöglicht werden würde. Aber gerade diese Produkte erzielen die höchsten P-Rückgewinnungsraten. Daher wurde der Akkumulationsansatz als Minimalanforderung gewählt und der Grenzwert von 1000 mg Cr/kg P relativ eng beim technisch einhaltbaren Wert von 922 mg Cr/kg P bestimmt. Bis zum Erreichen des VBBo-Richtwertes von bereits vorbelasteten Böden (90% Perzentile) würde es 920 Jahre dauern, wenn jährlich 34 kg P/ha mit mineralischen Recyclingdüngern, die die Grenzwerte voll ausschöpften, gedüngt werden würde. Von einer Serie Proben wurden auch Cr^{VI} Konzentrationen gemessen (Wegglar et al., 217). Diese waren jedoch allesamt weit unter einem als bedenklich betrachteten Niveau, weshalb auf eine Regulierung von Cr^{VI} verzichtet wurde.

Da der atmosphärische Eintrag von **Blei** auf Ackerböden bereits höher ist als durch Ernteentzug und Sickerwasser dem Boden entzogen wird, konnte der Bilanzansatz nicht gerechnet werden, und die Minimalanforderung wurde mittels Akkumulationsansatz bestimmt. Der Grenzwert wurde bei 500 mg Pb/kg P 20% über dem technisch einhaltbaren Wert bestimmt. Der VBBo-Richtwert für Blei würde dabei in erst über 5'000 Jahren erreicht werden.

Die Minimalanforderungen für **Kupfer** sind wie für Chrom durch technische Einschränkungen nicht mittels Bilanzmethode bestimmbar. Die Minimalanforderung von 4931 mg Cu/kg P bezieht sich dabei auf Median-Belastungen Schweizer Böden und nicht 90% Perzentile, da diese bereits über dem VBBo-Richtwert liegen. Der Grenzwert von 3000 mg Cu/kg P liegt daher sehr eng beim technisch einhaltbaren Weg, da hier ähnlich wie für Zink noch technisches Potential zur weiteren Abreicherung besteht. Mit diesem Grenzwert würde es über 1'000 Jahre dauern, bis die Median-Belastung von Schweizer Böden über dem Richtwert der VBBo zu liegen käme.

2.2 Organische Schadstoffe

Die Berechnung der zulässigen Belastungen für organische Schadstoffe ergab folgende Grenzwerte bezogen auf Phosphor (Wegglar et al., 2017):

Schadstoff	Grenzwert
Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	25 Gramm pro Tonne Phosphor (P) ¹
Polychlorierte Biphenyle (PCB)	0.5 Gramm pro Tonne Phosphor (P) ²
Dioxine (PCDD) und Furane (PCDF)	120 Nanogramm I-TEQ pro Kilogramm Phosphor (P) ³

¹ Summe der folgenden 16 PAK-Leitverbindungen der EPA (Priority pollutants list): Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthen, Pyren, Benzo(a)anthracen, Chrysen, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)-fluoranthen, Benzo(a)pyren, Indeno(1,2,3-c,d)pyren, Dibenz(a,h)anthracen und Benzo(g,h,i)perylen

² Summe der 7 Kongeneren gemäss IRMM (Institute for Reference Materials and Measurements), IUPAC-Nr. 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180

³ I-TEQ = Internationale Toxizitätsäquivalente

Tabelle 2: Grenzwerte für die organischen Schadstoffe polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), polychlorierte Biphenyle (PCB) sowie Dioxine (PCDD) und Furane (PCDF), wie sie in Wegglar et al. (2017) spezifisch für schweizerische Verhältnisse bestimmt wurden.

MinRec Grenzwerte

Die gemessenen Konzentrationen an PAK, PCB und PCDD/F waren in den untersuchten Produkten generell sehr gering. Die errechneten potentiellen Akkumulationszeiten bis zur Erreichung der VBBo-Richtwerte liegen zwischen 20'000 und 90'000 Jahren.

2.3 Vergleich von Grenzwerten verschiedener Düngerkategorien

Um die hier definierten Grenzwerte in Relation mit bestehenden Grenzwerten von Düngern zu setzen, haben wir den Frachtansatz, sprich die Festlegung der Grenzwerte an Hand des P-Gehaltes, auf das Trockengewicht zurückgerechnet. Grundlage dieser Berechnungen sind die Grenzwerte für organische Dünger, Recyclingdünger und Hofdünger laut ChemRRV. Dabei haben wir als Beispieldünger Kompost und Gärgut gewählt.

Der mittlere P-Gehalt von in der Landwirtschaft ausgebrachtem Kompost und Gärgut ist laut einer BAFU Studie (Kupper et al., 2007) 3.5 kg Phosphor pro Tonne Trockensubstanz, d.h. die bestehenden Grenzwerte wurden durch 0.0035 geteilt um sie auf kg/P zu beziehen. Dies stellt eine höchstens zugelassene Konzentration dar. Wo vorhanden wurden auch direkt Grenzwerte für konventionelle mineralische Dünger miteinbezogen. Auch die EU arbeitet zurzeit an einer neuen Düngerverordnungen und der Erstellung von einheitlichen Grenzwerten zur Regulierung von Düngern. Dünger können dabei aus verschiedenen zugelassenen Komponenten bestehen, die dann einer Produktkategorie zugeteilt werden. Mineralische Recyclingdünger, wie hier definiert, müssten dabei die Grenzwerte für mineralische Mehrnährstoffdünger einhalten («product function categorie 1C»). Diese Grenzwerte beziehen sich auf das Gewicht der Trockensubstanz. Daher haben wir diese auf P-Gehalte umgerechnet unter der Annahme, dass ein mineralischer Mehrnährstoffdünger im Schnitt 10% P enthält.

Der Vergleich der vorgeschlagenen Grenzwerte für mineralische Recyclingdünger mit den bestehenden Grenzwerten für organischen Recyclingdüngern und den vorgesehenen EU-Grenzwerten ist in Tabelle 3 dargestellt:

Schadstoff	Grenzwert MinRec mg/kg P	Zugelassene Konzentrationen org. Recyclingdünger ^{a)} mg/kg P	Umgerechnete Grenzwerte mineral fertiliser (PFC1 C) EU ^{b)} mg/kg P
Cadmium	25	286 (50)*	46
Arsen	100		600
Quecksilber	2	286	20
Nickel	500	8571	1200
Zink	10000	114285	Spurennährstoff
Chrom	1000	(2000)**	(20)***
Blei	500	34285	1500
Kupfer	3000	28751	Spurennährstoff

^{a)} Grenzwerte laut ChemRRV für Kompost und Gärgut, Annahme 3.5 kg P/t (Studie BAFU, 2007)

^{b)} aktueller Vorschlag EU, Umrechnung von Trockensubstanz auf P bei Annahme 10% P in Mineraldünger

* für min. Dünger, mg/kg P

** für min. Dünger, mg/kg TS

*** für Cr^{VI}

Tabelle 3: Vergleich von Grenzwerten verschiedener Düngerkategorien. Die Werte für organische Recyclingdünger sind kalkulierte theoretische Werte berechnet auf durchschnittlichen P-Gehalten von Kompost und Gärgut, und die Werte aus dem Verordnungsvorschlag der EU wurden auf Phosphorgehalte umgerechnet. Für mineralische Dünger gibt es in der Schweiz nur Grenzwerte für Cadmium, Chrom und Vanadium.

Relevanter für die Belastung von Böden als Grenzwerte sind jedoch effektive Schadstofffrachten durch Dünger. Dazu haben wir in Tabelle 4 Schadstofffrachten verschiedener Düngerkategorien dargestellt. Für mineralische Recyclingdünger wurden maximale sowie mittlere Frachten berechnet unter der Annahme einer P-Düngung von 34 kg/ha und Jahr.

Die mittleren Frachten wurden mittels der durchschnittlichen Belastungen aller mineralischen Recyclingdünger aus der Agroscope Studie bestimmt, die die Grenzwerte bereits jetzt einhalten. Für die mittlere Schadstofffracht von organischen Recyclingdüngern wurde eine Düngung von 8 Tonnen Kompost und Gärgut pro ha und Jahr und einer mittleren Schadstoffbelastung laut Kupper et al. (2007) berücksichtigt. Dies würde zu einer realistischen Phosphordüngung von 28 kg pro Hektare und Jahr führen würde. Die effektiven Schadstofffrachten von konventionellen Mineraldüngern wurden aus

MinRec Grenzwerte

der Marktstudie von Gisler & Schwab (2015) genommen. Dieser Vergleich der Düngerkategorien berücksichtigt jedoch nicht die humusaufbauende und -abbauende Wirkungen von organischen und mineralischen Düngern, respektive, welche einen nachhaltigen Effekt auf die Bodenfruchtbarkeit haben können.

Schadstoff	Max. Fracht MinRec ^{a)} g / ha Jahr	Mittlere Fracht MinRec ^{b)} g / ha Jahr	Mittlere Fracht org. Recyclingdünger ^{c)} g / ha Jahr	Mittlere Fracht Mineraldünger CH ^{d)} g / ha Jahr
Cadmium	0.9	0.2	1.4	2.1
Arsen	3.4	1.6		3.5
Quecksilber	0.07	0.03		
Nickel	17	4.5	114	7.9
Zink	340	126	1120	55
Chrom	34	6.9	59	19
Blei	17	4.7	368	2.2
Kupfer	102	36	480	6

^{a)} Belastung = Grenzwert; Anwendung 34 kg P/ha

^{b)} Belastung = Mittelwert aller Produkte, die Grenzwerte einhalten; Anwendung 34 kg P/ha

^{c)} Anwendung 8 t Kompost oder Gärgut / ha und Jahr (Studie BAFU, 2007)

^{d)} Agroscope (Marktstudie Gisler & Schwab, BLW, 2015)

Tabelle 4: Vergleich der Schadstofffrachten verschiedener Düngerkategorien. Gezeigt werden sowohl maximale Schadfrachten wie auch mittlere Schadfrachten für mineralische Recyclingdünger, berechnete Schadstofffrachten für organische Recyclingdünger (Kompost und Gärgut) sowie ausgebrachte Schadstofffrachten durch mineralische Dünger.

3. Agronomische Anforderungen

Zur Bestimmung der agronomischen Anforderungen wurden in der Agroscope Studie verschiedene Extraktionsmittel zur Pflanzenverfügbarkeit von Phosphor an mineralischen Recyclingdüngern getestet und mit Studien bezüglich der Phosphoraufnahmefähigkeit durch Pflanzen verglichen. Zusätzlich wurde ein Totalaufschluss von Phosphor mit drei verschiedenen Säuren durchgeführt. Generell werden mineralische Recyclingdünger in der Literatur als mittelfristig wirksame oder Langzeitdünger eingestuft, was wohl für die Mehrzahl der vorhandenen Produkte zutreffen wird. Die Löslichkeit in Wasser ist folglich zur Charakterisierung ihrer potenziellen Pflanzenverfügbarkeit ungeeignet. Die mittelfristige Verfügbarkeit scheint durch die Kombination der Extraktionsmittel neutrales Ammoniumcitrat (NAC) und 2%-Zitronensäure hinreichend gut eingestuft werden zu können.

Referenzen

Adam et al. (2009) Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery.

Waste Management (29), 1122-1128.

Gisler & Schwab (2015) Marktkampagne Dünger 2011/2012 Kennzeichnung und Schwermetallen.

Bundesamt für Landwirtschaft 44 S. ([Link hier](#))

Mattenberger et al. (2008) Sewage sludge ash to phosphorus fertiliser: Variables influencing heavy metal removal during thermochemical treatment. *Waste Management* (28), 2709-2722.

Kupper et al. (2007) Kompost und Gärgut in der Schweiz. *Umwelt-Wissen* Nr. 0743. Bundesamt für Umwelt, Bern. 124 S.

Vogel et al. (2013) Heavy Metal Removal from Sewage Sludge Ash by Thermochemical Treatment with Polyvinylchloride. *Environmental Science & Technology* (47), 563-567.

Weggler et al. (2017) Entwicklung agronomischer und ökologischer Anforderungen an die Mindestqualität von Mineralischen Recyclingdüngern (MinRec). *Agroscope Reckenholz*, 73 S. ([Link hier](#))