

TEXTE

03/2018

# Untersuchung der Anwendbarkeit der im Rahmen des CEN-Projekts HORIZONTAL entwickelten Analyseverfahren auf Düngemittel und Klärschlamm/ -aschen

Zusammenfassung



TEXTE 03/2018

Umweltforschungsplan des  
Bundesministeriums für Umwelt,  
Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit

Forschungskennzahl 3714 26 320 0  
UBA-FB 002575

## **Untersuchung der Anwendbarkeit der im Rahmen des CEN-Projekts HORIZONTAL entwickelten Analyseverfahren auf Düngemittel und Klärschlamm/ -aschen**

Zusammenfassung

von

Marco Koch, Christian Adam, Oliver Krüger  
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

# Impressum

**Herausgeber:**

Umweltbundesamt  
Wörlitzer Platz 1  
06844 Dessau-Roßlau  
Tel: +49 340-2103-0  
Fax: +49 340-2103-2285  
info@umweltbundesamt.de  
Internet: www.umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt

**Durchführung der Studie:**

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)  
Unter den Eichen 87  
12205 Berlin

**Abschlussdatum:**

Juni 2017

**Redaktion:**

Fachgebiet III 2.5 Überwachungsverfahren, Abwasserentsorgung  
Andrea Roskosch

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

ISSN 1862-4359

Dessau-Roßlau, Januar 2018

Das diesem Bericht zu Grunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit unter der Forschungskennzahl 3714 236200 finanziert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

# 1 Zusammenfassung

## 1.1 Hintergrund

Die Verwertung von Klärschlämmen in Landwirtschaft und Landschaftsbau wurde in Deutschland erst mit dem Deponierungsverbot von unbehandelten Klärschlämmen (nach Inkrafttreten der TA Siedlungsabfall 1993) in größerem Maßstab praktiziert. Jedoch nahm diese Verwertungsform seit Ende der 1990er Jahre kontinuierlich wieder ab, u.a. aus Sorge die Ackerflächen mit Schadstoffen zu verunreinigen. Da Klärschlämme die Schadstoffsenke der Klärwerke darstellen, ist diese Sorge durchaus begründet. Die Schadstoffe sind dabei sowohl organischen Ursprungs, z.B. Metabolite von Medikamenten wie Antibiotika oder Kosmetikrückstände aber auch anorganischer Natur (Schwermetalle). Einige der organischen Schadstoffe werden in Schadstoffklassen, beispielsweise als Emerging Pollutants of Concern (EMPOC), zusammengefasst. Durch Verbrennung der Klärschlämme können die organischen Schadstoffe vergleichsweise einfach und sicher zerstört werden. Die resultierenden Klärschlammaschen enthalten den Nährstoff Phosphor, allerdings auch die im Klärschlamm akkumulierten Schwermetalle. Klärschlammaschen werden, abhängig von ihren Inhaltsstoffen, häufig unter Tage deponiert oder im Straßenbau verwendet. Das enthaltene Phosphat ist damit für eine stoffliche Nutzung als Nährstoff verloren. Klärschlamm und Klärschlammasche stellen einen möglichen und bedeutenden nährstoffreichen Sekundärrohstoff dar. Dazu kommen weitere Stoffströme aus der Pflanzen- und Tierproduktion und aus verschiedenen Verfahren zur Extraktion oder Aufbereitung von Nährstoffen aus unterschiedlichen Abwässern oder Abfällen. Verschiedene Gründe sprechen dafür, diese derzeit zum Teil ungenutzten Nährstoffströme der Kreislaufwirtschaft z.B. in Form von Sekundärrohstoffdüngemitteln zuzuführen. Dabei ist es wichtig die verschiedenen neuen, zum Teil sehr unterschiedlichen Düngemittel, eingehend untersuchen zu können, um deren Nutzen, aber auch deren Gefahrenpotential abzuschätzen.

Die Europäische Union ist bestrebt, rechtliche Vorgaben so weit wie möglich länderübergreifend zu harmonisieren und den Vollzug so effektiv wie möglich zu gestalten. Vor diesem Hintergrund wurde von der EU an das Europäische Komitee für Normung (CEN) das Mandat M330 erteilt. Ziel des Mandates war es, Analysenverfahren für die Bestimmung von wichtigen anorganischen und organischen Parametern zu entwickeln, die für unterschiedliche Matrices wie Klärschlamm, Bioabfall (Kompost) und Boden geeignet sind. Diese Verfahren wurden für die unterschiedlichen Materialien validiert (z.B. im UFOPLAN-Projekt 3711 26 325) und als sogenannte horizontale Normen verabschiedet, um sie als Referenzverfahren (EN-Normen) in die relevanten europäischen und nationalen rechtlichen Regelungen (z.B. Klärschlammverordnung, Bioabfallverordnung) einzubringen. Mit der horizontalen Normung wird die Verringerung der in gesetzlichen Regelungen zitierten Verfahren und somit eine Vereinfachung der bisher nicht oder kaum bestehenden matrixübergreifenden Überwachung im Vollzug angestrebt. Außerdem wird so eine länderübergreifende Harmonisierung ermöglicht und die Vergleichbarkeit von Ergebnissen gefördert. Ein weiterer finanzieller und materieller Vorteil ist, dass Laboratorien für routinemäßig notwendige Prüfungen keine unüberschaubare Fülle an Analyseverfahren vorhalten müssen. Die Europäische Kommission (Generaldirektion Unternehmen und Industrie) hat kürzlich die Auswirkungen einer harmonisierten europäischen Düngemittelverordnung untersuchen lassen. Berücksichtigt wurden nicht nur die technische Durchführbarkeit sondern auch die umweltbezogenen, wirtschaftlichen und sozialen Auswirkungen einer solchen Gesetzgebung. Basierend auf diesen Ergebnissen soll nun die EU-Düngemittelverordnung (EG) 2003/2003 revidiert werden. Neben der Vielzahl von bestehenden und neuen Düngemitteltypen wie z.B. Phosphor-Recyclingdüngern soll die neue Verordnung auch organische Düngemittel und somit Matrices wie Klärschlamm, Gärrückstände und Wirtschaftsdünger regeln. Dies bedeutet, dass Parameter und Grenzwerte, die bisher in verschiedenen Verordnungen für verschiedene Matrices festgelegt wurden, künftig gemeinschaftlich geregelt werden (Klärschlamm, Düngemittel). Weiterhin werden weitere Matrices zusätzlich untersucht und müssen in die neuen

Regelwerke aufgenommen werden (Phosphor-Recycling-Produkte, Produkte aus Klärschlamm/-aschen). Resultierend aus den aktuellen nationalen Entwicklungen, insbesondere bezüglich des Ausstiegs aus der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung und im Hinblick auf die Bestrebungen zur Schonung natürlicher Ressourcen (z.B. ProgRes), ist zu erwarten, dass die Anzahl an Düngemitteln, die aus Recyclingmaterialien gewonnen werden, stark zunehmen wird. Die Neufassung der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) wurde am 18.01.2017 verabschiedet und sieht vor, dass nach Ablauf angemessener Übergangsfristen bei größeren Kläranlagen Phosphor aus dem Klärschlamm oder aus Klärschlammverbrennungsaschen zurückgewonnen werden muss. Recyclingdünger aus dem Stoffstrom Klärschlamm- bzw. Klärschlamm- asche werden also voraussichtlich einen großen Anteil an diesen neuen Produkten ausmachen.

Vor den angeführten Hintergründen ist es notwendig relevante und insbesondere bereits genormte Verfahren hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit für z.B. Klärschlamm/-aschen und daraus gewonnenen Recycling-Düngern sowie für kommerziellen P-Düngemitteln zu prüfen. Ziel des gegenständlichen Forschungsvorhabens war es, analytische Verfahren zu untersuchen, welche für eine möglichst matrixübergreifende Anwendung und somit z.B. auch für neuartige Düngemittel aus Recyclingmaterialien geeignet sind. Diese Verfahren können entsprechend als Basis für rechtliche Regelungen und die sich zurzeit in Vorbereitung befindenden Verordnungen zur Verfügung stehen. Weiterhin sollten aus den Untersuchungen Vorschläge abgeleitet werden, wie bestehende Normen verbessert oder erweitert werden können, um für eine matrixübergreifende Analytik geeignet zu sein. Anhand von Robustheitsprüfungen sollten für Düngemittel relevante analytische Verfahren hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit auf Klärschlamm/-aschen und daraus gewonnenen Recycling-Produkten sowie auf kommerzielle Düngemittel (insbesondere Phosphordünger) untersucht werden. Neben der Robustheit der Analysemethoden an sich, sollte auch die Eignung der Methoden zur Probenaufbereitung geprüft werden. Auf diese Weise sollte ein Überblick über die Eignung der analytischen Verfahren für die verschiedenen Matrices geschaffen werden.

## 1.2 Zielsetzung des Projekts

Ziel dieses Projekts war es, zunächst ein umfassendes und relevantes Spektrum an Sekundärrohstoffdüngemitteln bzw. dessen Ausgangsstoffe zu beschaffen. An diesen unterschiedlichen Matrices sollte die Anwendbarkeit der, für konventionelle Düngemittel etablierten Analyseverfahren untersucht werden. Neben der Überprüfung der grundsätzlichen Handhabbarkeit und Anwendbarkeit der analytischen Methoden, inklusive der Probenvorbereitung, sollten Sensitivitäten verschiedener Parameter (Extraktionszeiten, Temperaturen, Lagerstabilitäten etc.) untersucht und deren Auswirkung auf das Analyseergebnis dokumentiert werden. Es sollte eine Aussage über die Robustheit der Methoden getroffen und ggf. Verbesserungsvorschläge unterbreitet werden. Hierbei sollten matrixspezifische Phänomene erkannt und herausgearbeitet werden. Die Ergebnisse dieser Studie sollen als Basis für weitergehende Untersuchungen zur Methodvalidierung dienen.

## 1.3 Methodologie und Qualitätssicherung

Es wurde auf der Grundlage bestehender Netzwerke und durch weitere Recherche eine umfassende Probenakquise betrieben. Insgesamt wurden im Rahmen dieser Studie 67 Proben unterschiedlicher Herkunft und Zusammensetzung für die Untersuchungen beschafft. Das Spektrum der unterschiedlichen Matrices beinhaltet Klärschlämme, Recyclingprodukte aus kommunalem Abwasser und Klärschlamm (z.B. Struvite, Produkt des P-RoC-Verfahrens), Recyclingprodukte aus Industrieabwässern (Struvite), Klärschlamm- aschen und deren Recyclingprodukte (z.B. AshDec), Vinasse, tierische Reststoffe und Nebenprodukte (z.B. Tiermehle, Federmehl, Knochenmehl, Hühner trockenkot), Nebenprodukte der Stahlindustrie (Schlacken), Biokohlen, Rohphosphate und

konventionelle Düngemittel (z.B. TSP, NPK-Dünger, Kornkali, schwefelsaures Ammoniak). In Tabelle 3 (Kapitel 4.1, Seite **Fehler! Textmarke nicht definiert.**8) sind alle Proben aufgeführt.

Die Proben wurden vor den verschiedenen analytischen Untersuchungen einer Probenvorbereitung unterzogen, die die Lufttrocknung und die repräsentative Teilung beinhaltet. Je nach Zielstellung des untersuchten analytischen Verfahrens wurden die Proben darüber hinaus in einer Scheibenschwingmühle mit Wolframcarbidauskleidung aufgemahlen.

Restfeuchte und Glühverluste wurden von den luftgetrockneten Proben nach DIN 18128, 2002-12 bestimmt. Da thermolabile Substanzen wie Struvite unter den zu untersuchenden Proben waren, wurden ausgewählte Proben auch bei 40°C getrocknet.

Die Untersuchung des Totalen Organischen Kohlenstoffgehalts (TOC) wurde in den Laboren des Umweltbundesamtes, gemäß DIN EN 13137, mit dem Gerät „vario TOC cube“ der Firma Elementar durchgeführt (UBA). Die eingewogenen Proben wurden zunächst auf einem Silberfolienschiffchen mit 10 %iger Salzsäure benetzt, um den anorganischen Kohlenstoff zu eliminieren. Die mit Salzsäure benetzte Probe wurde über Nacht im Trockenschrank bei 40°C getrocknet und anschließend bei 950°C verbrannt.

Nach Anwendung unterschiedlicher mikrowellengestützter Aufschlüsse wurden die Elementgehalte der getrockneten Proben mittels ICP-OES und ICP-MS bestimmt. Neben dem oft angewendeten Königswasseraufschluss (Aqr), wurden vergleichend auch der inverse Königswasseraufschluss (Inv), ein Aufschluss mit HClO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>/HF (Per), ein H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HNO<sub>3</sub>-Aufschluss (ox), ein H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Aufschluss (s) und ein Aufschluss mit NaOH (a) untersucht. Ziel war der Vergleich der Ausschlusseffizienzen in Abhängigkeit von Matrix und Element. Es sollte ein Überblick über die Notwendigkeit der Anwendung verschiedener Aufschlüsse gegeben werden und eine Abschätzung zu möglichen Minderbefunden bei der Anwendung des etablierten Königswasseraufschlusses. Es wurden die Elemente Al, Ag, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ta, Th, Ti, Tl, U, V, W, Zn und Zr sowie die Elemente der seltenen Erden analysiert.

Aufgrund der Vielzahl sehr unterschiedlicher Matrices und der Tatsache, dass für diese Matrices keine zertifizierten Referenzmaterialien existieren, konnten qualitätssichernde Untersuchungen mit Referenzmaterialien nur sehr bedingt durchgeführt werden. In einem vorausgegangenen UFOPLAN-Projekt (FKZ 37 11 33 321, „Monitoring von Klärschlammmonoverbrennungsaschen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zur Ermittlung ihrer Rohstoffrückgewinnungspotentiale und zur Erstellung von Referenzmaterial für die Überwachungsanalytik“, UBA Texte 49/2014), welches sich hauptsächlich mit Klärschlammaschen beschäftigte, wurde ein Referenzmaterial (Kohlenflugasche CTA-FFA-1 vom Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Laboratory of Nuclear Analytical Methods, Warsaw, Poland) für die Methodenoptimierung herangezogen. Des Weiteren wurden zwei Klärschlammaschen (eisenreich und eisenarm) mittels Rekonstitutionsanalytik mit der RFA sehr genau charakterisiert und als internes „Referenzmaterial“ für die Untersuchungen herangezogen.

Unter den Nährstoffen stand Phosphor im Fokus der Untersuchungen. Es wurden Untersuchungen zu dessen Wasserlöslichkeit (P<sub>wik</sub>) und zur Löslichkeit in neutraler Ammoniumcitratlösung (P<sub>NAC</sub>) durchgeführt. Weiterhin wurden die Einflüsse verschiedener Parameter wie der Extraktionszeiten, der Extraktionstemperaturen, der Art der Filtration und der Probenvorbereitung durch Mahlen untersucht. Es sollte die Sensitivität der Parameter auf die Ergebnisse der verschiedenen untersuchten Matrices bestimmt werden.

Chrom(VI) wurde als Schadstoff für umfassende Untersuchungen ausgewählt. In der Düngemittelverordnung wird Chrom(VI) als Schadstoff reguliert (Grenzwert 2 mg/kg) und nach DIN EN 15192 (DIN EN 15192, 2006) analysiert. Da die Analyse von Cr(VI) fehleranfällig ist, wurden im Rahmen dieser Studie Robustheitstests durchgeführt. Dabei wurde der Einfluss der Parameter Extraktionstemperatur und -dauer auf das Endergebnis für eine Auswahl sehr unterschiedlicher

Probenmatrices untersucht. Vor dem Hintergrund einer Qualitätskontrolle wurden Aufstockungsexperimente mit Chrom(III)- und Chrom(VI)- Spezies durchgeführt. In separaten Experimenten wurde den Ansätzen entweder lösliches Cr(III), lösliches Cr(VI) oder eine schwerlösliche Cr(VI) Verbindung zugeführt. Diese Aufstockungsexperimente wurden unternommen, um zu überprüfen, ob die Matrix einer Probe entweder zur Oxidation von Cr(III)-Spezies oder zur Reduktion von Cr(VI)-Spezies führt und damit die Messung verfälscht.

Es wurden die ausgewählten Proben 1, 8, 9, 12, 13, 17, 28, 46, 47, 60, 64, 65, 66 und 67 auf die Gehalte der 16 PAK nach EPA (EPA-PAK) nach Methode DIN ISO 13877: 2000-01 untersucht. Die Proben wurden so ausgewählt, dass sehr unterschiedliche Matrices miteinander verglichen werden können. Von besonderem Interesse waren Proben mit hohem organischen Anteil aus der Gruppe der sogenannten Biokohlen. Es wurden jeweils Doppelbestimmungen durchgeführt.

## 1.4 Ergebnisse

### 1.4.1 Probenaufbereitung und Bestimmung der Löslichkeiten der Phosphate

Bei der Trocknung von Sekundärrohstoffdüngemitteln sind thermolabile Substanzen wie etwa Struvit (Magnesium-Ammonium-Phosphat) zu berücksichtigen. Wird Struvit nach DIN 18128, 2002-12 bei einer Temperatur von 105°C getrocknet, so wird aufgrund thermischer Zersetzung ein Masseverlust von etwa 30-50% festgestellt. Dieser Wert ist als Angabe für den Wassergehalt falsch, die Probentrocknung bei 105°C kann sich darüber hinaus auch auf Folgeuntersuchungen auswirken. Die thermische Zersetzung von Stoffen verändert natürlich auch deren chemisch -mineralogische Zusammensetzung. Aus Struviten werden nach thermischer Abspaltung von Ammoniak und Wasser verschiedene Magnesiumphosphate mit unterschiedlichen Eigenschaften. Die Löslichkeiten des, bei verschiedenen Temperaturen getrockneten Struvits (40°C/105°C), in neutraler Ammoniumcitratlösung lagen allerdings auf vergleichbarem Niveau, da die gebildeten Magnesiumphosphate ebenfalls in Ammoniumcitratlösung löslich sind. Es kann angenommen werden, dass gut citratlösliches  $Mg(H_2PO_4)_2$  oder  $MgHPO_4$  gebildet wurde und damit die  $P_{NAC}$ -Löslichkeit trotz der chemisch-mineralogischen Änderung nahezu unverändert blieb. Ein größerer Einfluss auf die Löslichkeit wurde durch das Mahlen festgestellt. Liegen beim Mahlen lokal weit höhere Temperaturen als 100°C vor, so kann es auch zur Bildung der in Citratlösung schwer löslichen Form  $Mg_3(PO_4)_2$  kommen, was die Ammoniumcitratlöslichkeit der Probe absenkt. Sowohl bei den in der Scheibenschwingmühle gemahlten Struvit-Proben, als auch bei den gemahlten TSP-Proben, kam es zur deutlichen Absenkung der  $P_{NAC}$ -Löslichkeiten gegenüber den ungemahlten Proben.

Auch die Wahl der Filtrationsmethode wirkt sich auf die Bestimmung der  $P_{NAC}$ -Löslichkeit aus. In der Vorschrift DIN EN 15957, 2011-12 ist die Verwendung eines Faltenfilters vorgeschrieben. Viele Labore verwenden zum Schutz der instrumentellen Analytik (ICP-OES) allerdings eine Druckfiltration über Membranen. Für alle untersuchten Proben lagen die Ergebnisse nach der Druckfiltration niedriger als nach der Faltenfiltration. Diese Unterschiede waren teilweise signifikant. Die Ergebnisse sind durch einen höheren Rückhalt P-haltiger Feinstpartikel bei der Druckfiltration (Membranfilter) zu erklären. Dieser Anteil an feinen P-haltigen Partikeln im Filtrat des Faltenfilters machen den Unterschied aus und sind entsprechend zu berücksichtigen. Die Art der Filtration sollte also bei der  $P_{NAC}$ -Bestimmung zwingend beachtet werden. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Standardabweichungen der  $P_{NAC}$ -Gehalte nach Filtration mittels Faltenfilter deutlich höher liegen als die Werte, die nach Druckfiltration bestimmt wurden. Dies ist auf Schwankungen beim Rückhalt feiner Partikel im Faltenfilter zurückzuführen, der einen weniger scharfen Trennschnitt aufweist als ein entsprechender Membranfilter. Zur Verringerung des Gesamtfehlers bei der  $P_{NAC}$ -Bestimmung sollte diesen Ergebnissen zufolge die Druckfiltration anstelle der Filtration mit Faltenfiltern in die Vorschrift aufgenommen werden, zumal diese nicht näher definiert werden.

Die Parameter Extraktionsdauer und Extraktionstemperatur können sich je nach Probenmatrix auf das Ergebnis der  $P_{NAC}$ -Bestimmung auswirken. Für einige Probenmatrices, wie etwa die Produkte aus dem P-Roc-Verfahren, wurden über breite Bereiche von 30-90 Minuten Extraktionsdauer und 60-70°C Extraktionstemperatur keine signifikanten Unterschiede der  $P_{NAC}$ -Löslichkeiten (im Mittel bei etwa 80%) festgestellt. Für eher schwerlösliche Klärschlammaschen und Rohphosphate konnte hingegen ein eindeutiger Trend zu höheren  $P_{NAC}$ -Löslichkeiten mit steigender Temperatur und Extraktionsdauer hin festgestellt werden. Für die Struvit-Proben, sowie für das TSP kann in jedem Fall festgestellt werden, dass die Extraktion bei der höchsten Temperatur von 70°C signifikant höhere  $P_{NAC}$ -Löslichkeiten im Vergleich zur lediglich um 5°C tieferen Standardtemperatur von 65°C erbrachte. Dies bedeutet, dass diese Matrices sensitiv auf Abweichungen von der Extraktionstemperatur in einem relativ kleinen Bereich reagieren. Nicht zu erklären ist in diesem Zusammenhang allerdings, dass im Falle der Struvite auch die um 5°C geringere Extraktionstemperatur (60°C) zu deutlich höheren  $P_{NAC}$ -Werten im Vergleich zur Standardtemperatur führte. Der Befund des geringsten ermittelten Wertes bei der Standardtemperatur von 65°C tritt allerdings auch bei einer Faulschlammprobe auf, die potentiell auch Struvit als Phosphatform enthalten kann. Möglicherweise ist tatsächlich die Temperatur von 65°C ungünstig für diese Matrices und führt zu Minderbefunden. Diesem Phänomen sollte weiter nachgegangen werden, um Fehlinterpretationen zur Bioverfügbarkeit solcher Recyclingdünger vorzubeugen.

### 1.4.2 Elementgehalte – Effizienz der Aufschlüsse

Es wurde ein Vergleich der mittels ICP-OES und ICP-MS bestimmten Elementgehalte, nach Anwendung der 6 teilweise sehr unterschiedlichen mikrowellengestützten Aufschlüsse vorgenommen. Eine Auswertung über alle gemessenen Elemente und Matrices ist im Anhang aufgeführt. Dort sind in Tabelle 53 bis Tabelle 117 alle Messwerte zu finden, sowie eine rein qualitative Übersichtstabelle über die jeweils effizientesten Aufschlüsse für alle Matrix-Element-Kombinationen.

Im Rahmen der Studie wurde die Bestimmung der Nährstoffe Phosphor, Calcium, Kalium, Magnesium, Natrium und Schwefel näher untersucht. In Tabelle 1 sind die Maximalgehalte der Nährstoffkonzentrationen dargestellt, die in den Proben gefunden wurden. Die Minimalgehalte aller Nährstoffe lagen deutlich unter 1%, da unter den 67 untersuchten Proben auch Dünger vertreten waren, die jeweils nur einen der Nährstoffe enthielten.

Tabelle 1: Maximale Nährstoffgehalte für die verschiedenen untersuchten Matrices unter Angabe der Probe, des Aufschluss- und Messverfahrens

Nährstoff	Maximalgehalt [%]	Aufschluss	PN	Art der Probe	Analysenmethode
P	24,21	Inv	26	TSP	ICP-OES
Ca	37,78	Inv	40	P-Roc	ICP-OES
K	29,52	Inv	27	MG-K	ICP-OES
Mg	13,6	Per	6	MAP	ICP-OES
Na	13,00	Per	60	KSA+	ICP-OES
S	5,94	Inv	27	Mg-K	ICP-OES

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, dass die Maximalgehalte entweder mit dem inversen Königswasseraufschluss (Inv) oder dem sogenannten „Per“-Aufschluss ( $HClO_4/HNO_3/HF$ ) ermittelt wurden. In der Regel lagen die Werte nach Aufschluss mit Königswasser ebenfalls in der gleichen Größenordnung. Für die untersuchten Matrices kann für die Nährstoffe grob die Aussage getroffen werden, dass die drei Aufschlüsse „Per“, „Inv“ und „Aqr“ zu recht vergleichbaren Ergebnissen kamen, während bei Anwendung der drei Aufschlüsse  $H_2O_2/HNO_3$  („ox“),  $H_2O_2/HNO_3/H_2SO_4$  („s“) und NaOH

(„a“) teilweise zu deutlichen Minderbefunden kam. Eine Aufstellung an geeigneten Aufschlüssen ist in Abbildung 1 zu finden, wobei bereits eine Auswahl zur Minimierung der Aufschlussarten pro Element vorgenommen wurde. Es ist zu erkennen, dass der „Per“-Aufschluss matrixübergreifend deutlich überwiegt. In vielen Fällen könnte dennoch auch ohne nennenswerte Minderbefunde der inverse oder reguläre Königswasserauszug verwendet werden. Für drei der hier gezeigten Matrix-Element-Kombinationen, hatte sich abweichend vom allgemeinen Bild der oxidierende Aufschluss mit  $H_2O_2/HNO_3/H_2SO_4$  („s“) als bester Aufschluss abgezeichnet.

Neben den Nährstoffen wurden als Schadstoffe bzw. Spurenstoffe die Elemente Arsen, Cadmium Quecksilber, Nickel, Blei, Thallium und Uran für nähere Untersuchungen zur Elementgehaltsbestimmung ausgewählt. In Tabelle 2 sind die minimalen und maximalen Gehalte dieser Elemente für die untersuchten Proben mit der jeweiligen Aufschlussmethode dargestellt. Es ist zu erkennen, dass im Falle der Spurenelemente neben den Aufschlüssen „Per“, „Inv“ und „Aqr“ durchaus auch die Anwendung der oxidierenden Aufschlüsse, mit („s“) und ohne („ox“) Schwefelsäure, zu den höchsten Elementgehalten führten. Über alle Matrix-Element-Kombinationen kann die Anzahl der zu empfehlenden Aufschlüsse jedoch deutlich reduziert werden, wenn nicht ausschließlich die höchsten gemessenen Werte, sondern auch eine 10%ige Abweichung vom Maximalwert toleriert und der Signifikanzbereich beachtet wird. Eine entsprechende Auswertung ist in Abbildung 1 aufgeführt.

Tabelle 2: Zusammenfassung der Schadstoffgehalte verschiedener Matrices

Schadstoffe	Minimalwert [mg/kg]	Maximalwerte				
		Maximalwert [mg/kg]	Aufschluss	PN	Art der Probe	Analysenmethode
As	0,60	38,90	Aqua regia	42	P-Roc	ICP-MS
Cd	0,12	17,70	$H_2O_2/HNO_3$	40	P-Roc	ICP-MS
Hg	0,01	2,95	Aqua regia	13	KSA	ICP-MS
Ni	5,93	67,93	Per	13	KSA	ICP-MS
Pb	3,66	91,71	Per	16	KSA	ICP-OES
Tl	0,22	0,42	Per	13	KSA	ICP-MS
U	0,16	223,95	$H_2O_2/HNO_3/H_2SO_4$	40	P-Roc	ICP-MS
Zn	74,29	2359,64	Inv	13	KSA	ICP-OES

Abbildung 1: Auswahl an geeigneten Aufschlüssen für die untersuchten Matrix-Element-Kombinationen, wobei versucht wurde die Anzahl an zu verwendenden Aufschlüssen zu minimieren

	7; entw. FS	14; DS	46; HTK	47; FKM	6; MAP 1	18; MAP 2	13; KSA 1	16; KSA 2	60; KSA+	8; sek.P-Roc	9; sek.P-Roc	11; KK42	40; P-Roc	42; P-Roc	26; TSP	27; Mg-K	Per	Aqr	Inv	ox	s	a	-
P	Per	Per	Inv	Inv	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	s	Per	Per	Per	Per	12	0	2	0	1	0	1
Ca	Per	Per	Inv	Inv	Per	Per	Per	Per	Per	s	Per	Per	Per	Per	Per	Per	13	0	2	0	1	0	0
K	Aqr	-	Aqr	Aqr	Aqr	Aqr	Aqr	Aqr	Per	Aqr	Aqr	Aqr	Aqr	Inv	Aqr	Aqr	0	1	0	0	0	15	0
Mg	Per	Per	Inv	Inv	Per	Per	Per	Per	Per	s	Per	Per	Per	Per	Per	Per	13	0	2	0	1	0	0
Na	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	16	0	0	0	0	0	0
S	Per	Per	Per	Per	Inv	Inv	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Aqr	Per	Per	13	1	2	0	0	0	0
As	Per	Per	-	-	-	-	Per	Per	Per	-	a	Aqr	Per	Per	Per	a	8	1	0	0	0	2	5
Cd	Per	s	Per	-	-	ox	s	s	Per	-	Per	Per	Per	-	Per	-	7	0	0	1	3	0	5
Hg	Aqr	Aqr	Inv	a	Per	ox	Aqr	Aqr	Aqr	Aqr	a	a	Aqr	Aqr	a	s	1	8	1	1	1	4	0
Ni	Per	Per	Per	-	Per	Per	Per	Inv	Per	Per	Inv	Per	Inv	Per	Per	Inv	11	0	4	0	0	0	1
Pb	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	a	15	0	0	0	0	1	0
Tl	-	-	-	-	-	-	Per	Per	Per	-	-	-	-	-	Per	-	4	0	0	0	0	0	12
U	a	a	Per	-	-	a	a	a	Per	Per	Per	Per	a	a	Per	Per	7	0	0	0	0	7	2
Zn	Per	Per	Inv	Inv	-	Per	Per	Per	Per	Per	-	-	Per	-	Per	-	9	0	2	0	0	0	5
Per	10	9	6	3	7	7	10	9	12	7	8	8	9	7	12	5	Per	HClO <sub>4</sub> /HNO <sub>3</sub> /HF					
Aqr	1	1	0	0	0	0	1	1	1	1	0	1	1	2	1	0	Aqr	Aqua regia-Aufschluss					
Inv	0	0	5	4	1	1	0	1	0	0	1	0	1	0	0	1	Inv	Inverser Aqr-Aufschluss					
ox	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	ox	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /HNO <sub>3</sub> -Aufschluss					
s	0	1	0	0	0	0	1	1	0	2	0	1	0	0	0	1	s	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /HNO <sub>3</sub> -Aufschluss					
a	2	2	1	2	1	2	2	2	1	1	3	2	2	2	1	3	a	NaOH-Aufschluss					
-	1	1	2	5	5	2	0	0	0	3	2	2	1	3	0	4	-	Gehalt unter LOQ					

### 1.4.3 Bestimmung von Chrom (VI)

Das Element Chrom kommt in verschiedenen Mineralen weltweit vor. Es ist für viele Organismen lebensnotwendig. Chrom kann als ein redox-aktives Element in verschiedenen Oxidationsstufen von -II bis +VI auftreten, liegt jedoch in der Umwelt hauptsächlich als dreiwertiges oder sechswertiges Chrom vor. Das dreiwertige Chrom kommt als natürlicher Bestandteil in Gesteinen, Böden, Gewässern und der Luft vor. Das sechswertige Chrom hingegen ist größtenteils anthropogenen Ursprungs und wird nur selten unter natürlichen Bedingungen gefunden (Stollenwerk 1985) (Bartlett 1988). Chrom wird hauptsächlich in der Metallindustrie (ca. 93,7 %) verwendet. Es wird aber auch in der chemischen Industrie als Katalysator, Oxidationsmittel, Farbstoff, Holzschutzmittel und Gerbstoff (ca. 2,4 %) sowie in der Gießereiindustrie als hitzebeständiges Material (ca. 3,9 %) genutzt. Umwelt- und Gesundheitsrisiken des Elements Chrom hängen sehr stark von dessen Oxidationsstufe ab. Während Chrom(III) als Mikronährstoff von Organismen aufgenommen wird, weist Chrom(VI) eine hohe akute Toxizität auf und ist als Carcinogen eingestuft (Zhitkovich 2011). Aufgrund der oftmals hohen Wasserlöslichkeit von Chrom(VI)-Verbindungen sind diese zudem in der Umwelt vergleichsweise mobil.

Der Gehalt an Chrom (gesamt) der verschiedenen untersuchten Matrices lag in einem weiten Bereich von 3,5 bis 279 mg/kg. Die Bestimmung der Cr(VI)-Gehalte nach DIN EN 15192 konnte für alle Proben durchgeführt werden und die Ergebnisse reichten von 0,02 mg/kg (0,02 % bezogen auf Cr gesamt) bis 12,3 mg/kg (13 % bezogen auf Cr gesamt). Nach der Düngemittelverordnung (DüMV) überschritten zwei der untersuchten Proben die Grenze der Kennzeichnungspflicht und eine davon überschritt den Grenzwert der DüMV von 2 mg/kg.

Zur Qualitätskontrolle wurden Aufstockungsexperimente mit Chrom(III)- und Chrom(VI)-Verbindungen vorgenommen. Das Probenmaterial wurde hierfür vier Mal aufgeschlossen, neben der reinen Probe wurden in den anderen drei Gefäßen je einzeln eine Chrom(III)-, eine wasserlösliche Chrom(VI)- und eine schwerlösliche Chrom(VI)-Spezies hinzugegeben. Die Qualitätskontrolle durch Aufstockung des Extraktionsansatzes mit Chrom(III)-Verbindungen zeigte, dass keine der untersuchten Matrices eine unerwünschte Oxidation des zugegebenen Cr(III) verursachte. Somit wurde in den Proben enthaltenes Cr(III) nicht fälschlich als Cr(VI) bestimmt. Die Aufstockung mit Cr(VI)-Verbindungen (gelöst und als Feststoff) führte für die meisten untersuchten Proben zu guten Wiederfindungen und damit zu akzeptablen Ergebnissen. Für Proben mit organischem Anteil (Faulschlamm, gefälltes MAP) und für nicht vollständig durchoxidierte Klärschlammaschen wurden jedoch deutliche Minderbefunde festgestellt. Hier kam es nachweislich zur Reduktion des zudosierten Cr(VI) durch die Probenmatrix, wodurch dieser Nachweis der Qualitätssicherung für die Bestimmungsmethode nicht zu erbringen war. Auch das in den Proben potentiell enthaltene Cr(VI) würde unter den Bedingungen der Extraktion zu Cr(III) reduziert und damit nicht detektiert. Es ist somit nicht zweifelsfrei nachzuweisen, dass die entsprechende Probe kein Cr(VI) enthält, wenngleich dies aufgrund des vorhandenen Reduktionspotentials als unwahrscheinlich einzustufen ist. Durch oxidierende Nachbehandlung der betreffenden Klärschlammaschen konnte eine akzeptable Wiederfindung des zu dosierten Cr(VI) erreicht werden. Für Matrices mit organischem Anteil konnte interessanter Weise eine akzeptable Wiederfindung des Cr(VI) durch Absenkung der Extraktionstemperatur von den vorgeschriebenen 92,5°C auf 80°C erreicht werden. Hier wären weitergehende Untersuchungen notwendig, um festzustellen ob die Methode (DIN-Norm 15192) durch entsprechende Maßnahmen verbessert werden kann. Dies ist insbesondere vor dem Hintergrund der Regelungen zur neuen Klärschlammverordnung ein interessanter Aspekt.