

TEXTE

156/2022

Abschätzung zusätzlich aus Abwasser und Klärschlämmen kommunaler und gewerblicher Herkunft extrahierbarer Wert- stoffe

Abschlussbericht

TEXTE 156/2022

Ressortforschungsplan des Bundesministerium für Umwelt,
Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz

Forschungskennzahl 3718 26 330 0

FB000922

Abschätzung zusätzlich aus Abwasser und Klärschlämmen kommunaler und gewerbli- cher Herkunft extrahierbarer Wertstoffe

Abschlussbericht

von

Theresa Sichler, Dr. Christian Adam,
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM),
Berlin

Jan-Hendrik Ehm, Dr. David Montag
Institut für Siedlungswasserwirtschaft (ISA) der Rheinisch-
Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Aachen

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](https://www.facebook.com/umweltbundesamt.de)

 [/umweltbundesamt](https://twitter.com/umweltbundesamt)

Durchführung der Studie:

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

RWTH Aachen University
ISA Institut für Siedlungswasserwirtschaft
Mies-van-der-Rohe Straße 1
52074 Aachen

Abschlussdatum:

Juni 2022

Redaktion:

Fachgebiet III 2.6 Abwassertechnikforschung, Abwasserentsorgung
Dr. Andrea Roskosch

Publikationen als pdf:

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

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, Dezember 2022

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Kurzbeschreibung: Abschätzung zusätzlich aus Abwasser und Klärschlämmen kommunaler und gewerblicher Herkunft extrahierbarer Wertstoffe

Dieses Vorhaben beschäftigt sich mit Umsetzungsfragen der 2017 novellierten Klärschlammverordnung und stellt eine Folgenabschätzung der verschärften Regelungen zur bodenbezogenen Klärschlammverwertung (Dünge- und Abfallrecht) für Nährstoffpotenziale in Klärschlamm und Abwasser vor. Nach Berechnungen aus dem Vorhaben auf Basis detaillierter Einblicke in die Rohdaten der Klärschlammberichte (Qualität und Mengen bodenbezogen verwerteter Klärschlämme) für das Jahr 2016, sind in kommunalen Klärschlämmen rund 54 Mio. kg Phosphor enthalten; dies entspricht rund 57 % des mittleren jährlichen Mineraldüngerabsatzes. Die Frachten weiterer Nährstoffe wie Stickstoff, Magnesium und Kalium liegen hingegen im Vergleich zum Mineraldüngerabsatz nur im einstelligen Prozentbereich. Damit fallen potenzielle Verluste durch abnehmende bodenbezogene Verwertung im Vergleich zum Anstieg der nach AbfKlärV ab 2029 verpflichtenden Phosphorrückgewinnung (Steigerung um mehr als 240 %) kaum ins Gewicht. Von der Rückgewinnungspflicht sind Abwasserbehandlungsanlagen ausgenommen, deren Klärschlamm weniger als 20 g P/kg Trockenmasse enthält. Um den Vollzug dieser Regelung zu klären, wurden im Vorhaben die monatlichen Schwankungen des Phosphorgehalts im Klärschlamm von 9 Abwasserbehandlungsanlagen untersucht. Auf Basis der vorliegenden Ergebnisse wird über ein Jahr eine monatliche Beprobung und Bestimmung empfohlen mit Gültigkeit des 75. Perzentils: Wenn 75 % der Phosphorgehalte unterhalb von 20 g P/kg Trockenmasse liegen, ist die Unterschreitung der Grenze rechtssicher. In einem Ringversuch an einem Klärschlamm und Eigenuntersuchungen an 15 Klärschlämmen wurden zudem die nach AbfKlärV gleichwertigen Aufschluss- und Messverfahren untersucht. Für die Bestimmung von Phosphor in Klärschlamm wird daraus folgend der Königswasseraufschluss in der Mikrowelle mit Bestimmung an der ICP-OES empfohlen.

Abstract: Estimating the resource recovery potential from wastewater and sewage sludge of municipal and industrial origin

This project deals with implementation issues of the sewage sludge ordinance (AbfKlärV) amended in 2017. Moreover, it presents an impact assessment of the tightened regulations on agricultural sewage sludge utilization (fertilizer and waste legislation) for nutrient potentials in sewage sludge and wastewater. According to calculations based on detailed insights into raw data from sewage sludge reports (quality and quantities of agriculturally utilized sewage sludge) for 2016, municipal sewage sludge contains around 54 million kg of phosphorus, which corresponds to around 57% of the average annual mineral fertilizer sales. The loads of other nutrients such as nitrogen, magnesium and potassium, on the other hand, are only in the single-digit percentage range compared to fertilizer sales. This means that those potential losses due to decreasing agricultural sewage sludge utilization are hardly significant compared to the increase in phosphorus recovery. Phosphorus recovery will be mandatory from 2029 according to AbfKlärV and will lead to an increase of recovery by more than 240%. Wastewater treatment plants (WWTPs) whose sewage sludge contains less than 20 g/kg dry matter are exempt from the recovery obligation. To clarify the implementation of this regulation, the monthly fluctuations of the phosphorus content in the sewage sludge of 9 WWTPs were investigated. Based on the results, monthly sampling and determination is recommended over a period of 1 year with validity of the 75th percentile: if 75% of the phosphorus content is below 20 g/kg, the WWTP falls legally compliant below the limit. In an interlaboratory comparison on 1 sewage sludge and own tests on 15 sewage sludges, the equivalent digestion and measurement methods according to AbfKlärV were also examined. As a result, microwave digestion with determination at the ICP-OES is recommended for the phosphorus determination in sewage sludge.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	11
Tabellenverzeichnis.....	16
Abkürzungsverzeichnis.....	21
Zusammenfassung.....	23
Summary.....	34
1 Ziele des Forschungsvorhabens.....	44
Themenschwerpunkt: Nährstoffpotenziale in kommunalem Klärschlamm und Abwasser.....	46
2 Einleitung.....	46
2.1 Kommunale Abwasserbehandlung in Deutschland.....	47
2.2 Stand und Probleme der Klärschlammverwertung.....	49
2.3 Phosphor als endlicher Rohstoff.....	52
2.4 Weitere Wertstoffe.....	53
2.5 Verordnung zur Neuordnung der Klärschlammverwertung.....	53
3 Nährstofffrachten in kommunalem Abwasser.....	55
3.1 Datenauswertung nach Kommunalabwasserrichtlinie.....	55
3.2 Ergebnisse zu kommunalem Abwasser als Nährstoffquelle.....	55
3.2.1 Stickstoff- und Phosphorkonzentrationen am Ablauf kommunaler Abwasserbehandlungsanlagen.....	55
3.2.2 Stickstoff- und Phosphorfrachten in direkt eingeleitetem kommunalem Abwasser.....	59
3.2.3 Regionale Unterschiede bei der Nährstoffemission aus kommunalem Abwasser.....	60
4 Nährstofffrachten in kommunalem Klärschlamm und künftige Phosphorrückgewinnung.....	64
4.1 Die Rohdaten der Klärschlammberichte als Datenbasis.....	64
4.2 Nährstoffgehalte in kommunalem Klärschlamm.....	69
4.2.1 Phosphorgehalt.....	69
4.2.2 Nährstoffgehalte von Stickstoff, Kalium, Magnesium und Calcium.....	73
4.3 Nährstoffverluste infolge gesetzlicher Änderungen.....	77
4.4 Gesamtnährstofffrachten in kommunalem Klärschlamm im Vergleich zum Mineraldüngerabsatz.....	81
4.5 Künftige Rückgewinnung von Phosphor.....	83
5 Untersuchungen zur Schwankung von Phosphor und anderen Parametern in kommunalem Klärschlamm im Jahresverlauf.....	85
5.1 Auswahl der kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen.....	85
5.2 Probenvorbereitung und Messungen.....	87

5.3	Schwankungen der Schlammparameter im Jahresverlauf	89
5.3.1	Schwankungen des Phosphorgehalts und mögliche Gründe	90
5.3.2	Schwankungen von Glühverlust und Hauptelementen	97
5.3.3	Schwankungen von düngerechtlich relevanten Nebenelementen	102
5.4	Änderung der Schlammparameter in Anlage 2.....	106
5.5	Phosphorschwankungen in Klärschlamm: Schlussfolgerungen für die Umsetzung der AbfklärV	109
6	Untersuchung zur Phosphorbestimmung in Klärschlamm – Abgleich der nach AbfklärV gleichwertigen Verfahren.....	110
6.1	Motivation und Zielstellung des Analytikvergleichs	110
6.2	Untersuchungen an 15 Klärschlämmen	112
6.2.1	Probenauswahl	112
6.2.2	Probenvorbereitung und Messungen	113
6.2.3	Qualitative Auswertung der Ergebnisse	116
6.2.3.1	Besonderheiten nach Messmethode.....	116
6.2.3.2	Besonderheiten nach Aufschluss.....	117
6.2.3.3	Prüfung auf Matrixeffekte	117
6.2.4	Quantitative Auswertung der Ergebnisse	118
6.2.4.1	Normierung der Ergebnisse	120
6.2.4.2	Statistische Auswertung	124
6.3	Ringversuch.....	127
6.3.1	Probenvorbereitung.....	128
6.3.2	Homogenitätsstudie.....	129
6.3.3	Vorgaben für den Ringversuch und Teilnehmende	131
6.3.4	Ringversuchsergebnisse.....	132
6.3.4.1	Auswertung nach ISO 5725-2	134
6.3.4.2	Auswertung der Geräteparameter und Feuchteanteil.....	136
6.4	Diskussion Analytikvergleich Phosphorbestimmung in Klärschlamm: Schlussfolgerungen für die Umsetzung der AbfklärV	138
	Themenschwerpunkt: Nährstoffpotenziale in Abwässern und Klärschlämmen der Lebensmittelindustrie	140
7	Einleitung zu industriellen Quellen	140
7.1	Anfall betrieblicher Abwässer und Klärschlämme	140
7.2	Wertstoffe in industriellem Abwasser	142
8	Datenauswertung industrielle Quellen	144

8.1	Direkt eingeleitete Abwässer	144
8.1.1	PRTR-Auswertung: Stickstoff- und Phosphorfrachten betrieblicher Abwässer.....	144
8.1.2	Abfrage der realen Stickstoff- und Phosphorfrachten betrieblicher Abwässer	144
8.1.3	Direkt emittierte Nährstofffrachten nach PRTR und Abfrage im Vergleich	144
8.2	Indirekt eingeleitete Abwässer	147
8.2.1	Molkereien und Milchverarbeitende Industrie	148
8.2.2	Schlachtereien und Fleischverarbeitende Industrie	149
8.2.3	Brauereindustrie	150
8.2.4	Andere Lebensmittelbranchen	151
8.3	Die Lebensmittelindustrie als Hauptquelle für zusätzliche Nährstoffpotenziale	152
8.3.1	Umgang mit Nährstoffen in der Lebensmittelindustrie.....	152
8.3.2	Auswirkungen der AbfklärV 2017 auf die Lebensmittelindustrie.....	158
8.3.3	Potenziale und Ansatzpunkte zur Nährstoffrückgewinnung in der Lebensmittelindustrie.....	160
9	Untersuchung zu Nährstoffkonzentrationen im Abwasser der Milchindustrie	165
9.1	Auswahl der gewerblichen Abwasserbehandlungsanlagen.....	165
9.2	Probenvorbereitung und Messungen	165
9.3	Ergebnisse der Abwasseruntersuchungen.....	166
9.3.1	Nährstoffkonzentrationen im Zulauf und Ablauf der Anlagen	166
9.3.1.1	Einfluss der Königswasserextraktion der filtrierten Abwasserproben auf die Messwerte	169
9.3.1.2	Einfluss der Königswasserextraktion der Filterkuchen auf die Messwerte	171
9.3.1.3	Resultierende Nährstoffelimination nach Anlage	172
9.3.2	Nährstofffrachten und Potenziale in Abwasser und Klärschlamm	173
9.4	Einordnung der Ergebnisse	175
10	Fazit und Ausblick zum Vorhaben extraWERT	177
10.1	Kernbotschaften.....	178
10.1.1	Nährstoffpotenziale in kommunalem Klärschlamm	179
10.1.2	Wertstoffpotenziale in Industrieabwasser	180
10.1.3	Gleichwertigkeit der Verfahren zur Phosphorbestimmung in Klärschlamm	180
11	Quellenverzeichnis	182
A	Anhang Recherchematerial zu Klärschlamm und Abwasser als kommunalen Nährstoffquellen	191
A.1	Auswertung der Klärschlammbericht-Rohdaten	191
A.1.1	Allgemeines und Übersicht	192
A.1.2	Deskriptive Statistik der Nährstoffgehalte.....	195

A.2	Auswertungen der Kommunalabwasserdaten	199
B	Eigene Messungen zu kommunalem Klärschlamm	201
B.1	Schwankung von Phosphor und anderen Parametern in kommunalem Klärschlamm	203
B.2	Gleichwertigkeit der P-Bestimmung in Klärschlamm:	214
B.2.1	Untersuchung an 15 Klärschlammproben	214
B.2.2	Ringversuch mit einer Klärschlammprobe	220
C	Recherchematerial zu Abwasser als industrielle Nährstoffquelle und Branchensteckbriefe	236
C.1	Steckbrief Milchverarbeitungsindustrie	239
C.1.1	Abwasseranfall und -beschaffenheit	239
C.1.2	Gesetzliche Vorgaben	241
C.1.3	Nährstoffpotenzial des Abwassers aus milchverarbeitenden Betrieben	242
C.1.4	Auswirkungen der AbfKlärV auf die milchverarbeitende Industrie	243
C.2	Steckbrief Schlacht- und Fleischverarbeitungsindustrie	244
C.2.1	Branchenüberblick	244
C.2.2	Abwasseranfall und -zusammensetzung	245
C.2.3	Gesetzliche Vorgaben	248
C.2.4	Nährstoffpotenzial des Abwassers aus Schlachtbetrieben	248
C.2.5	Auswirkungen der AbfKlärV auf die Fleischverarbeitungsindustrie	251
C.3	Steckbrief Brauereiindustrie	251
C.3.1	Branchenüberblick	251
C.3.2	Abwasseranfall und -beschaffenheit	251
C.3.3	Gesetzliche Vorgaben	254
C.3.4	Theoretisches Nährstoffpotenzial des Abwassers	255
C.3.5	Auswirkungen der AbfKlärV auf die Brauereiindustrie	255
C.4	Steckbrief Kartoffelverarbeitungsindustrie	256
C.4.1	Branchenüberblick	256
C.4.2	Abwasseranfall und -beschaffenheit	256
C.4.3	Gesetzliche Vorgaben	259
C.4.4	Nährstoffpotenzial des Abwassers aus Kartoffelverarbeitungsbetrieben	260
C.4.5	Auswirkungen der AbfKlärV auf die Kartoffelverarbeitungsindustrie	261
C.5	Steckbrief Hefeindustrie	262
C.5.1	Branchenüberblick	262
C.5.2	Abwasseranfall und -beschaffenheit	262
C.5.3	Gesetzliche Vorgaben	264

C.5.4	Theoretisches Nährstoffpotenzial des Abwassers aus der Hefeindustrie	265
C.5.5	Auswirkungen der AbfklärV auf die Hefeindustrie	265
C.6	Steckbrief Fischverarbeitungsindustrie	266
C.6.1	Branchenüberblick	266
C.6.2	Abwasserzusammensetzung und -beschaffenheit	266
C.6.3	Gesetzliche Vorgaben	269
C.6.4	Nährstoffpotenzial des Abwassers der Fischverarbeitungsindustrie	269
C.6.5	Auswirkungen der AbfklärV auf die Fischverarbeitungsindustrie	270
D	Eigene Messungen zu Nährstoffkonzentrationen in Abwässern der Milchindustrie.....	271

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Abwasserbehandlungsanlagen zur monatlichen Untersuchung des Phosphorgehalts	24
Abbildung 2:	Schema Untersuchung der Gleichwertigkeit verschiedener Verfahren zur Phosphorbestimmung in Klärschlamm	26
Abbildung 3:	Analytikvergleich Ergebnisse Zusammenfassung	27
Abbildung 4:	Gesamtnährstofffrachten in Abwasser und Abwasserschlämmen der Lebensmittelindustrie nach Branche	28
Abbildung 5:	Abwasser und Klärschlamm aus industriellen und kommunalen Quellen	29
Abbildung 6:	Nährstofffrachten aus industriellen und kommunalen Quellen	30
Abbildung 7:	Überblick Berechnung der künftigen Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm	32
Abbildung 8:	Fließbild einer Abwasserbehandlungsanlage	48
Abbildung 9:	Klärschlammverwertung in Deutschland, 2006-2019	50
Abbildung 10:	Phosphorkonzentration im Ablauf kommunaler Abwasserbehandlungsanlagen nach Größenklasse	56
Abbildung 11:	Histogramme zur Phosphorkonzentration im Ablauf	57
Abbildung 12:	Stickstoffkonzentration am Ablauf kommunaler Abwasserbehandlungsanlagen nach Größenklasse	58
Abbildung 13:	Einfluss der Größenklassen auf die Phosphorfracht	59
Abbildung 14:	Einfluss der Größenklassen auf die N-Fracht (KA-Ablauf)	60
Abbildung 15:	Kommunale Abwasserbehandlungsanlagen als regionale Phosphoremittenten	61
Abbildung 16:	Kommunale Abwasserbehandlungsanlagen als regionale Stickstoffemittenten	62
Abbildung 17:	Spezifische Phosphoremissionen nach Flächenländern	62
Abbildung 18:	Anteil des über Rohdaten der Klärschlammberichte ausgewerteten Klärschlammes	64
Abbildung 19:	Bodenbezogene Klärschlammverwertung in den Bundesländern	65
Abbildung 20:	Bedeutung der bodenbezogenen Klärschlammverwertung in den Bundesländern	66
Abbildung 21:	Phosphorgehalt in Klärschlamm Summenkurve	69
Abbildung 22:	Phosphorgehalt in Klärschlamm Quartile nach Größenklasse	70
Abbildung 23:	Histogramme zu Phosphorgehalten in Klärschlamm nach Größenklasse	72
Abbildung 24:	Stickstoffgehalt in Klärschlamm Quartile nach Größenklasse	73
Abbildung 25:	Kaliumgehalt in Klärschlamm Quartile nach Größenklasse	74

Abbildung 26:	Magnesiumgehalt in Klärschlamm Quartile nach Größenklasse	74
Abbildung 27:	Calciumgehalt in Klärschlamm Quartile nach Größenklasse	75
Abbildung 28:	Histogramme zu Calciumgehalten in Klärschlamm nach Größenklasse	76
Abbildung 29:	Calciumgehalt in Klärschlamm Summenkurve	76
Abbildung 30:	Berechnung der Nährstoffverluste durch gesetzliche Änderungen im Jahr 2017 (schematisch)	78
Abbildung 31:	Nährstoffpotenzial in Klärschlamm, 2017	79
Abbildung 32:	Schwankungen des jährlichen Mineraldüngerabsatzes	81
Abbildung 33:	Klärschlammzusammensetzung beprobte Abwasserbehandlungsanlagen.....	89
Abbildung 34:	Spanne der Phosphorgehalte im Klärschlamm der beprobten Anlagen	90
Abbildung 35:	Phosphorgehalte im Klärschlamm der beprobten Anlagen im Jahresverlauf	91
Abbildung 36:	Potenzielle Phosphorgehalte in der Klärschlammasche der beprobten Anlagen im Jahresverlauf	92
Abbildung 37:	Saisonaler Verlauf von Phosphor- und Eisengehalt in beprobten Klärschlämmen	93
Abbildung 38:	Phosphorgehalt im Jahresverlauf und ähnliche Tendenzen verschiedener Elemente.....	94
Abbildung 39:	Spanne der Schwankungen im Jahresverlauf als Variationskoeffizienten (CV) nach Parameter	95
Abbildung 40:	Glühverlust und Kohlenstoffgehalt im Klärschlamm der beprobten Anlagen im Jahresverlauf	97
Abbildung 41:	Stickstoffgehalte im Klärschlamm der beprobten Anlagen im Jahresverlauf	98
Abbildung 42:	Calciumgehalte im Klärschlamm der beprobten Anlagen im Jahresverlauf	99
Abbildung 43:	Magnesiumgehalte im Klärschlamm der beprobten Anlagen im Jahresverlauf	100
Abbildung 44:	Kaliumgehalte im Klärschlamm der beprobten Anlagen im Jahresverlauf	100
Abbildung 45:	Eisen- und Aluminiumgehalte im Klärschlamm der beprobten Anlagen im Jahres-verlauf	101
Abbildung 46:	Arsengehalte im Klärschlamm der beprobten Anlagen im Jahresverlauf	103
Abbildung 47:	Nickelgehalte im Klärschlamm der beprobten Anlagen im Jahresverlauf	104
Abbildung 48:	Bleigehalte im Klärschlamm der beprobten Anlagen im Jahresverlauf	104

Abbildung 49:	Zinkgehalte im Klärschlamm der beprobten Anlagen im Jahresverlauf	105
Abbildung 50:	Kupfergehalte im Klärschlamm der beprobten Anlagen im Jahresverlauf	105
Abbildung 51:	Hauptelementgehalte in Proben der Abwasserbehandlungsanlage 2	106
Abbildung 52:	Weitere Hauptelementgehalte in Proben der Abwasserbehandlungsanlage 2	107
Abbildung 53:	Spurenelementgehalte in Proben der Abwasserbehandlungsanlage 2	108
Abbildung 54:	Zulässige Verfahren zur Phosphorbestimmung in Klärschlamm	110
Abbildung 55:	Untersuchung der Gleichwertigkeit von Phosphorbestimmungsverfahren an 15 Klärschlämmen	114
Abbildung 56:	Wiederfindungsraten der Probendotierung nach Verfahrensklasse	117
Abbildung 57:	Wiederfindungsraten der Probenverdünnung nach Verfahrensklasse	118
Abbildung 58:	Phosphorgehalte in 15 Klärschlämmen nach Verfahrenskombination und Verfahrensklasse	119
Abbildung 59:	Mittlere Phosphor-Wiederfindungsraten von 15 Klärschlämmen der Verfahrensklassen nach Normierung	120
Abbildung 60:	Signifikante Unterschiede der Phosphorergebnisse nach Verfahrenskombination und Verfahrensklasse	126
Abbildung 61:	Untersuchung der Gleichwertigkeit von Phosphorbestimmungsverfahren an einem Klärschlamm im Ringversuch	127
Abbildung 62:	Probenmischung und Probenkonfektionierung für den Ringversuch	128
Abbildung 63:	Probenteilung zur Konfektionierung der Ringversuchsproben	129
Abbildung 64:	Ergebnisse der RFA-Messung an der Ringversuchsprobe	130
Abbildung 65:	Teilnehmende Labore am Ringversuch nach DIN-Norm	131
Abbildung 66:	Ringversuchsergebnisse zum Phosphorgehalt aufsteigend nach Labormittelwert und sortiert nach Analysemethode	133
Abbildung 67:	Signifikante Unterschiede der Phosphorergebnisse im Ringversuch	135
Abbildung 68:	Feuchtegehaltergebnisse der Ringversuchsprobe	137
Abbildung 69:	Produktionsmengen ausgewählter Lebensmittelbranchen im Jahr 2018	141
Abbildung 70:	N- und P-Emissionen nach PRTR im Jahr 2016 nach Industriezweigen	145

Abbildung 71:	Direkt eingeleitete Stickstoff-Frachten industrieller und kommunaler Herkunft 2016	145
Abbildung 72:	Direkt eingeleitete Phosphor-Frachten industrieller und kommunaler Herkunft 2016	146
Abbildung 73:	Bundesweite Phosphor- und Stickstofffrachten der Lebensmittelindustrie im Jahr 2018 aus dem PRTR und Umrechnung in Einwohnerwerte	147
Abbildung 74:	Bundeslandspezifische Phosphor- und Stickstofffrachten der milchverarbeitenden Industrie im Jahr 2018 aus dem PRTR und Umrechnung in Einwohnerwerte	148
Abbildung 75:	Bundeslandspezifische Phosphor- und Stickstofffrachten der fleischverarbeitenden Industrie im Jahr 2018 aus dem PRTR und Umrechnung in Einwohnerwerte	149
Abbildung 76:	Bundeslandspezifische Phosphor- und Stickstofffrachten der Brauerei Industrie im Jahr 2018 aus dem PRTR und Umrechnung in Einwohnerwerte	150
Abbildung 77:	Bundeslandspezifische Phosphor- und Stickstofffrachten verschiedener Lebensmittelbrachen aus dem PRTR und Umrechnung in Einwohnerwerte	151
Abbildung 78:	Entsorgung von Abfällen aus der Produktion von Lebensmitteln	152
Abbildung 79:	Stickstoffgehalte verschiedener Abfallströme der Lebensmittelindustrie.....	153
Abbildung 80:	Phosphorgehalte verschiedener Abfallströme der Lebensmittelindustrie.....	153
Abbildung 81:	Kaliumgehalte verschiedener Abfallströme der Lebensmittelindustrie.....	154
Abbildung 82:	Kalium- und Phosphorkonzentrationen im Zu- und Ablauf verschiedener betrieblicher Abwasserbehandlungsanlagen der milchverarbeitenden Industrie.....	156
Abbildung 83:	Schlammverwertung aus Abwasserbehandlungsanlagen der Lebensmittelindustrie.....	157
Abbildung 84:	Einschätzung der rechtlichen Situation der Reststoffe aus der Abwasserbehandlung in der Lebensmittelindustrie	159
Abbildung 85:	Nährstoffe im Abwasser der gewerblichen Abwasserbehandlungsanlage i1	167
Abbildung 86:	Nährstoffe im Abwasser der gewerblichen Abwasserbehandlungsanlage i2	167
Abbildung 87:	Nährstoffe im Abwasser der gewerblichen Abwasserbehandlungsanlage i3	168
Abbildung 88:	Nährstoffe im Abwasser der gewerblichen Abwasserbehandlungsanlage i4	168

Abbildung 89:	Einfluss der Königswasserextraktion gewerblicher Abwasserproben auf die Nährstoffkonzentration.....	170
Abbildung 90:	Einfluss der Filterkuchen auf gewerbliche Abwassermesswerte	171
Abbildung 91:	Nährstofffrachten in Abwasser und Klärschlamm der beprobten Anlagen aus der Milchindustrie.....	174
Abbildung 92:	Histogramme zu Kaliumgehalten in kommunalem Klärschlamm	196
Abbildung 93:	Histogramme zu Magnesiumgehalten in kommunalem Klärschlamm	197
Abbildung 94:	Histogramme zu Stickstoffgehalten in kommunalem Klärschlamm	198
Abbildung 95:	Produktionsmengen der Molkereiindustrie im Jahre 2019....	239
Abbildung 96:	Zusammensetzung des Molkereiabwassers im Vergleich zu kommunalem Abwasser	240
Abbildung 97:	Nettofleischerzeugung in Deutschland in den Jahren 2017-2019	244
Abbildung 98:	Marktanteile der Schweineschlachtbetriebe im Jahr 2019....	245
Abbildung 99:	Abwasserzusammensetzung verschiedener Schlachtbetriebe	246
Abbildung 100:	Frischwassereinsatz unterschiedlicher Produktionsbereiche einer Beispielbrauerei	252
Abbildung 101:	Konzentrationsbereiche von Abwasserinhaltsstoffen des Brauereiabwassers	253
Abbildung 102:	Produktionsmengen verschiedener Kartoffelerzeugnisse in Deutschland.....	256
Abbildung 103:	Spezifische Produktionsabwassermengen pro Tonne verarbeiteten Kartoffeln.....	257
Abbildung 104:	Nährstoffkonzentrationen der Produktionsabwässer verschiedener Kartoffelerzeugnisse	258
Abbildung 105:	Fließschema der Abwasserbehandlung des Unternehmens Aviko	260
Abbildung 106:	Fließbild Backhefeherstellung	263
Abbildung 107:	Konzentrationsbereiche von Abwasserinhaltsstoffen bei der Hefeherstellung	264
Abbildung 108:	Produktionsmengen von Fischerzeugnissen in Deutschland 2019.....	266
Abbildung 109:	Fließbild der Abwasserbehandlungsanlage Rügen Fisch.....	267
Abbildung 110:	Nährstoffkonzentrationen der Produktionsabwässer verschiedener Fischverarbeitungsstandorte.....	268

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Kommunale Abwasserbehandlung im Jahr 2016	47
Tabelle 2:	Verbreitung der Phosphorelimination nach Größenklasse, 2016	56
Tabelle 3:	Prozentuale Größenklassenverteilung in der deutschen Abwasserbehandlung	67
Tabelle 4:	Deskriptive Statistik zu Phosphorgehalten in kommunalem Klärschlamm	71
Tabelle 5:	Ergebnisse Nährstoffverluste infolge gesetzlicher Änderungen	80
Tabelle 6:	Ergebnisse Gesamtnährstoffmengen und Nährstoffverluste im Vergleich zum Mineraldüngerabsatz.....	82
Tabelle 7:	Kommunale Abwasserbehandlungsanlagen (ABA) zur Probenahme	86
Tabelle 8:	In Neutralammoniumcitrat extrahierbarer Phosphor (P_{NAC}) nach Anlage in ausgewählten Monatsproben.....	96
Tabelle 9:	Klärschlammbezogene Untersuchungsparameter (Novelle AbfKlärV 2017).....	103
Tabelle 10:	Kürzel zur Bezeichnung der untersuchten Verfahrensklassen (Zusammenfassung) und Verfahrenskombinationen (detailliert)	111
Tabelle 11:	Spanne ausgewählter Parameter in den 15 untersuchten Klärschlämmen	113
Tabelle 12:	Wiederfindungsrate nach Verfahrensklasse und Klärschlamm nach Normierung auf Phosphor-Gesamtmittelwert nach Klärschlamm	121
Tabelle 13:	Wiederfindungsrate nach Verfahrensklasse und Klärschlamm nach Normierung auf Phosphor-Aufschlussmittelwert nach Klärschlamm	124
Tabelle 14:	ANOVA zum Einfluss von Messverfahren und Aufschlussverfahren auf die P-Bestimmung in Klärschlamm .	125
Tabelle 15:	ANOVA zur Homogenitätsuntersuchung der Ringversuchsprobe	131
Tabelle 16:	Ringversuchsergebnisse nach Verfahrensklasse (VK), Methodik und gesamt.....	134
Tabelle 17:	Vergleich wesentlicher Merkmale bei der Behandlung von kommunalem Abwasser und Abwasser aus der Lebensmittelindustrie.....	155
Tabelle 18:	Abgeschätztes Potenzial von Phosphor und Stickstoff im Abwasser aus Branchen der Lebensmittelindustrie.....	162
Tabelle 19:	Überblick von Umsetzungsbeispielen zur Phosphorrückgewinnung in der Lebensmittelbranche	163

Tabelle 20:	Mittlere Nährstoffkonzentration in untersuchten Abwässern der Milchindustrie	169
Tabelle 21:	Mittlere Nährstoffelimination in untersuchten Abwässern der Milchindustrie.....	173
Tabelle 22:	Übersicht zu Nährstoffkonzentrationen und -Frachten der beprobten industriellen Abwasserbehandlungsanlagen und Abgleich mit kommunalen Quellen	175
Tabelle 23:	Bodenbezogene Klärschlammverwertung in den Bundesländern 2016-2017	192
Tabelle 24:	Nährstofffrachten in bodenbezogen verwertetem Klärschlamm	193
Tabelle 25:	Berechnungen zu Nährstofffrachten in kommunalem Klärschlamm	194
Tabelle 26:	Deskriptive Statistik zu Phosphorgehalten in kommunalem Klärschlamm 2016	195
Tabelle 27:	Deskriptive Statistik zu Calciumgehalten in kommunalem Klärschlamm 2016	195
Tabelle 28:	Deskriptive Statistik zu Kaliumgehalten in kommunalem Klärschlamm 2016	196
Tabelle 29:	Deskriptive Statistik zu Magnesiumgehalten in kommunalem Klärschlamm 2016	197
Tabelle 30:	Deskriptive Statistik zu Stickstoffgehalten in kommunalem Klärschlamm 2016	198
Tabelle 31:	Vergleich der Größenklassenanteile an Abwassermenge, Nährstofffrachten und Einwohnern nach Thru.de für das Jahr 2016.....	199
Tabelle 32:	Vergleich der Größenklassenanteile an Abwassermenge, Nährstofffrachten und Einwohnern nach DeStatis für das Jahr 2016.....	200
Tabelle 33:	Vergleich der Größenklassenanteile an Nährstofffrachten und Einwohnern nach DWA für das Jahr 2018.....	200
Tabelle 34:	Geräteliste zur Probenvorbereitung der Klärschlammproben	201
Tabelle 35:	Geräteliste zur Messung der Klärschlammproben.....	202
Tabelle 36:	Referenzmaterialien zertifizierte Werte von gemessenen Elementen	203
Tabelle 37:	Alle Monatsmesswerte für Abwasserbehandlungsanlage a (oder 1)	204
Tabelle 38:	Alle Probenmesswerte für Abwasserbehandlungsanlage 2...205	
Tabelle 39:	Alle Monatsmesswerte für Abwasserbehandlungsanlage b (oder 3)	206
Tabelle 40:	Alle Monatsmesswerte für Abwasserbehandlungsanlage c (oder 4)	207

Tabelle 41:	Alle Monatsmesswerte für Abwasserbehandlungsanlage d (oder 5)	208
Tabelle 42:	Alle Monatsmesswerte für Abwasserbehandlungsanlage e (oder 6)	209
Tabelle 43:	Alle Monatsmesswerte für Abwasserbehandlungsanlage f (oder 7)	210
Tabelle 44:	Alle Monatsmesswerte für Abwasserbehandlungsanlage g (oder 8)	211
Tabelle 45:	Alle Monatsmesswerte für Abwasserbehandlungsanlage h (oder 9)	212
Tabelle 46:	Alle Monatsmesswerte für Abwasserbehandlungsanlage i (oder 10).....	213
Tabelle 47:	Herkunft der Klärschlammproben zur Gleichwertigkeitsuntersuchung.....	214
Tabelle 48:	Charakterisierung der Klärschlämme zur Gleichwertigkeitsuntersuchung.....	215
Tabelle 49:	Wiederfindungsraten aus Prüfung auf Matrixeffekte	216
Tabelle 50:	Phosphorgehalte nach gleichwertigen Verfahren Ergebnisse an 15 Klärschlämmen	218
Tabelle 51:	Standardabweichung der mittleren Phosphorgehalte nach gleichwertigen Verfahren Ergebnisse an 15 Klärschlämmen ..	219
Tabelle 52:	Mischung der Ringversuchsprobe	220
Tabelle 53:	RFA-Ergebnisse für Homogenitätsstudie der Ringversuchsprobe	221
Tabelle 54:	Zusammenfassung ANOVA für Homogenitätsstudie der Ringversuchsprobe	223
Tabelle 55:	Ringversuch Ergebnisse der Labore.....	224
Tabelle 56:	Ringversuch Geräteparameter der Labore.....	228
Tabelle 57:	Abweichungen in der Aufschlussdurchführung beim Ringversuch	233
Tabelle 58:	Abweichungen in der Probenmessung beim Ringversuch	234
Tabelle 59:	Stickstoff- und Phosphorfrachten kommunaler und gewerblicher Herkunft 2016.....	237
Tabelle 60:	Nährstoffkonzentrationen im Rohabwasser der Lebensmittelindustrie.....	238
Tabelle 61:	Nährstoffgehalte von Molkereischlämmen.....	241
Tabelle 62:	Anforderungen an die Direkteinleitung gemäß AbwV Anhang 3, Milchverarbeitung	241
Tabelle 63:	Phosphorpotenzial im Abwasser der milchverarbeitenden Industrie 2019.....	242
Tabelle 64:	Stickstoffpotenzial im Abwasser der milchverarbeitenden Industrie 2019.....	242

Tabelle 65:	Zu- und Ablaufkonzentrationen von Flotationsanlagen aus der Schlachtung	247
Tabelle 66:	Abwasseranfall in Schlachtbetrieben	247
Tabelle 67:	Anforderungen an die Direkteinleitung gemäß AbwV Anhang 10, Fleischwirtschaft.....	248
Tabelle 68:	Parameter zur Berechnung der Nährstoffpotenziale aus Schlachtbetrieben.....	249
Tabelle 69:	Berechnete Gesamtphosphorfrachten im Abwasser aus Schlachtbetrieben.....	249
Tabelle 70:	Berechnete Gesamtstickstofffrachten im Abwasser aus Schlachtbetrieben.....	250
Tabelle 71:	Ablaufwerte von 2 Abwasserbehandlungsanlagen der Brauereiindustrie.....	253
Tabelle 72:	Inhaltsstoffe eines Abwasserschlamms aus der Brauereiindustrie.....	254
Tabelle 73:	Anforderungen an die Direkteinleitung gemäß der AbwV Anhang 11.....	254
Tabelle 74:	Anforderungen an die Direkteinleitung gemäß der AbwV Anhang 8.....	259
Tabelle 75:	Von Betrieben der Kartoffelverarbeitung angewendete Phosphorrückgewinnungsverfahren	261
Tabelle 76:	Produktionsmengen verschiedener Erzeugnisse der Hefeindustrie.....	262
Tabelle 77:	Abwasseranfall (Richtwerte) für die spezifischen Teilströme bei der Backhefeproduktion aus Melasse	262
Tabelle 78:	Anforderungen an die Direkteinleitung gemäß AbwV Anhang 7, Fischverarbeitung	269
Tabelle 79:	Geräteliste zur Vorbereitung und Messung der Abwasserproben.....	271
Tabelle 80:	Kalibrierbereich, Bestimmungs- und Nachweisgrenze für Abwasserprobenmessung an der ICP-OES	271
Tabelle 81:	Abwasserproben aus der Milchindustrie zur Untersuchung..	272
Tabelle 82:	Nährstoffkonzentrationen im Abwasser der gewerblichen Abwasserbehandlungsanlage i1	274
Tabelle 83:	Nährstoffkonzentrationen im Abwasser der gewerblichen Abwasserbehandlungsanlage i2	275
Tabelle 84:	Nährstoffkonzentrationen im Abwasser der gewerblichen Abwasserbehandlungsanlage i3	276
Tabelle 85:	Nährstoffkonzentrationen im Abwasser der gewerblichen Abwasserbehandlungsanlage i4	277
Tabelle 86:	Zusatzfrachten durch Filteraufschluss.....	278
Tabelle 87:	Wiederfindungsrate der Nährstoffkonzentration nach Königswasserextraktion im Abwasser der Anlage i1	279

Tabelle 88:	Wiederfindungsrate der Nährstoffkonzentration nach Königswasserextraktion im Abwasser der Anlage i2.....	280
Tabelle 89:	Wiederfindungsrate der Nährstoffkonzentration nach Königswasserextraktion im Abwasser der Anlage i3.....	281
Tabelle 90:	Wiederfindungsrate der Nährstoffkonzentration nach Königswasserextraktion im Abwasser der Anlage i4.....	282
Tabelle 91:	Nährstofffrachten in direkt eingeleitetem, behandeltem Abwasser und Klärschlamm der beprobten Anlagen aus der Milchindustrie.....	283

Abkürzungsverzeichnis

Kürzel	Wort
AbfKlärV 2017	Verordnung zur Neuordnung der Klärschlammverwertung
AbwV 1997	Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer
ANOVA	Varianzanalyse
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
BB	Brandenburg
BE	Berlin
BioAbfV 1998	Verordnung über die Verwertung von Bioabfällen auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Böden
BMUV	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz
BSB	Biologischer Sauerstoffbedarf
BW	Baden-Württemberg
BY	Bayern
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DE	Deutschland
DeStatis	Statistisches Bundesamt
DM	Dry matter (Trockenmasse in summary)
DüV 2017	Verordnung über die Anwendung von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln nach den Grundsätzen der guten fachlichen Praxis beim Düngen
DüMV 2012	Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln
DWA	Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.
EFSA	<i>European Food Safety Authority</i> - Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit
EW	Einwohnerwerte
GK	Größenklasse
GV	Glühverlust
HB	Bremen
HE	Hessen
HH	Hamburg

Kürzel	Wort
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ILC	Interlaboratory comparison (Ringversuch in summary)
KSA	Klärschlammverbrennungssasche
LAGA	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall
MAP	Magnesiumammoniumphosphat
MC	Method class (Verfahrensklasse in summary)
MV	Mecklenburg-Vorpommern
NAC	Neutrales Ammoniumcitrat
N _{ges}	Gesamtstickstoff
NI	Niedersachsen
NW	Nordrhein-Westfalen
PE	Population equivalent (Einwohnerwerte in summary)
PGE	Platingruppenelemente
PFAS	Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen
P _{ges}	Gesamtphosphor
P _{NAC}	In neutralem Ammoniumcitrat löslicher Phosphor
PRTR	<i>Pollutant Release and Transfer Register</i> - Schadstoffverbringungs- und Freisetzungregister
REE	<i>Rare earth elements</i> - Seltene Erdmetalle
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RP	Rheinland-Pfalz
SH	Schleswig-Holstein
SL	Saarland
SN	Sachsen
ST	Sachsen-Anhalt
TH	Thüringen
TM	Trockenmasse
VDM	Verband der Deutschen Milchwirtschaft
VK	Verfahrensklasse
WWTP	Waste water treatment plant (Abwasserbehandlungsanlage in summary)

Zusammenfassung

Dieses Vorhaben bietet eine Übersicht zu wichtigen Nährstoffpotenzialen und künftigen Verlusten insbesondere von Stickstoff und Phosphor (zudem Kalium, Magnesium und Calcium) aus der kommunalen und industriellen Abwasserbehandlung. Vor dem Hintergrund der Umsetzung der Verordnung zur Neuordnung der Klärschlammverwertung (AbfKlärV 2017) werden zudem Ergebnisse aus der Untersuchung zu offenen Fragen im Vollzugsbereich vorgestellt und Empfehlungen abgeleitet. Zu behandelnde Fragen waren die Phosphorschwankungen in kommunalem Klärschlamm im Jahresvergleich und der Vergleich von nach AbfKlärV gleichwertigen Verfahren zur Phosphorbestimmung in Klärschlamm.

Nach AbfKlärV von 2017 besteht in Deutschland die Pflicht, Phosphor ab 2029 aus Klärschlamm zurückzugewinnen. Anders als im Koalitionsvertrag 2013 angekündigt, besteht diese Rückgewinnungspflicht nicht für andere Nährstoffe wie Stickstoff, Kalium, Magnesium und Calcium (Bundesregierung 2013; AbfKlärV 2017). Im Zuge der verschärften Regelungen zur bodenbezogenen Klärschlammverwertung durch die Verordnung über die Anwendung von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln nach den Grundsätzen der guten fachlichen Praxis beim Düngen (DüV 2017) und AbfKlärV (2017) ist mit einem starken Rückgang der zu Düngezwecken aufgebrauchten Klärschlämme zu rechnen. Die bodenbezogene Klärschlammverwertung wird ab dem Jahr 2029 für alle Abwasserbehandlungsanlagen der Größenklasse (GK) 5 pauschal untersagt. Die GK ist auf Basis der Einwohnerwerte (EW) festgelegt, welche die Belastung der Anlage zusammenfassen. Dies entspricht Anlagen mit einer Kapazität von mehr als 100.000 EW. Ab dem Jahr 2032 wird dieses Verbot auf Abwasserbehandlungsanlagen der GK 4b (50.001-100.000 EW) ausgeweitet. Zudem gilt ab dem Jahr 2029 eine Pflicht zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm (möglich über technische oder bodenbezogene Verwertung) für alle Abwasserbehandlung, deren Klärschlämme Phosphorgehalte von 20 g/kg Trockenmasse (TM) und mehr aufweisen. (AbfKlärV 2017)

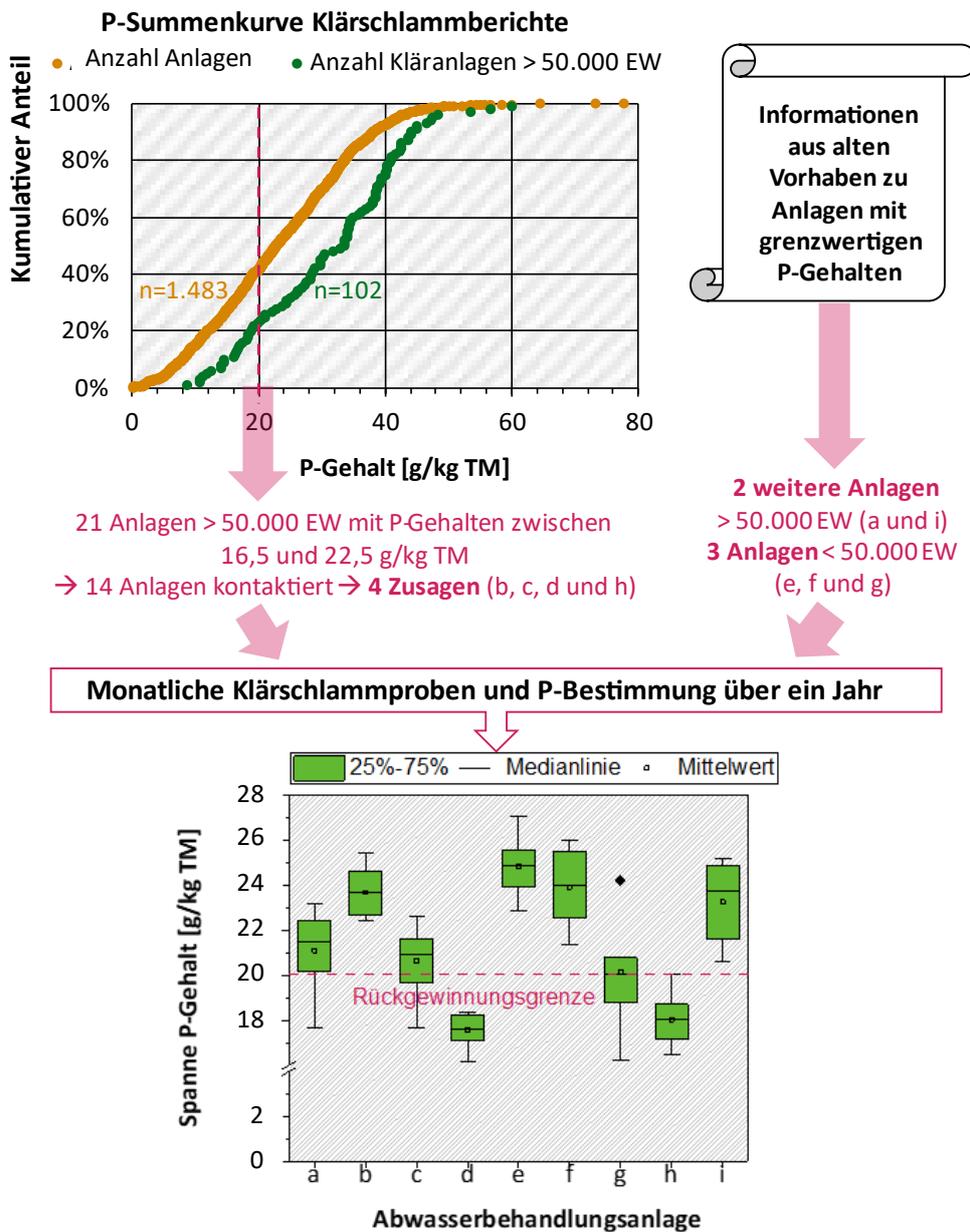
Infolge der rechtlichen Neuerungen wird Phosphor gezielt rückgewonnen und weitere Nährstoffe, die vormalig mit dem Klärschlamm bodenbezogen verwertet wurden, werden vernachlässigt. Neben diesen Verlusten gibt es Nährstoffpotenziale, die seit Jahrzehnten nicht genutzt werden. Dazu gehören mit den behandelten kommunalen und gewerblichen Abwässern direkt eingeleitete Restfrachten an Nährstoffen und nicht bodenbezogen verwertete kommunale und gewerbliche Klärschlämme. Das Vorhaben „Abschätzung zusätzlich aus Abwasser und Klärschlämmen kommunaler und gewerblicher Herkunft extrahierbarer Wertstoffe“ (Akronym „extraWERT“) hat zum Ziel, dieses Potenzial zu bilanzieren und Ausschöpfungsmöglichkeiten in Form geeigneter Verfahren aufzuzeigen. In Deutschland findet aktuell in 14 von 16 Bundesländern bodenbezogene Klärschlammverwertung statt. Ein Teil des Rohdatenpools (Anlagenname, Klärschlammmenge, Ausbaugröße, Nährstoffgehalte) von 11 Klärschlammberichten¹ konnte eingesehen und ausgewertet werden. Das entspricht über 50 % der 2016 bodenbezogen verwerteten Klärschlammmenge. Insgesamt ging die bodenbezogene Klärschlammverwertung in Deutschland von 2016 zu 2017 um 26 % zurück mit regionalen Einbrüchen zwischen 5 und 90 % (Destatis 2018a). Die Potenziale, die mit dem Aufbringungsverbot infolge der rechtlichen Änderungen aus dem Kreislauf ausgeschleust werden, sind mit Ausnahme des Phosphors im niedrigen einstelligen Prozentbereich verglichen mit dem mittleren jährlichen Mineraldüngerabsatz der letzten 5 Jahre.

¹ Die Klärschlammberichte werden in den Bundesländern jährlich erstellt und an das Statistische Bundesamt geschickt. Sie enthalten aggregierte Daten unter anderem zu Nährstofffrachten und Klärschlamm-mengen von bodenbezogen verwertetem Klärschlamm.

Von den betrachteten 1.483 Abwasserbehandlungsanlagen fielen 40 % unter die Rückgewinnungsgrenze (vgl. Abbildung 1 orange Summenkurve), was rund 15 % der Phosphorfracht entspricht. Allerdings handelte es sich bei den meisten Analysen innerhalb der Klärschlammbericht-Rohdaten um Einzelwerte. Aus dieser Betrachtung wurde das Ziel abgeleitet, über einen Zeitraum von einem Jahr die monatlichen Schwankungen des Phosphorgehalts in Klärschlamm zu untersuchen. Denn Verordnung und Vollzugshinweise sehen aktuell keine Vorgaben vor zu Untersuchungshäufigkeit, -Länge und -Intervallen für die sichere Feststellung, ob ein Klärschlamm die Rückgewinnungsgrenze von 20 g P/kg TM unterschreitet.

Abbildung 1: Abwasserbehandlungsanlagen zur monatlichen Untersuchung des Phosphorgehalts

Auswahl der Anlagen, Ergebnisse der Untersuchungen und daraus abgeleitete Empfehlung zur rechtssicheren Bestimmung des Phosphorgehalts in Klärschlamm



Empfehlung: Monatliche Probenahme und Messung über ein Jahr
Es gilt das 75. Perzentil: 3/12 Überschreitungen zulässig

Quelle: Rohdaten der Klärschlammberichte; vgl. Kapitel 4.1

Zu diesem Zweck wurden 9 kommunale Abwasserbehandlungsanlagen mit einem grenzwertigen (17-23 g/kg TM) Phosphorgehalt im Schlamm über ein Jahr regelmäßig beprobt. Untersuchungsgegenstand ist der Klärschlamm im juristischen Sinne der AbfKlärV, also der Schlamm nach abgeschlossener Abwasserbehandlung unmittelbar vor der Entsorgung.

Die Abwasserbehandlungsanlagen wurden auf Basis der gesichteten Rohdaten der Klärschlammberichte und aus älteren Vorhaben identifiziert (vgl. Abbildung 1) und soweit möglich angesprochen (anonymisierte Daten für manche Bundesländer). Unter den 9 erfolgreich angebotenen Anlagen (Nummerierung a-i) sind unter anderem unterschiedliche Arten der Klärschlammstabilisierung (anaerob/simultan aerob), Klärschlamm entwässerung (Kammerfilterpresse/Zentrifuge) und der Schwerpunkte in der Phosphorelimination (biologisch/chemisch) vertreten, die sich auf die Klärschlammzusammensetzung auswirken (für Details vgl. Kapitel 5.3.3 (2011)).

Die Untersuchungen des Phosphorgehalts in den Klärschlamm-Monatsproben der 9 Anlagen wurden über Extraktion mit Königswasser und Messung mit optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) durchgeführt. Als weitere Elemente wurden Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Kalium, Calcium, Magnesium, Natrium, Schwefel, Aluminium, Eisen, Mangan, Kupfer, Zink, Arsen, Nickel, Molybdän, Zinn, Blei und Chrom gemessen. Auch der Glühverlust (GV) bei 550 °C wurde in den Monatsproben bestimmt. In einzelnen Proben wurde der in neutralem Ammoniumcitrat (NAC) lösliche Phosphor (P_{NAC}) gemessen. Detaillierte Ergebnisse zu diesen zusätzlichen Parametern und zu Gründen für die Phosphorschwankungen sind in den Kapiteln 5.3.1 bis 5.3.3 zu finden.

Von den 9 regelmäßig beprobten Abwasserbehandlungsanlagen liegen die Klärschlämme aus 4 Anlagen im beobachteten Jahr mit allen Messwerten über der Grenze und eine darunter (vgl. Abbildung 1). Die 4 Anlagen, deren Messwerte im Klärschlamm ober- und unterhalb der Grenze liegen, liegt nach Mittelwert nur eine Anlage unter der Grenze, nach Median 2. Grenzfall ist hier die Anlage g, welche mit rund 13 % relativer Standardabweichung (*RSD*, auch Variationskoeffizient: *CV*) die größten Schwankungen der Phosphorgehalte über das beobachtete Jahr aufweist (je nach Anlage sonst 4-8 %). Berücksichtigt man jedoch das 75. Perzentil, liegt die Anlage g deutlich über dem Grenzwert. Auf Basis der Ergebnisse dieser Probenahme- und Messkampagne wird für eine sichere Bestimmung des Phosphorgehalts eine monatliche Probenahme und Phosphormessung empfohlen in 12 aufeinander folgenden Monaten, um saisonale Effekte zu berücksichtigen. Als Grenze kann das 75. Perzentil herangezogen werden, sodass eine Überschreitung der Rückgewinnungsgrenze in 3 von 12 Monaten zulässig ist.

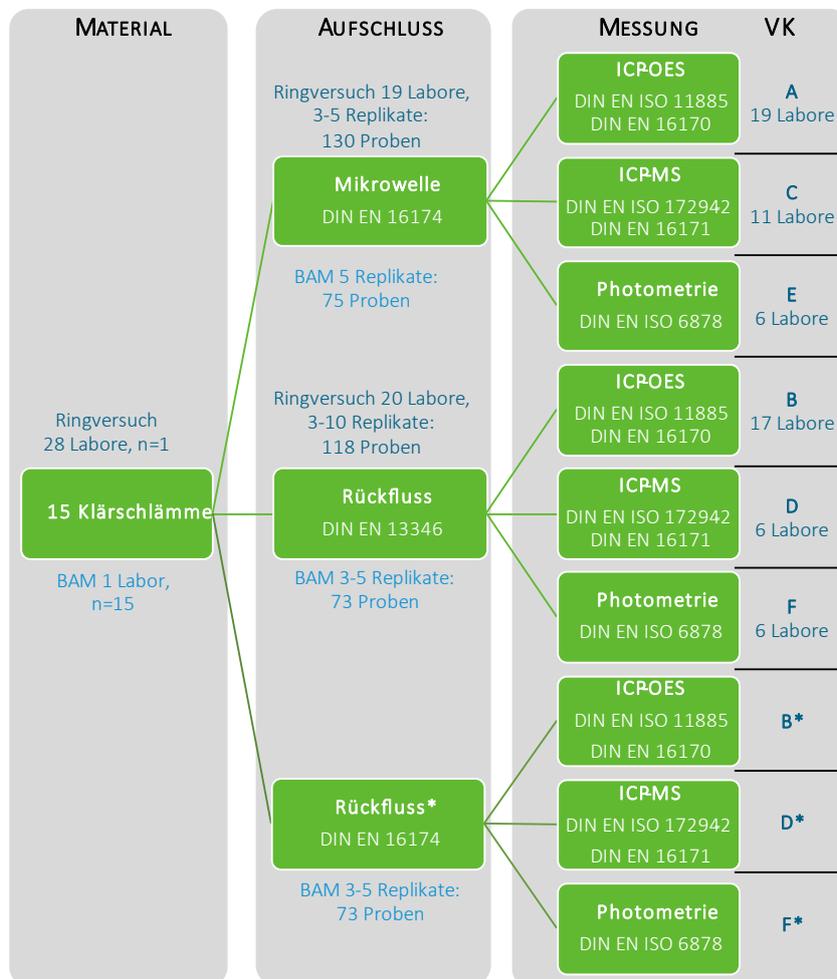
Mit 12 Klärschlämmen aus diesem Jahresmonitoring wurde zudem ein Vergleich der verschiedenen nach AbfKlärV und Fachmodul Abfall gleichwertigen Verfahren zur Phosphorbestimmung in Klärschlamm angestellt. Die Gleichwertigkeit der gemäß AbfKlärV und dem Fachmodul Abfall der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) zulässigen Analyseverfahren wurde von verschiedenen Stellen (Ländervertreter*innen in der LAGA) angezweifelt, zudem existieren keine offiziellen Verfahrenskenndaten für die 3 als gleichwertig eingestuften Analyseverfahren ICP-OES, ICP-MS (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma) und photometrische Phosphorbestimmung mit Ammoniummolybdat für die Phosphormessung in der Probenmatrix Klärschlamm. Unterschiede liegen hier im Vergleich zu den in der Normung aufgeführten Abwasserproben insbesondere in deutlich höheren Konzentrationen, wodurch Störungen der Messung denkbar sind. Insgesamt 14 Klärschlämme aus 11 verschiedenen Abwasserbehandlungsanlagen und eine Mischprobe wurden in diesem Analytikvergleich jeweils in Fünffachbestimmung mit 3 verschiedenen Extraktionsverfahren (in Königswasser, gemäß AbfKlärV) aufgeschlossen.

Die Phosphorbestimmung fand über ICP-OES, ICP-MS und photometrisch mit Ammoniummolybdat statt nach den in der Verordnung genannten DIN-Normen. Aus der Kombination von Aufschluss- und Messverfahren wurden die verschiedenen Verfahrensklassen (VK) A-F erstellt (vgl. Abbildung 2). Je nach angewandter Norm bzw. nach verwendeter Wellenlänge bei der Photometrie wurden die VK jeweils in Verfahrenskombinationen zweigeteilt (A1, A2, B1, B2 etc.). Die Mischprobe wurde in einem Ringversuch eingehend mit den gleichwertigen Normen untersucht (mindestens Triplikate), an dem 28 Labore teilgenommen haben mit häufig mehreren VK pro Labor.

Die 15 Klärschlämme unterscheiden sich stark in ihrer Zusammensetzung insbesondere hinsichtlich ihrer Kohlenstoff- und Calciumgehalte sowie des GV. So konnten auch unterschiedliche Matrices untersucht werden. Genauere Informationen zur Charakterisierung der Schlämme sind in Kapitel 6.2.1 zu finden.

Abbildung 2: Schema Untersuchung der Gleichwertigkeit verschiedener Verfahren zur Phosphorbestimmung in Klärschlamm

Probenvorbereitung und Messung, Einteilung in Verfahrensklassen (VK)



* Erweiterter Rückflussaufschluss mit mehr Säurezugabe abhängig vom Kohlenstoffgehalt vgl. Kapitel 6.2.2

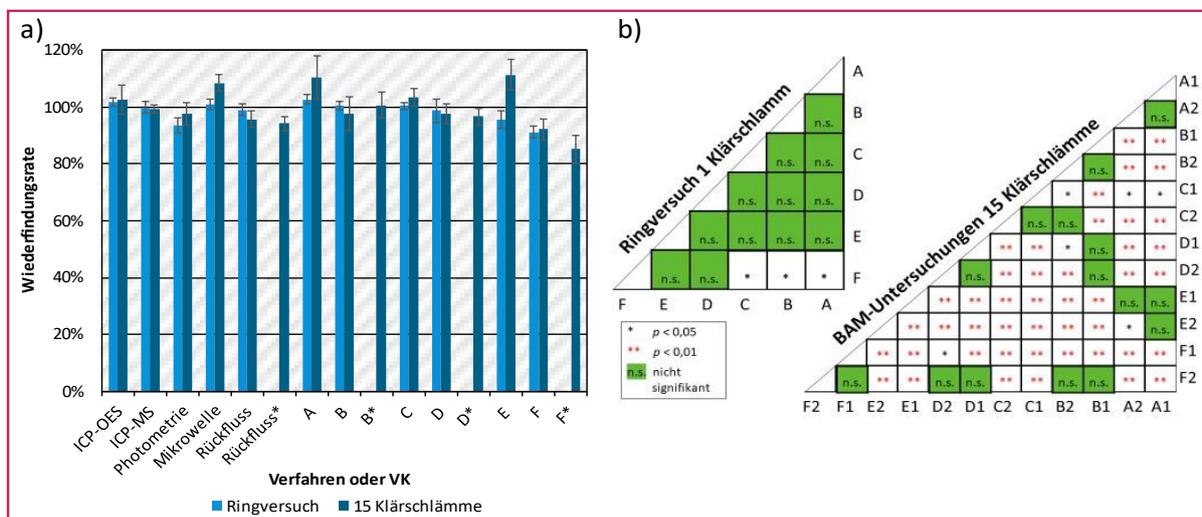
Die bestimmten Phosphorgehalte zeigen je nach Verfahren sowohl im Ringversuch (ein Klärschlamm) als auch in den BAM-Untersuchungen (15 Klärschlämme) die Tendenz, dass Mikrowellenaufschlüsse höhere Resultate liefern als Rückflussaufschlüsse und ICP-OES-Messungen höhere Resultate als ICP-MS-Messungen und die Photometrie.

Dabei werden die jeweils niedrigsten Ergebnisse in kohlenstoffreichen Proben, die mit zusätzlicher HNO_3 am Rückfluss aufgeschlossen wurden (DIN EN 16174:2012), nach photometrischer Messung beobachtet (VK F*). Wegen der begrenzten Laborzahl wurde dieser „erweiterte“ Rückfluss (auch Rückfluss*, VK B*, D* und F*) im Rahmen des Ringversuchs explizit nicht durchgeführt.

Für eine bessere Vergleichbarkeit der in den Klärschlämmen sehr unterschiedlich hohen Phosphorgehalte wurden die Ergebnisse auf den Mittelwert über alle Verfahren und auf den Mittelwert je Aufschlussverfahren normiert (vgl. Abbildung 3). Über die jeweiligen Wiederfindungsraten (bezogen auf die Normierung, da kein „wahrer“ Wert bekannt) lassen sich die 15 Klärschlämme somit zusammenfassen und die Ergebnisunterschiede statistisch prüfen.

Abbildung 3: Analytikvergleich Ergebnisse Zusammenfassung

Wiederfindungsraten (a) je nach Verfahren oder Verfahrensklasse (bezogen auf den Gesamtmittelwert) und statistische Auswertung als t-Test-Kaskade (b)



Empfehlung: Verfahrenskombination Mikrowellenaufschluss (mit Königswasser) und ICP-OES-Messung zur Phosphorbestimmung in Klärschlamm

* Erweiterter Rückflussaufschluss mit mehr Säurezugabe abhängig vom Kohlenstoffgehalt vgl. Kapitel 6.2.2

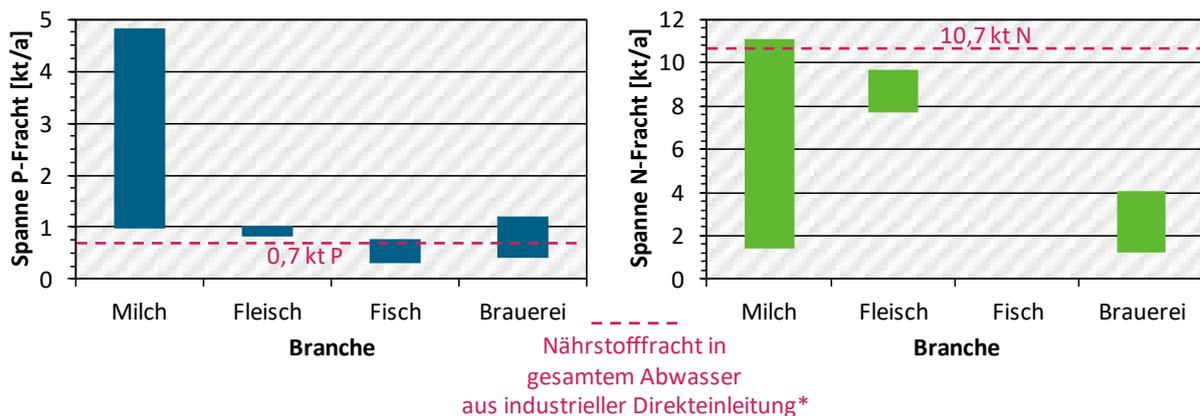
In den BAM-Untersuchungen an 15 Klärschlämme sind diese Ergebnisunterschiede in den meisten Fällen signifikant (nach t-Tests bei Annahme verschiedener Varianzen), im Ringversuch für die VK F (photometrische Bestimmung nach Rückflussaufschluss) und die VK A-C (ICP-OES, ICP-MS nach Mikrowellenaufschluss). Es ist jedoch die geringe Laborzahl für die Photometrie zu beachten (8 Labore insgesamt), da dieses Verfahren für die Phosphorbestimmung in Klärschlamm aus mehreren Gründen kaum Anwendung findet (vgl. Kapitel 6.1). Neben den statistisch geprüften Unterschieden gibt es qualitative Nachteile der Analyseverfahren ICP-MS und Photometrie für den Parameter Phosphor in Klärschlamm (vgl. Kapitel 6.2.3.1). Insgesamt scheinen die Analysemethoden aufgrund der begrenzten Schwankungen (maximale Streuung von $\pm 21\%$ zwischen den Verfahrenskombinationen) vergleichbar zu sein, aber nicht äquivalent im engeren Sinne. Ein Ausschluss bestimmter Methoden ist nach aktueller Rechtslage auch nicht möglich.

Aus den oben genannten Gründen empfehlen die Vorhabennehmer*innen den Königswasseraufschluss in der Mikrowelle mit anschließender ICP-OES-Analyse (VK A) als beste hier untersuchte Methode, um den Phosphorgehalt in Klärschlamm zu bestimmen (genauere Zusammenfassung der Begründung vgl. Kapitel 6.4).

Im Hinblick auf zusätzliche Nährstoffpotenziale aus gewerblichen Quellen bietet sich die Lebensmittelindustrie für eine Sonderbetrachtung an. Branchensteckbriefe zur Milch-, Fleisch-, Fisch-, Kartoffel-, Hefe- und Brauereiindustrie finden sich im Anhang (Kapitel C.1 bis C.6). Eine Kalkulation rein zusätzlicher Nährstoffpotenziale aus der Lebensmittelindustrie in Abwasser und Abwasserschlämmen war jedoch nicht möglich, da keine branchenspezifischen Informationen zum Anteil der Direkteinleiter bzw. der direkt eingeleiteten Abwassermenge zur Verfügung standen. Zudem sind Informationen zum Abwasseranfall und mittleren Nährstoffkonzentrationen begrenzt bzw. stark verschieden auch innerhalb der Branche (vgl. Milchindustrie Abbildung 4). Diese starke Heterogenität der Nährstoffkonzentrationen kann anhand der Beprobung von 4 industriellen Abwasserbehandlungsanlagen aus der Milchverarbeitung innerhalb des Vorhabens bestätigt werden (vgl. Kapitel 9.4).

Abbildung 4: Gesamtnährstofffrachten in Abwasser und Abwasserschlämmen der Lebensmittelindustrie nach Branche

Kalkuliert mit Konzentrationen im unbehandelten Abwasser, Abwasseranfall und Einleitergrenzwerten nach Branche (Vgl. Kapitel 8.3.3) und Vergleich** mit direkt eingeleiteten Gesamtfrachten aus der Industrie



* Aus Abfrage in den Bundesländern: Vgl. Kapitel 8.1.2

** Es handelt sich nicht rein um zusätzliche Frachten, da ein unbekannter Anteil indirekt eingeleitet und der kommunalen Abwasserbehandlung zugeführt wird

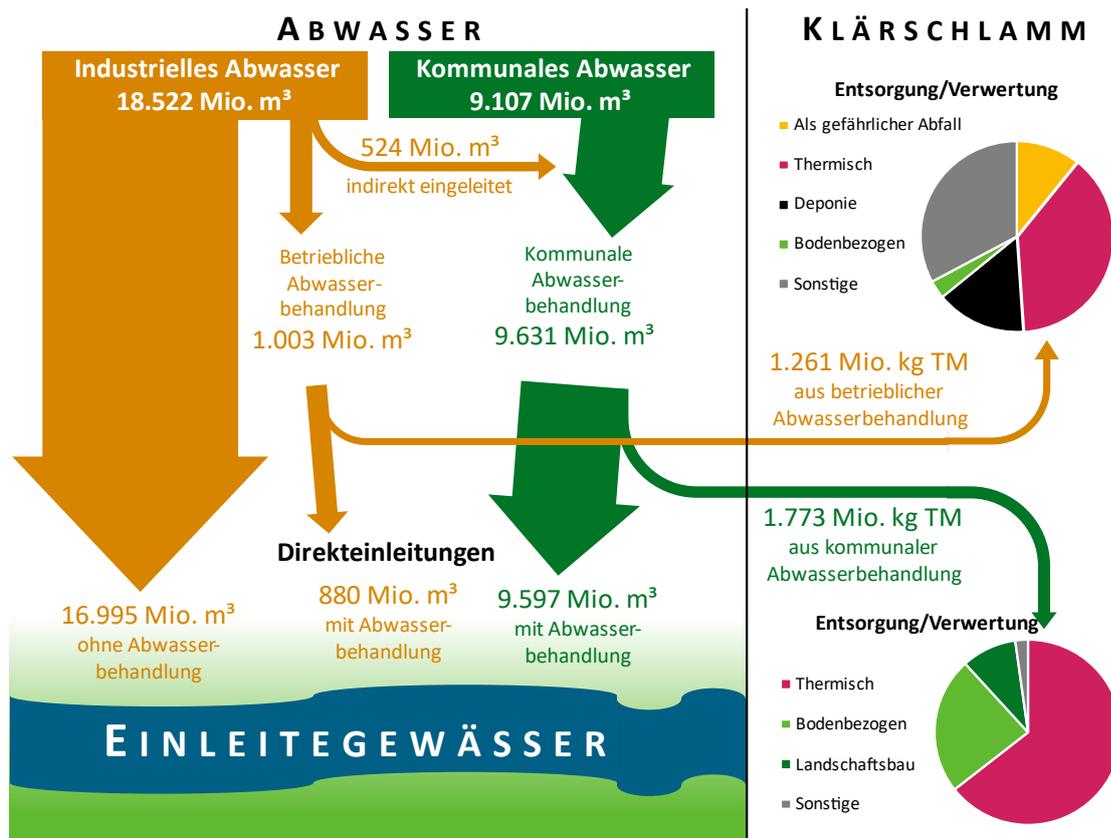
Somit können lediglich breite Spannen für die Gesamtfrachten an Stickstoff und Phosphor in einzelnen Branchen angegeben werden. Insgesamt liegt somit die Nährstofffracht in Milch-, Fleisch- und Fischverarbeitung sowie der Brauereiindustrie nach dieser Berechnung bei 2-8 Mio. kg Phosphor und 10-25 Mio. kg Stickstoff.

Unklar ist, welcher Anteil hier abwasserseitig (bei Direkteinleitung) vorliegt und welcher Anteil in den Klärschlamm oder Bioabfall transferiert wird. Nach Berechnungen aus den Branchensteckbriefen produzieren die zugehörigen Branchen eine jährliche Abwassermenge von insgesamt rund 118 Mio. m³. Es ist jedoch nicht bekannt, welcher Anteil davon nach einer industriellen Abwasserbehandlung direkt eingeleitet wird und welcher Anteil indirekt eingeleitet und in der kommunalen Abwasserbehandlung mitbehandelt wird und somit kein zusätzliches industrielles Nährstoffpotenzial in Form von Abwasser oder Schlamm darstellt. Aus einer Abfrage an die Bundesländer war es jedoch möglich, die industriell direkt eingeleiteten Gesamtfrachten aufzustellen und zu vergleichen.

Diese 118 Mio. m³ erscheinen gering im Vergleich zur Gesamtmenge des 2016 insgesamt angefallenen industriellen Abwassers von 18.522 Mio. m³ (vgl. Abbildung 5). Mit über 90 % wird der größte Anteil dieses Industrieabwassers jedoch ohne weitere Abwasserbehandlung direkt eingeleitet; dies ist dadurch zu begründen, dass rund 90 % des Industrieabwassers aus Kühlsystemen stammt. Rund 1.000 Mio. m³ werden in industriellen Abwasserbehandlungsanlagen für die Direkteinleitung aufbereitet, während 524 Mio. m³ in der kommunalen Abwasserbehandlung behandelt werden. Diese entspricht mit über 9.600 Mio. m³ mehr als 90 % der gesamten Abwasserbehandlung.

Abbildung 5: Abwasser und Klärschlamm aus industriellen und kommunalen Quellen

Behandlung und Entsorgung als Massenströme, 2016. Blockpfeile sind nicht maßstabsgetreu



Quellen: DeStatis (2018a; 2018b; 2018c)

Trotz dieses kleinen Anteils der industriellen Abwasserbehandlung entstammt mit 1.261 Mio. kg TM ein großer Anteil von über 40 % der gesamten Klärschlammproduktion im Jahr 2016 der industriellen Abwasserbehandlung (Abbildung 5). Weniger als 5 % des industriellen Klärschlammes werden nach statistischem Bundesamt bodenbezogen verwertet gemäß AbfKlärV. Mit 38 % ist die thermische Verwertung am verbreitetsten für diesen Abfall, während weitere 33 % deponiert und über 10 % als gefährliche Abfälle entsorgt werden müssen. (DeStatis, 2018c)

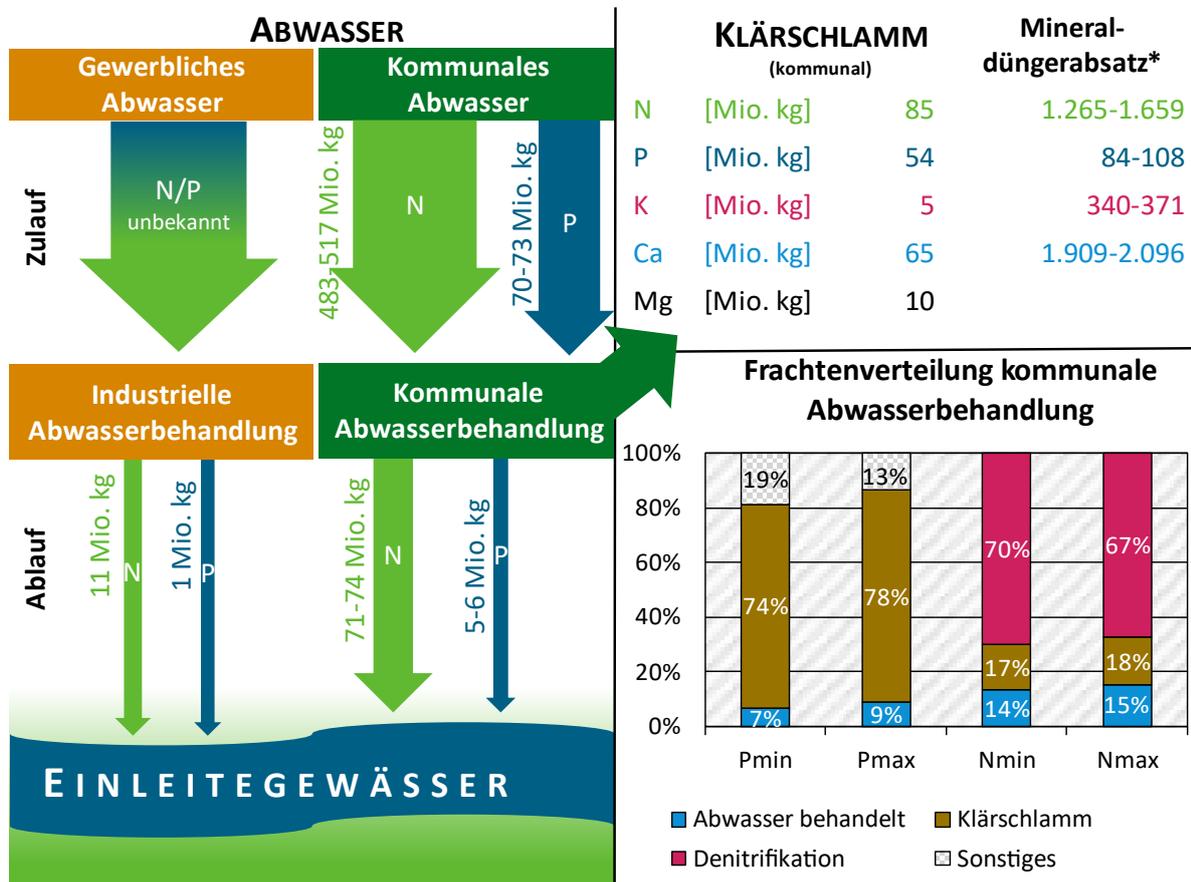
Beim kommunalen Klärschlamm ist die thermische Verwertung mit einem Anteil von rund 64 % im Jahr 2016 noch höher, allerdings hat auch die bodenbezogene Verwertung einen deutlich höheren Stellenwert mit rund 24 %. Dem ist jedoch hinzuzufügen, dass sich dieses Verhältnis seit dem Jahr 2017 weiter verschoben hat mit einem Verbrennungsanteil von 74 % und 16 % bodenbezogener Verwertung im Jahr 2019 (DeStatis, 2022c). Für den allgemeinen Vergleich der Massenströme wurden Zahlen aus dem Jahr 2016 herangezogen, da die Zahlen für die industrielle Abwasserbehandlung hier am umfangreichsten sind.

Auf Basis verschiedener, teils eigens in den Bundesländern abgefragter Datengrundlagen (Nährstofffrachten aus industrieller Direkteinleitung und aus bodenbezogener Klärschlammverwertung) konnten insbesondere für Stickstoff und Phosphor Gesamtfrachten in verschiedenen Abschnitten der Abwasserbehandlung bilanziert werden.

Eine gute Grundlage zur Bilanzierung der kommunalen Zulaufmengen bieten die jährlichen Leistungsnachweise der Deutschen Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. (DWA) aus den Jahren 2017-2020, an denen sich jeweils über 5.000 der insgesamt 9.105 Abwasserbehandlungsanlagen beteiligten; das entspricht mehr als 85 % des kommunalen behandelten Abwassers. In diesen 4 Jahren lagen die Zulaufkonzentrationen für Stickstoff und Phosphor bundesweit konstant bei 50-54 mg N/l und bei 7-8 mg P/l. (DWA, 2019; 2020; 2021)

Abbildung 6: Nährstofffrachten aus industriellen und kommunalen Quellen

Abwasserbehandlung und Klärschlammproduktion (2016) sowie Verteilung der Nährstofffrachten auf verschiedene Senken innerhalb der Abwasserbehandlung mit Maximierung der erfassten Ströme (Pmax bzw. Nmax) und Maximierung der unbekanntenen Senken (Pmin/Nmin)



* Mineraldüngerabsatz der Wirtschaftsjahre 2016/2017-2020/2021 als Vergleichsgröße

Quellen: Zulaufmengen kommunal nach DWA (2019; 2020; 2021); Ablaufmengen kommunal nach Thru.de (2020) und DeStatis (2018b); vgl. Kapitel 3.2.2; Ablaufmengen industriell aus Abfragen der Bundesländer (vgl. Kapitel 8.1.3); Mineraldüngerabsatz nach DeStatis (2022b); Frachten in Klärschlamm aus Rohdaten der Klärschlammberichte (vgl. Kapitel 4.4)

Mit der Menge von 9.631 Mio. m³ in kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen behandeltem Abwasser im Jahr 2016 ergibt sich eine Gesamtfracht von etwa 483-517 Mio. kg Stickstoff und 70-73 Mio. kg Phosphor. Verglichen mit dem jährlichen Mineraldüngerabsatz der letzten 5 Wirtschaftsjahre 2016/2017 bis 2020/2021 entspricht dies Anteilen von 29-41 % für Stickstoff und 65-87 % für Phosphor.

Diese Potenziale sind für den Stickstoff aktuell kaum extrahierbar, da weniger als 20 % der Gesamtfracht im Zuge der Abwasserbehandlung in den Klärschlamm transferiert wird (Abbildung 6). Der weitaus größte Anteil wird mit bis zu 70 % über die Denitrifikation ungenutzt in die Atmosphäre abgeleitet. In dieser Zahl sind jedoch unbekannte Senken inbegriffen, die für den Phosphor bei 13-19 % liegen.

Diese Senken entsprechen Nährstofffrachten aus dem unbehandelten Abwasser, die überschüssig sind neben den errechneten Frachten in Klärschlamm und abgeleitetem Abwasser. Dennoch ist ein hoher Anteil von weit über 50 % des Stickstoffpotenzials zu erwarten, der aufgrund der konventionellen Abwasserbehandlung einer Rückgewinnung nicht zur Verfügung steht.

Für den Phosphor sind die Frachten zu einem größeren Anteil extrahierbar, da im Zuge der Abwasserbehandlung über 70 % der Gesamtfrachten im unbehandelten Abwasser Deutschlands in den Klärschlamm transferiert werden. Ein Blick auf die Rohdaten der Klärschlammberichte zeigt, dass rund 85 % der in Klärschlamm enthaltenen Phosphorfracht von 54 Mio. kg aus Klärschlämmen stammt, die oberhalb der Rückgewinnungsgrenze liegen (Abbildung 7).

Mit der Annahme, dass diese Klärschlämme künftig verbrannt werden und eine Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammverbrennungssasche (KSA) mit einer Rückgewinnungsrate von 80 % (gesetzliche Mindestanforderung) durchlaufen, ergibt sich eine Nettorückgewinnung von 68 % im Vergleich zur Gesamtmenge an Phosphor. Eine Rückgewinnung aus Klärschlämmen mit weniger als 20 g/kg TM (nicht rechtssicher, sondern Grenze scharf gezogen) wird in diesem Szenario nicht angenommen. Somit ergibt sich eine künftig rückgewonnene Phosphormenge von etwa 37 Mio. kg, was einem Anteil von 38 % des mittleren jährlichen Mineraldüngerabsatzes der 5 Wirtschaftsjahre 2016/2017-2020/2021 entspricht. Dies stellt eine starke Steigerung dar gegenüber der vorigen allein bodenbezogenen Verwertung, über die seit 2013 jährlich weniger als 15 % (im Vergleich zum oben genannten Mineraldüngerabsatz) Phosphor rückgewonnen wurden mit abnehmender Tendenz (Abbildung 7).

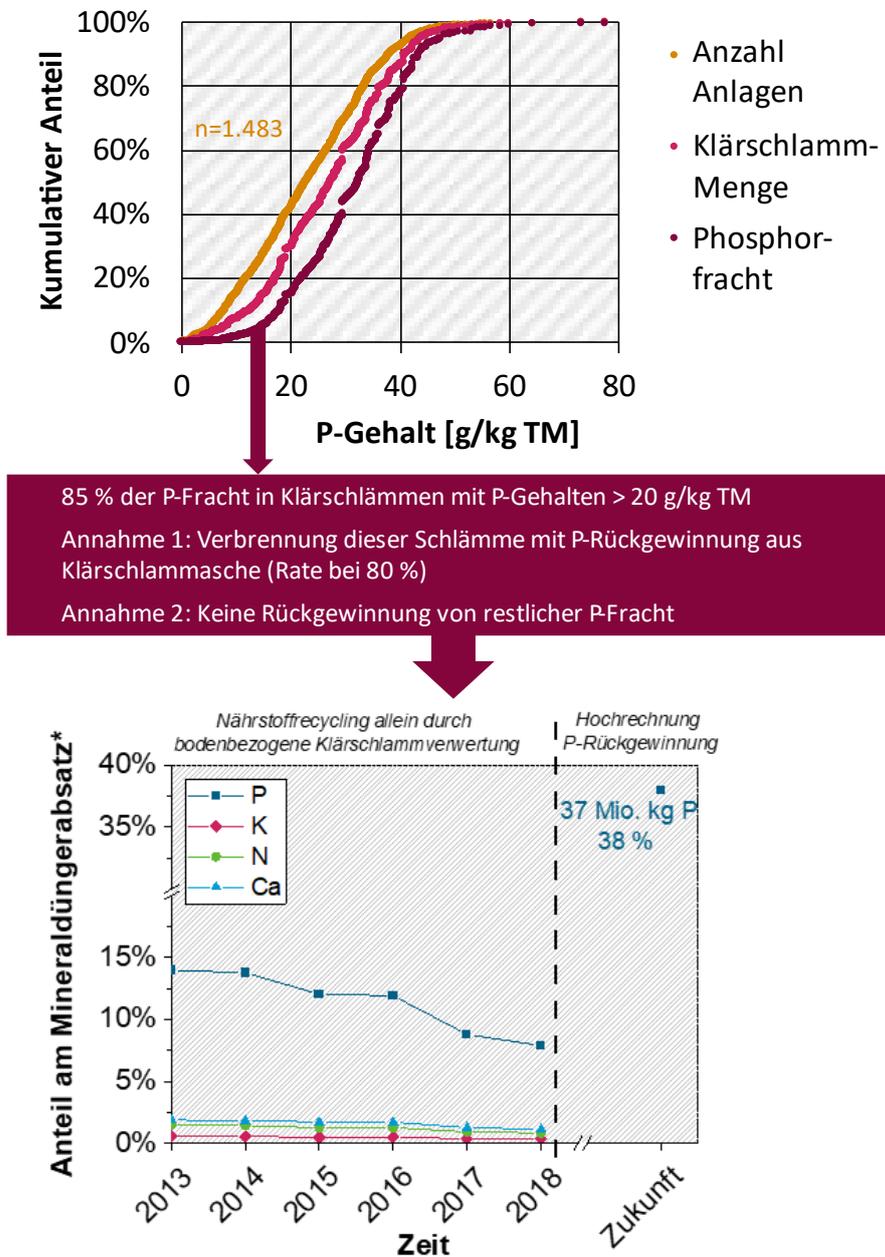
Andere Nährstoffe wie Calcium, Kalium und Stickstoff liegen in Klärschlamm im Vergleich zum Mineraldüngerabsatz in sehr niedrigen Mengen vor. Die über die bodenbezogene Verwertung rückgewonnenen Frachten liegen seit 2013 durchweg bei weniger als 2 % des jeweiligen Mineraldüngerabsatzes. Die Nährstoffverluste, die infolge der neuen Regelungen im Dünge- und Abfallrecht bilanziert werden sollten, müssen noch niedriger liegen und sind damit vernachlässigbar gegenüber der deutlichen Steigerung der Phosphorrückgewinnung.

Dem ist jedoch hinzuzufügen, dass für Stickstoff aktuell der größte Anteil der Gesamtfrachten in kommunalem Abwasser einer Rückgewinnung nicht zugänglich ist und dass die Gesamtfrachten an weiteren Nährstoffen wie Kalium, Calcium und Magnesium nicht bekannt sind. Eine Betrachtung dieser Potenziale würde jedoch ein umfangreiches Monitoring über Verbände wie etwa die DWA voraussetzen, da repräsentative Daten weder von Zulauf- noch Ablaufrachten für die oben genannten Nährstoffe in kommunalem Abwasser existieren. Diese Betrachtung kann wichtige neue Erkenntnisse im Sinne einer Potenzialidentifizierung liefern, da Messungen aus den 4 industriellen Abwasserbehandlungsanlagen innerhalb des Vorhabens darauf hinweisen, dass Nährstoffe wie Kalium, Calcium, Magnesium und Natrium durch die Abwasserbehandlung weniger stark als Phosphor in den Schlamm transferiert werden (teilweise weniger als 10 %). Kaliumpotenziale in Bioabfällen und Abwasserschlämmen der Milchindustrie können jedoch bei einem teilweisen Transfer in den Schlamm vielfach höher als in kommunalen Klärschlämmen ausfallen (vgl. Kapitel 9.4).

Die Nährstofffrachten in industriellem Klärschlamm konnten nicht umfänglich bilanziert werden, da die Zulaufkonzentrationen unbekannt bzw. nicht verallgemeinerbar sind (Branchenzusammensetzung unter den Direkteinleitern unbekannt).

Abbildung 7: Überblick Berechnung der künftigen Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm

Auf Basis der Rohdaten der Klärschlammberichte (vgl. Kapitel 4.2.1) im Vergleich zum Mineraldüngerabsatz und allein bodenbezogener Verwertung.



* Mineraldüngerabsatz der Wirtschaftsjahre 2016/2017-2020/2021 als Vergleichsgröße
Quellen: DeStatis (2018c; 2022b; 2022c)

Auch die Betrachtung weiterer extrahierbarer Wertstoffe in kommunalem und industriellem Abwasser musste aufgrund der rudimentären Datenlage zurückgestellt werden. Für die verschiedenen Industriezweige bzw. Wertstoffe erfolgte eine systematische Literaturrecherche zu Abwasser und Abwasserinhaltsstoffen in den Branchen. Hierbei wurden kaum bis keine Daten (Abwassermengen, Wertstoff-Konzentrationen oder Frachten der Wertstoffe in den betreffenden Branchen) gefunden. Einzeldaten aus verfügbaren internationalen Studien in Fachzeitschriften zu dem Themenkomplex waren nicht geeignet, um eine Gesamtberechnung durchzuführen.

Aus diesem Grund wurde dieser Untersuchungsstrang zurückgestellt. Für die systematische Betrachtung von Wertstoffpotenzialen in der Industrie müssen zunächst bedeutende Wertstoffe nach Branchen identifiziert werden. Dieses Thema bietet ausreichend Material für ein eigenes Vorhaben. Es ist festzuhalten, dass eine frühzeitige Einbindung von Verbänden für ein solches Vorhaben entscheidend ist. Die Anwerbung von industriellen Abwasserbehandlungsanlagen für eine Beprobung innerhalb des Vorhabens hat sich als zeit- und arbeitsintensiv erwiesen; mehrere Anlagenbetreiber haben sich zudem umentschieden und nach voriger Zusage eine Absage erteilt.

Summary

This project provides an overview of important nutrient potentials and future losses, particularly of nitrogen and phosphorus (as well as potassium, magnesium, and calcium in sewage sludge) from municipal and industrial wastewater treatment. Against the background of the amended Sewage Sludge Ordinance (AbfKlärV 2017) implementation, open questions regarding the enforcement were investigated. These results are presented in this final report and recommendations derived from the results. The subjects of this investigation are monthly phosphorus fluctuations (phosphorus content) in municipal sewage sludge and a comparison of the equivalent methods for phosphorus determination in sewage sludge according to AbfKlärV.

Since 2017, according to the amended Sewage Sludge Ordinance, there is an obligation in Germany to recycle² phosphorus from sewage sludge from 2029 (AbfKlärV 2017). Contrary to what was announced in the coalition agreement in 2013, this recycling obligation does not apply to other nutrients such as nitrogen, potassium, magnesium, and calcium (Bundesregierung, 2013). However, during the stricter regulations on agricultural sewage sludge utilization according to DüV (2017) and amendment of AbfKlärV (2017), a strong decrease in sewage sludge applied for fertilizer purposes is to be expected.

Agricultural sewage sludge utilization will be banned from 2029 for all wastewater treatment plants (WWTPs) in size class (SC) 5, which corresponds to plants with a capacity of more than 100,000 population equivalents (PE). From 2032, this restriction will be extended to wastewater treatment plants of SC 4b (50,001-100,000 PE). In addition, from 2029, an obligation to recycle phosphorus from sewage sludge (possibly via technical or agricultural recycling) will apply to all WWTPs with sewage sludges that have phosphorus contents of 20 g/kg dry matter (DM) and more. (AbfKlärV 2017)

As a result of the legal innovations, phosphorus is specifically recycled and other nutrients that were previously utilized agriculturally with the sewage sludge are neglected. In addition to these losses, there is nutrient potential that has not been utilized for decades. These include residual loads of nutrients discharged directly with the treated municipal and industrial wastewater and municipal and industrial sewage sludge that is not utilized for agricultural purposes. The project "Estimation of additional recyclable substances that can be extracted from municipal and industrial wastewater and sewage sludge" (acronym "extraWERT") aims to assess this potential and identify opportunities for exploitation in the form of suitable processes.

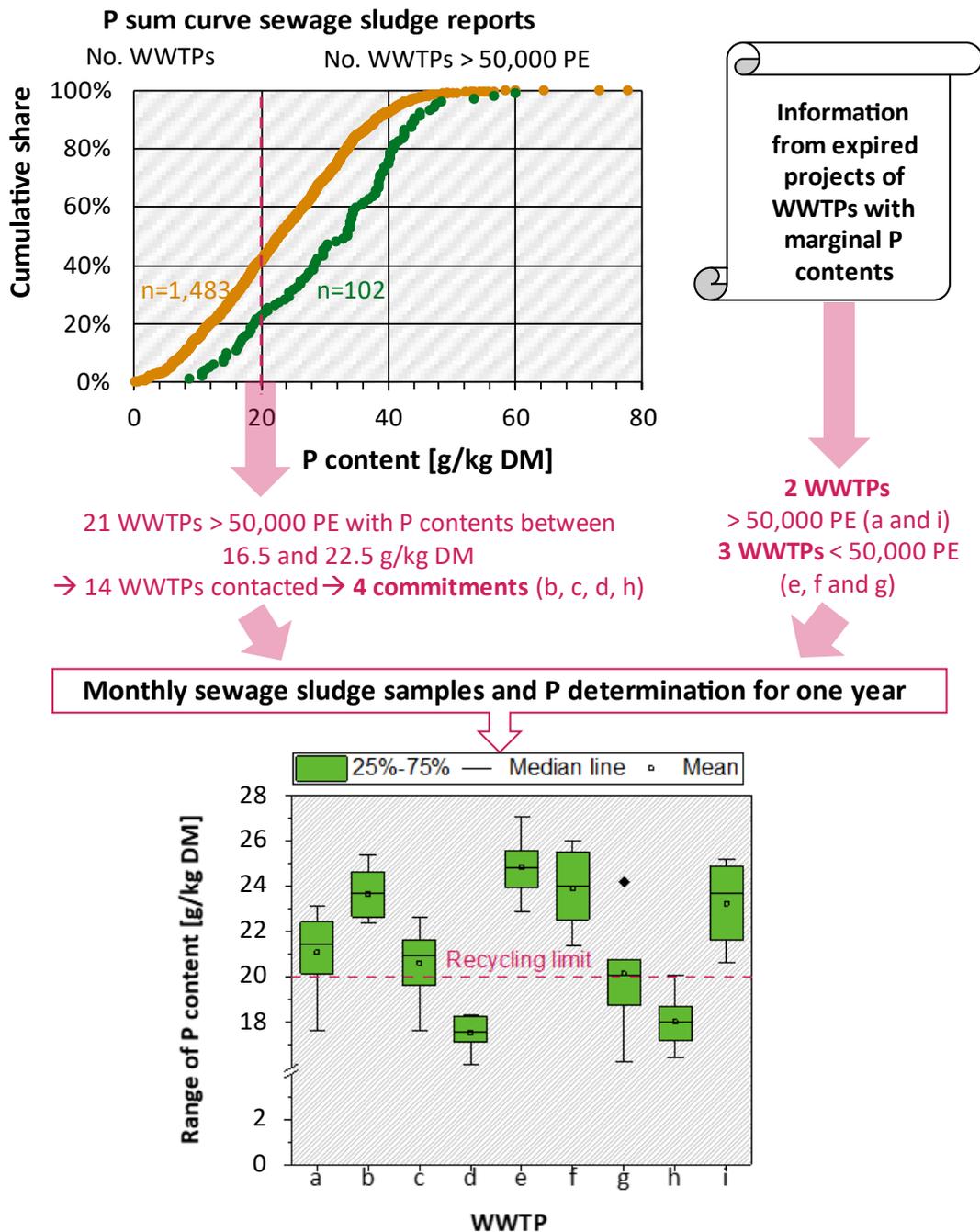
In Germany, agricultural sewage sludge utilization takes place in 14 of 16 federal states. A part of the raw data pool (WWTP name, sewage sludge amount, capacity, nutrient content) of 11 sewage sludge reports could be viewed and evaluated. This corresponds to about 60% of the sewage sludge volume spread in agriculture in 2016. Overall, agricultural sewage sludge utilization in Germany declined by a quarter from 2016 to 2017, with regional drops of between 5% and 90% (DeStatis, 2022c). However, the potential that will be lost because of recent legal changes (DüV, DüngG, AbfKlärV) is in the low single-digit percentage range compared to the average annual mineral fertilizer sales. Out of 1,483 WWTPs considered, 40 % fell below the recycling limit (cf. Figure 1, orange cumulative curve), which corresponds to about 15 % of the phosphorus load. However, most of the analyses within the sewage sludge report raw data were single values. From this observation, the objective was derived to investigate the monthly fluctuations of the phosphorus content in sewage sludge over a period of 1 year.

² In the real sense, phosphorus recovery is meant (technical nutrient recovery is not equal to direct recycling). However, the word "recycling" is chosen because "phosphorus recovery" is also an important parameter for phosphorus analysis later in the summary

This issue came from lacking requirements for the frequency, length, and intervals of phosphorus determination in sewage sludge within the ordinance and the implementation guidelines. However, these requirements are important to determine with legal compliance whether a sewage sludge falls below the recycling limit of 20 g P/kg DM.

Figure 1: Wastewater treatment plants (WWTP) for monthly phosphorus determination

Selection procedure of the WWTPs, results of the investigation and recommendation derived for legally compliant phosphorus determination in sewage sludge



Recommendation: Monthly sampling and P analysis for one year
75th percentile applies: 3/12 exceedings allowed

Reference: Raw data of the sewage sludge reports; cf. chapter 4.1 (German)

For this purpose, 9 municipal WWTPs with a borderline (17-23 g/kg DM) phosphorus content in the sludge were regularly sampled over a period of 1 year. The object of investigation is sewage sludge in the legal sense of the AbfKlärV, i.e., the sludge after completed wastewater treatment immediately before disposal (mostly stabilized, dewatered sewage sludge).

The WWTPs were identified based on raw data of the sewage sludge reports and from older projects (Figure 1) and contacted if possible (anonymized data for some federal states). Among the 9 successfully recruited WWTPs (numbered a-i), different types of sewage sludge stabilization (anaerobic/simultaneously aerobic), sewage sludge dewatering (chamber filter press/centrifuge) and the focus in phosphorus elimination (biological/chemical) are represented, which have an impact on the sewage sludge composition (for details see chapter 5.3).

The investigations of the phosphorus content in monthly sewage sludge samples of the 9 WWTPs were carried out via aqua-regia digestion and analysis with ICP-OES. Other elements analyzed were carbon, nitrogen, hydrogen, potassium, calcium, magnesium, sodium, sulfur, aluminum, iron, manganese, copper, zinc, arsenic, nickel, molybdenum, tin, lead, and chromium. Loss on ignition (550 °C) was also determined in the monthly samples. Phosphorus soluble in NAC was measured in individual samples. Detailed results on these additional parameters and reasons for phosphorus variation can be found in chapter 5.3.1-5.3.3.

Of the 9 regularly sampled WWTPs, the sewage sludge from 4 plants showed all determined phosphorus contents above the recycling limit and 1 below the limit in the observed year (see Figure 1). 4 WWTPs showed phosphorus contents above and below the limit their sewage sludges. Only 1 plant of these 4 WWTPs is below the limit according to the mean value, and 2 according to the median. The borderline case is WWTP g, which shows the greatest fluctuations in phosphorus content over the observed year with around 13 % *RSD* or *CV* (otherwise 4-8 % depending on the plant). However, if the 75th percentile is considered, WWTP g is well above the limit.

Based on the results of this sampling and measurement campaign, monthly sampling, and phosphorus measurement for 12 consecutive months is recommended (seasonal effects possible) for a legally compliant determination of phosphorus levels. The 75th percentile can be used as a limit, so that exceeding the recycling limit is permissible in 3 out of 12 months.

12 sewage sludges from this annual monitoring were also used to compare the different methods for phosphorus determination in sewage sludge, which are equivalent according to AbfKlärV (2017) and the "Fachmodul Abfall"³. The equivalence was doubted by various federal inspection agencies (state representatives in the LAGA). Moreover, there are no official procedure characteristics for the 3 analytical methods ICP-OES, ICP-MS and photometric phosphorus determination with ammonium molybdate for phosphorus determination in the sample matrix sewage sludge. Differences compared to the wastewater samples listed in the DIN standards are particularly higher concentrations, whereby interferences with the measurement are conceivable.

A total of 14 sewage sludges from 11 different WWTPs and 1 mixed sample were digested in this analytical comparison, each in fivefold determination with 3 different extraction methods (in aqua-regia). Phosphorus was determined by ICP-OES, ICP-MS and photometrically with ammonium molybdate according to the DIN standards mentioned in the regulation.

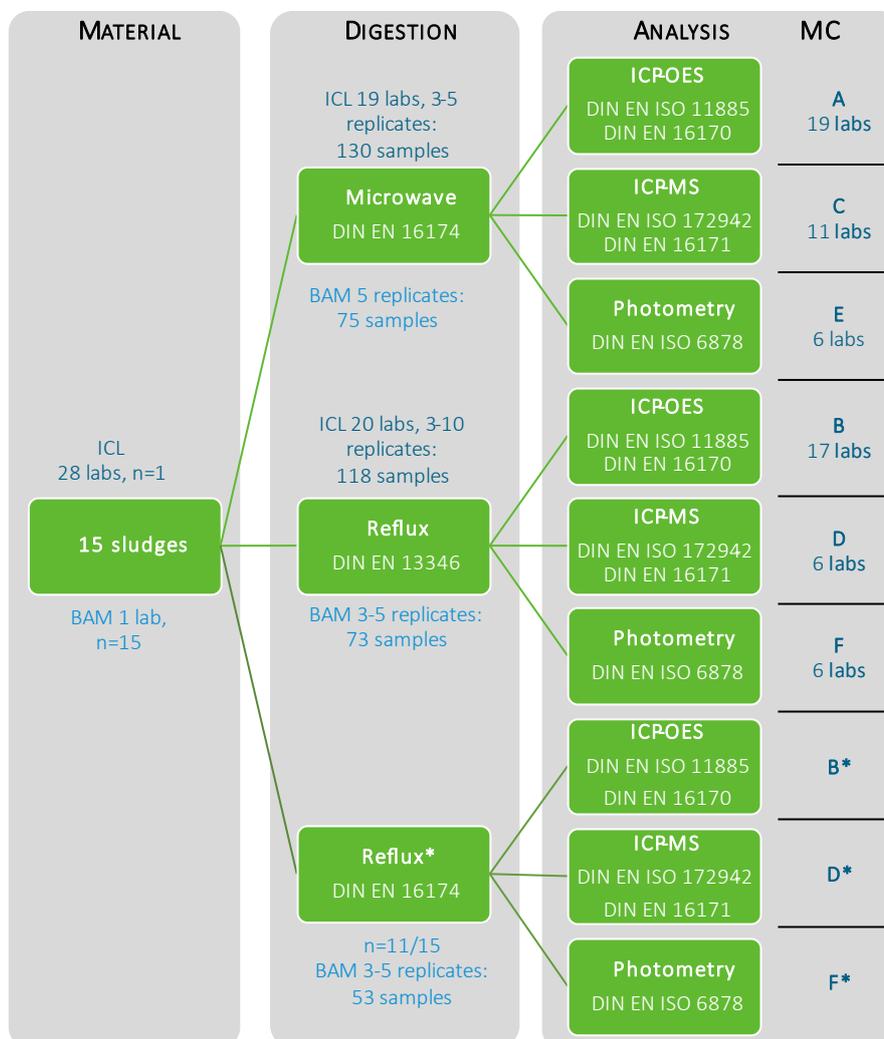
³ The „Fachmodul Abfall“ is a paper published by the federal government and states waste working group (German LAGA) that regulates, among other things, the competence determination and approval of inspection agencies according to the German sewage sludge, biowaste, waste oil and waste wood ordinances.

From the combination of digestion and measurement methods, the different method classes (MC) A-F were created (cf. Figure 2). Depending on the standard applied or the wavelength used for photometry, the MCs were each divided into 2 method combinations (A1, A2, B1, B2, etc.). The mixed sample was examined in detail with the equivalent standards in an interlaboratory comparison (ICL) as triplicates (minimum), in which 28 laboratories participated with often several MCs per laboratory.

The 15 sewage sludges differed greatly in their composition, especially regarding their carbon and calcium contents and the loss on ignition. Thus, different matrices could also be investigated. More detailed information on the characterization of the sludges can be found in chapter 6.2.1.

Figure 2: Scheme of equivalence investigations for different phosphorus determination methods in sewage sludge

Sample preparation and analysis, distribution in method classes (MC)



* Expanded reflux digestion with additional acid volumes depending on the carbon content cf. chapter 6.2.2 (German)

The determined phosphorus contents show, depending on the method, both in the ICL (one sewage sludge) and in the BAM tests (15 sewage sludges), the tendency that microwave digestions yield higher results than reflux digestions and ICP-OES measurements yield higher results than ICP-MS measurements and photometry.

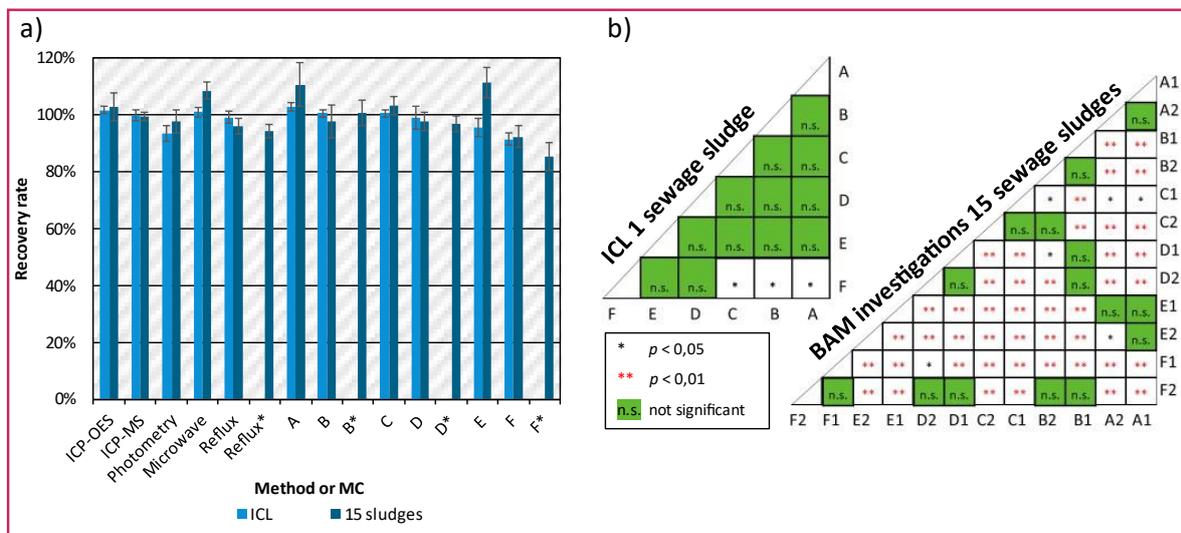
The lowest results in each case are observed in carbon-rich samples digested with additional HNO₃ under reflux conditions (DIN EN 16174:2012) after photometric determination (VK F*). Due to the limited number of participants, this "extended" reflux (also named reflux* or MCs B*, D* and F*) was explicitly not performed within the framework of the ICL.

For better comparability of the highly different phosphorus contents in the investigated sewage sludges, the results were standardized to the grand mean (over all method combinations) and to the mean value per digestion method. The 15 sewage sludges can thus be summarized by means of the respective recovery rates (related to the normalization, since no "true" value is known) and the differences in the results can be statistically checked.

In the BAM tests on 15 samples, these phosphorus recovery differences are significant in most cases (according to *t*-tests assuming different variances: Figure 3), in the ILC for MC F (photometric determination after reflux digestion) compared to MC A-C (ICP-OES, ICP-MS after microwave digestion). However, the low number of participants for photometry should be noted (8 laboratories in total), since this method is hardly used for phosphorus determination in sewage sludge for several reasons. In addition to the statistically tested differences, there are qualitative disadvantages of the analytical methods ICP-MS and photometry for the parameter phosphorus in sewage sludge (cf. chapter 6.2.3.1).

Figure 3: Comparison of phosphorus determination methods – summary

Recovery rates (a) by method or method class (MC) related to the grand mean and statistical evaluation as cascade of *t*-tests (b)



Recommendation: Method combination aqua-regia microwave digestion and ICP-OES analysis for phosphorus determinations in sewage sludge

* Expanded reflux digestion with additional acid volumes depending on the carbon content cf. chapter 6.2.2 (German)

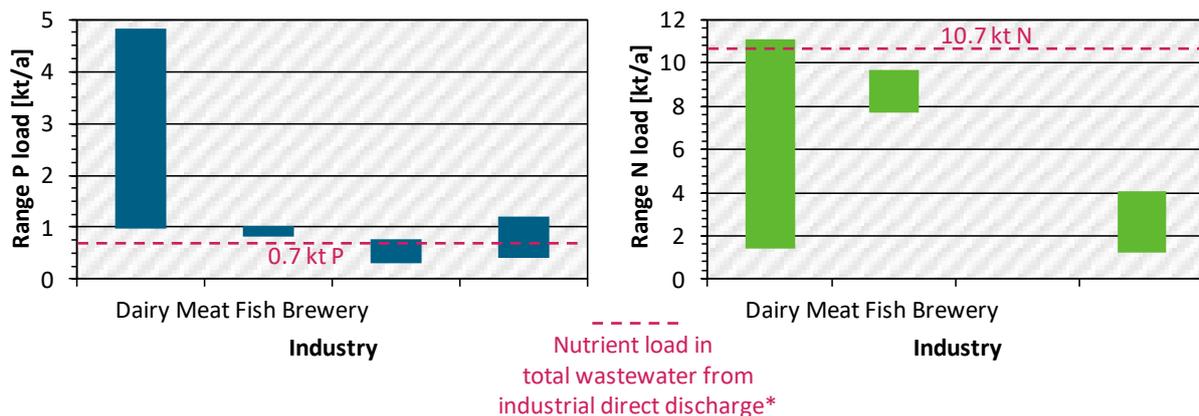
Overall, the analysis methods appear to be comparable due to the limited variations (maximum scattering of ± 21 % between the method combinations), but not equivalent in the strict sense. Exclusion of certain methods is also not legally possible.

However, for the reasons mentioned above, the contractors recommend the aqua-regia digestion in the microwave followed by ICP-OES analysis (MC A) as the best tested method to determine the phosphorus content in sewage sludge (more detailed summary of the justification chapter 6.4).

Regarding additional nutrient potentials from commercial sources, the food industry lends itself to special consideration. Industry profiles for the dairy, meat, fish, potato, yeast, and brewing industries can be found in the appendix (chapter C.1-C.6). However, a calculation of totally additional nutrient potentials from the food industry in wastewater and wastewater sludge was not possible because of lacking data (no information on the proportion of direct dischargers or the volume of directly discharged wastewater volumes by industry). In addition, information on wastewater generation and mean nutrient concentrations is limited or differs greatly even within the same industry (cf. dairy industry Figure 4). This strong heterogeneity of nutrient concentrations can be confirmed by sampling 4 industrial WWTPs from the dairy industry within the project (cf. chapter 9.4).

Figure 4: Total nutrient loads in wastewater and sludges of the food industry by sector

Calculated based on concentrations in untreated wastewater, wastewater production and effluent limits by sector (cf. chapter 8.3.3) and comparison** to total industrial loads from direct discharge



* From survey in the federal states: cf. chapter 8.1.2 (German)

** Not only additional loads as an unknown share are indirectly discharged to municipal wastewater treatment

Thus, only wide ranges can be given for the total loads of nitrogen and phosphorus in individual industries. According to this calculation, the total nutrient load in the dairy, meat, fish, and brewing industries is 2-8 m. kg phosphorus and 10-25 m. kg nitrogen.

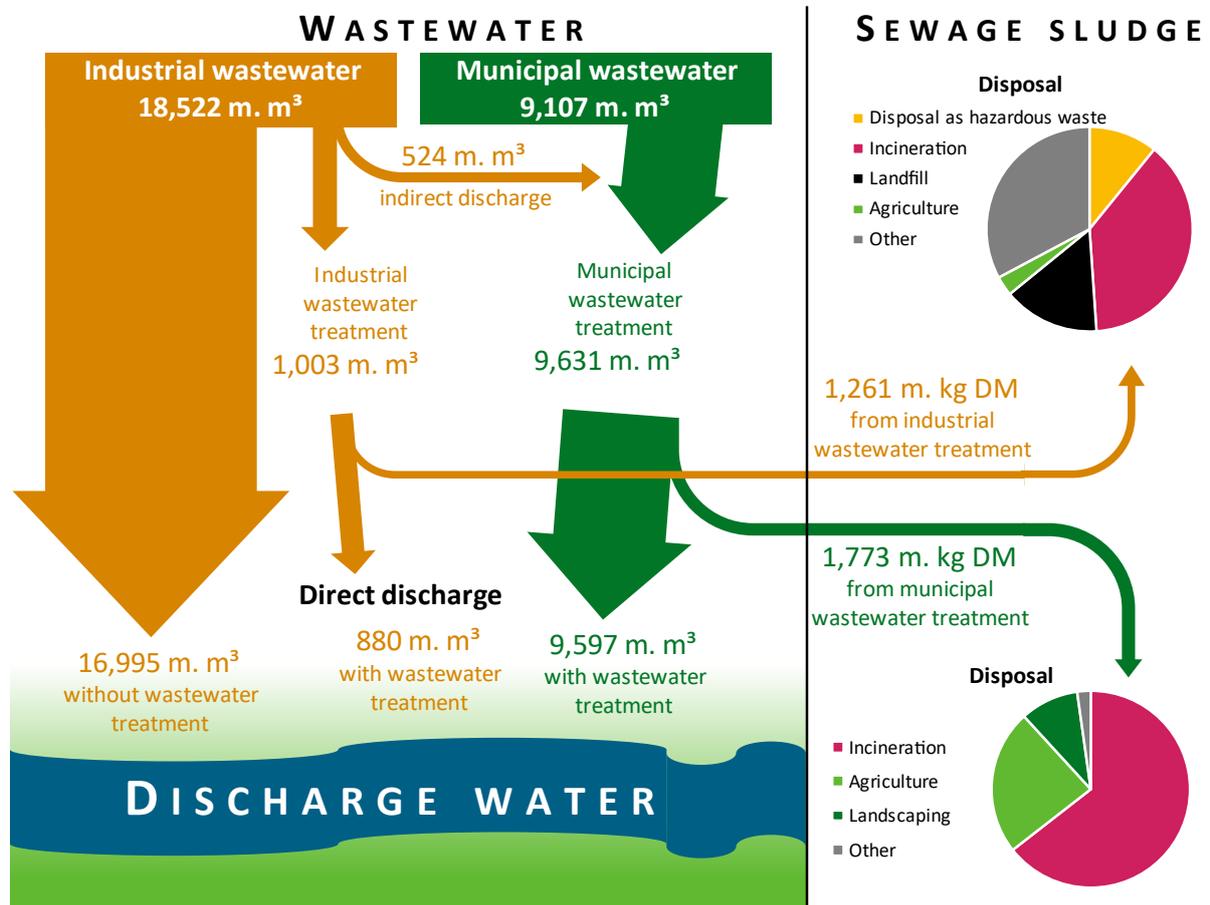
However, it is unclear what proportion is present on the wastewater side (in the case of direct discharge) and what proportion is transferred to sewage sludge or biowaste. According to calculations from the industry profiles, the associated industries produce a total annual wastewater volume of around 118 m. m³. However, it is not known what proportion of this is directly discharged after industrial wastewater treatment and what proportion is indirectly discharged and co-treated in municipal wastewater treatment (and thus does not represent additional industrial nutrient potential). From a query to the federal states, however, it was possible to compile and compare the total industrially directly discharged loads of Germany.

These 118 m. m³ appear low compared to the total amount of industrial wastewater generated in 2016 of 18,522 m. m³ (see Figure 5). However, the largest share of > 90% is directly discharged without further wastewater treatment. A reason is the high share of industrial wastewater (around 90%) coming from cooling systems.

Around 1,000 m³ is treated in industrial WWTPs for direct discharge, while 524 m³ is treated in municipal WWTPs. With more than 9,600 m³, this corresponds to more than 90% of the total wastewater treatment.

Figure 5: Wastewater and sewage sludge from industrial and municipal sources

Treatment and disposal as mass flows, 2016. Block arrows are not to scale



References: DeStatis (2018a; 2018b; 2018c)

Nevertheless, more than 40 % of the total sewage sludge production in 2016, which means 1,261 m. kg DM, came from industrial wastewater treatment (Figure 5). Less than 5% of the industrial sewage sludge is used for agricultural purposes. Incineration is most common for this waste at 38%, while another 33% must be landfilled and over 10% is disposed as hazardous waste (DeStatis, 2018a).

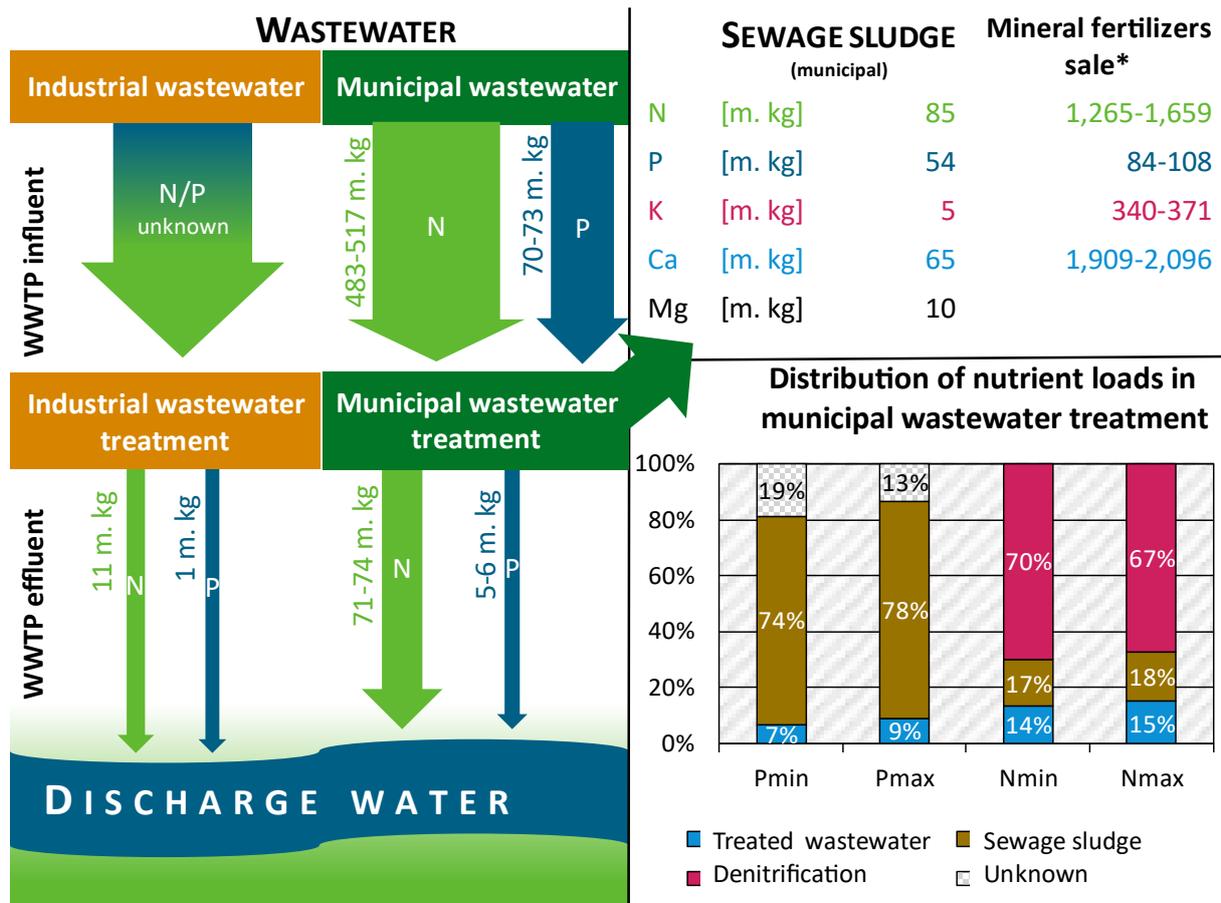
In the case of municipal sewage sludge, incineration is even higher, with a share of around 64% in 2016, although agricultural utilization also has a much higher priority at around 24%. However, it should be added that this ratio has shifted significantly in favor of incineration since 2017 and is 74% incineration and 16% agricultural utilization in 2019 (DeStatis, 2022c). For the general comparison of mass flows, data from 2016 were used, as these data for industrial wastewater treatment are most comprehensive.

It is possible to balance total loads in various sections of wastewater treatment, particularly for nitrogen and phosphorus. These calculations are based on various data pools, which were partly specifically requested from the federal states (nutrient loads from industrial direct discharge and from agricultural sewage sludge utilization).

A good basis for balancing the municipal influent loads is provided by the annual DWA performance reports for the years 2017-2020, in each of which more than 5,000 of the total 9,105 German WWTPs participated. These WWTPs correspond to more than 85% of the municipal treated wastewater. In these 4 years, influent concentrations for nitrogen and phosphorus nationwide were constant at 50-54 mg N/l and at 7-8 mg P/l. (DWA, 2019; 2020; 2021)

Figure 6: Nutrient loads from industrial and municipal sources

Wastewater treatment, sewage sludge production (2016) and nutrient load distribution in different sinks during wastewater treatment maximizing the captured flows (Pmax or Nmax) and maximizing the unknown sinks (Pmin/Nmin)



* Mineral fertilizer sales of the fiscal years 2016/2017-2020/2021 as comparison

References: Municipal influent loads based on DWA (2019; 2020; 2021); municipal effluent loads based on Thru.de (2020) and DeStatis (2018b): cf. chapter 3.2.2; industrial effluent loads from survey of federal states (cf. chapter 8.1.3); mineral fertilizer sales based on DeStatis (2022b); loads in sewage sludge based on sewage sludge raw data evaluation (cf. chapter 4.4)

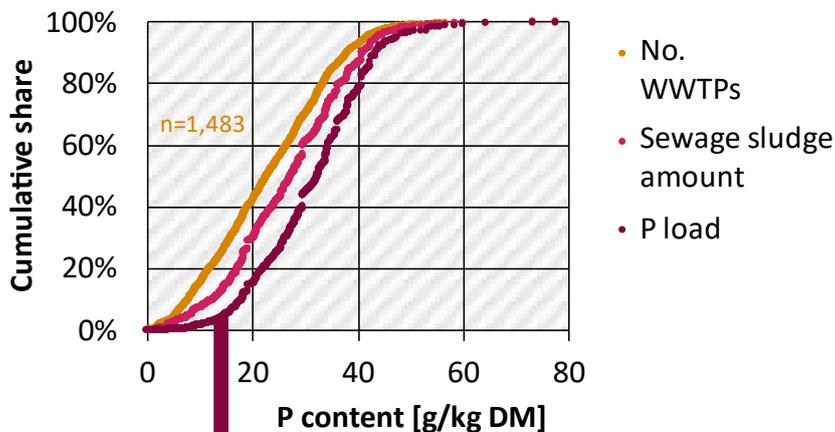
With the amount of 9,631 m. m³ of wastewater treated in municipal WWTPs in 2016, the total load is about 483-517 m. kg of nitrogen and 70-73 m. kg of phosphorus. Compared to the annual mineral fertilizer sales (of the last 5 economic years 2016/2017 to 2020/2021), this corresponds to shares of 29-41 % for nitrogen and 65-87 % for phosphorus. This potential is currently hardly extractable for nitrogen, since less than 20 % of the total load is transferred into sewage sludge during wastewater treatment (Figure 6.). Up to 70 % of the load is discharged unused into the atmosphere via denitrification. However, Figure 6 includes unknown sinks (e.g., NH₃ losses during storage), which are 13-19 % for phosphorus.

The unknown sinks correspond to nutrient loads from untreated wastewater that are surplus to the calculated loads in sewage sludge and discharged wastewater. Nevertheless, a high proportion of well over 50 % of the nitrogen potential is to be expected, which is not available for recycling due to conventional wastewater treatment.

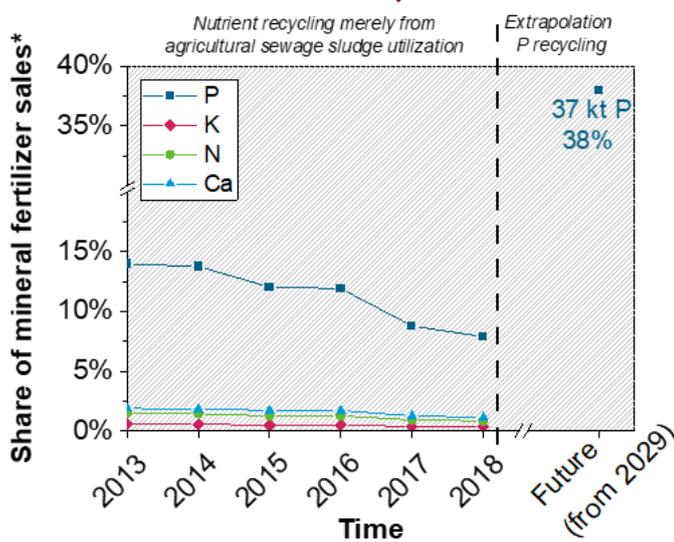
For phosphorus, the loads are extractable to a larger extent, since more than 70 % of the German total loads are transferred to the sewage sludge during the wastewater treatment. A look at the raw data of the sewage sludge reports shows that about 85 % of the total phosphorus load (54 m. kg) in sewage sludge originates from sludges above the recycling limit (Figure 7).

Figure 7: Summary calculation of future phosphorus recycling from German sewage sludge

Based on raw data of the sewage sludge reports compared to mineral fertilizers sale and recycling merely by agricultural sewage sludge utilization



85% of the P load in sewage sludges with P contents > 20 g/kg DM
 Assumption 1: Incineration of these sludges and P recycling from sewage sludge ash (rate of 80%)
 Assumption 2: No P recycling from remaining sludges (15% of the P load)



* Mineral fertilizer sales of the fiscal years 2016/2017-2020/2021 as comparison
 References: DeStatis (2018c; 2022b; 2022c)

With the assumption that these sewage sludges are incinerated in future and undergo phosphorus recycling from sewage sludge ash with a recycling rate of 80% (legal minimum requirement), this results in a net recycling of 68% compared to the total phosphorus load in sewage sludge. Recycling from sewage sludge with less than 20 g/kg DM (limit sharply drawn) is not assumed in this scenario. Thus, the amount of future recycled phosphorus is about 37 m. kg, which corresponds to 38% of the mineral fertilizer sales (mean annual sales of the 5 marketing years 2016/2017-2020/2021). This represents a strong increase compared to the previous solely agricultural recycling, through which less than 15%, compared to the above-mentioned mineral fertilizer sales, of phosphorus was recovered annually since 2013, with a decreasing trend (Figure 7).

Other nutrients such as calcium, potassium and nitrogen are present in sewage sludge in very low amounts compared to mineral fertilizer sales. Since 2013, the recovered loads via agricultural utilization have consistently been less than 2 percent of the respective mineral fertilizer sales. Nutrient losses, which should be accounted for because of recent new regulations in fertilizer and waste legislation, must be even lower and are thus negligible compared to the significant increase in phosphorus recycling.

It should be added, however, that for nitrogen the largest share of the total loads in municipal wastewater is currently not available for recycling and that the total loads of other nutrients such as potassium, calcium and magnesium are unknown. However, a consideration of these potentials would require extensive monitoring by associations such as the DWA, since no representative data of either influent or effluent loads for the above-mentioned nutrients in municipal wastewater do exist. This observation can provide important new findings in terms of potential identification, since measurements from the 4 industrial WWTPs within the project indicate that nutrients such as potassium, calcium, magnesium, and sodium are transferred to the sludge to a lesser extent than phosphorus (in some cases less than 10%). However, potassium potentials in biowaste and wastewater sludge from the dairy industry can be much higher than in municipal sewage sludge even in the case of a partial transfer into the sludge (cf. chapter 9.4).

The nutrient loads in industrial sewage sludge could not be balanced because the influent concentrations are unknown or cannot be generalized (industry composition among direct dischargers unknown). Moreover, the consideration of further extractable valuable substances in municipal and industrial wastewater had to be postponed due to the rudimentary data situation. A systematic literature search was carried out for various industrial sectors and valuable substances on wastewater and wastewater constituents in the sectors. This search revealed little to no data (wastewater quantities, concentrations of recyclable materials or loads of recyclable materials in the industries concerned). Individual data from international studies in specialist journals on the subject were not suitable for carrying out an overall calculation for Germany. For this reason, this line of investigation was postponed. For a systematic consideration of the potential for recyclables in industry, it is first necessary to identify significant recyclables by sector. This topic offers sufficient material for a separate project. It should be noted that early involvement of industry associations is crucial for such a project. The recruitment of industrial WWTPs for sampling within the project was difficult and took a lot of time and work; moreover, several plant operators have changed their minds and refused to participate after previously agreeing to do so.

1 Ziele des Forschungsvorhabens

Das Forschungsvorhaben „Abschätzung zusätzlich aus Abwasser und Klärschlämmen kommunaler und gewerblicher Herkunft extrahierbarer Wertstoffe“ (kurz: „extraWERT“) ist in seiner Entstehung, Motivation und Weiterentwicklung eng mit der AbfKlärV 2017 und ihrer Umsetzung verbunden. Diese Verordnung schreibt ab dem Jahr 2029 eine Phosphorrückgewinnung für alle Abwasserbehandlungsanlagen vor, deren Klärschlamm 20 g P/kg TM oder 2 Gewichtsprozent und mehr enthält. Abwasserbehandlungsanlagen mit einer Kapazität von 100.000 EW und weniger können ihren Klärschlamm alternativ zu einer technischen Phosphorrückgewinnung, wenn möglich weiterhin bodenbezogen verwerten. Ab 2032 verschärft sich diese Beschränkung und nur noch Anlagen mit 50.000 EW und weniger können eine bodenbezogene Klärschlammverwertung durchführen.

Die bodenbezogene Klärschlammverwertung ist bereits seit vielen Jahren rückläufig. Durch diese Ausbringungsbeschränkungen in der Landwirtschaft und weitere Faktoren, die diese Verwertungsform zunehmend unattraktiv machen bzw. rechtlich verhindern (Beschränkung der Nährstoffsalden und Düngeflächen, Ausdehnung der Dünge-Sperrfristen, Verschärfung von Grenzwerten etc.) ist eine weitere Abnahme zu erwarten. Dadurch können andere Nährstoffe, die nicht von der Phosphorrückgewinnungspflicht betroffen sind, aus dem Kreislauf verloren gehen. Diese potenziellen Nährstoffverluste durch die neuen Regelungen sind nicht im Sinne der Kreislaufwirtschaft. Das vorliegende Vorhaben soll dazu beitragen, unbeabsichtigte Verluste und Lücken bzw. noch nicht erfasste Nährstoffsinken zu erkennen, damit diese zukünftig bedacht und geschlossen werden können.

Das vordergründige und primäre Ziel ist zunächst die Abschätzung von Nährstoffpotenzialen, die von der Rückgewinnungspflicht der AbfKlärV 2017 nicht betroffen sind und von Nährstoffpotenzialen, die spezifisch durch die geänderten gesetzlichen Regelungen ausgeschleust werden. Zu dieser Fragestellung gehört unter anderem der Anteil der Abwasserbehandlungsanlagen und Klärschlämme, welche Phosphorgehalte von weniger als 20 g/kg TM aufweisen und damit von der Rückgewinnungspflicht ausgenommen sind. Zudem sind die verschiedenen Rückgewinnungsverfahren zu beachten, welche niemals eine vollständige Phosphorrückgewinnung ermöglichen.

Ein weiterer Schwerpunkt liegt auf industriellen Abwässern und hier insbesondere auf der Lebensmittelindustrie. Industrielle Abwässer sind nicht immer durch die AbfKlärV 2017 abgedeckt und können somit zusätzliche Nährstoffpotenziale enthalten. Auch andere Wertstoffe neben den Hauptnährstoffen sollen innerhalb des Vorhabens betrachtet und wichtige Quellen identifiziert werden.

Während der Laufzeit des Vorhabens ergaben sich weitere Fragestellungen speziell zum Vollzug der AbfKlärV 2017. So liegen keine Vorgaben zu Untersuchungshäufigkeit, -Intervallen und -Zeitraum vor, um den Phosphorgehalt in Klärschlamm sicher zu bestimmen und somit festzulegen, ob eine Abwasserbehandlungsanlage unter die Phosphorrückgewinnungspflicht fällt oder nicht. Zudem existieren nach Verordnung verschiedene Messverfahren und Aufschlussverfahren für Phosphor in Klärschlamm, die rechtlich als gleichwertig eingestuft sind. Es fehlen jedoch offizielle Verfahrenskenndaten in den entsprechenden Normen zur Phosphorbestimmung in Klärschlamm und die Gleichwertigkeit ist somit nicht nachgewiesen. Infolge dieser Umsetzungsfragen entwickelte sich das Vorhaben innerhalb der Laufzeit weiter und 2 weitere größere Ziele wurden festgelegt. Aus der ersten Fragestellung resultierte die Untersuchung der Phosphorschwankungen im Klärschlamm im Jahresverlauf. Daraus soll eine Empfehlung für die Probenahmestrategie abgeleitet werden sowie für die Aussage, ab wann ein Klärschlamm rechtssicher die Phosphorrückgewinnungsgrenze von 20 g/kg TM unterschreitet.

Die zweite neue Fragestellung betrifft die Phosphorbestimmung in Klärschlamm. Hier muss geprüft werden, ob die nach Verordnung als gleichwertig eingestuften Verfahren gleichwertige Ergebnisse liefern, auch im Hinblick auf die sehr unterschiedliche Zusammensetzung von Klärschlämmen. Aus diesen Untersuchungen kann ggf. die Empfehlung für eine bestimmte Mess- oder Aufschlussmethode bzw. eine Methodenkombination abgeleitet werden. Für die Untersuchung der verschiedenen Bestimmungsmethoden wurde das Vorhaben nach einer ursprünglichen Laufzeit von 2 Jahren und einer kostenneutralen Verlängerung um 4 Monate für ein weiteres halbes Jahr aufgestockt. Die finale Laufzeit des Vorhabens betrug damit 3 Jahre und 3 Monate von Oktober 2018 bis Dezember 2021.

Themenschwerpunkt: Nährstoffpotenziale in kommunalem Klärschlamm und Abwasser

2 Einleitung

In dem REFOPLAN-Vorhaben „Abschätzung zusätzlich aus Abwasser und Klärschlämmen kommunaler und gewerblicher Herkunft extrahierbarer Wertstoffe“ sollen Wertstoffpotenziale ermittelt werden, die verloren gehen und welche in der Zukunft aus Klärschlamm oder Abwasser teilweise zurückgewonnen werden könnten. Abwasser als Wertstoff- und Nährstoffquelle zu nutzen, kann einen unmittelbaren Beitrag zur Sicherung der Lebensmittelversorgung vor dem Hintergrund einer stetig wachsenden Weltbevölkerung liefern. So befasste sich auch der Weltwasserbericht der UNESCO „Wastewater: The Untapped Resource“ von 2017 mit der Thematik (UN, 2017).

Ab 2029 bzw. 2032 ist die bodenbezogene Klärschlammverwertung aus Abwasserbehandlungsanlagen der GK 5 und 4b nicht mehr zulässig nach AbfKlärV 2017. Stattdessen wird für alle Abwasserbehandlungsanlagenbetreiber eine Phosphorrückgewinnung für Klärschlämme mit höheren Phosphorgehalten als 20 g/kg TM verpflichtend. Aus größeren Abwasserbehandlungsanlagen darf diese grundsätzlich nicht mehr bodenbezogen erfolgen, sondern muss technisch umgesetzt werden. Zudem wurden mit der 2017 novellierten und 2021 erneut geänderten DüV 2017 Nährstoffüberschüsse stark reduziert und Düngeverbote in Sperrfristen (Winterzeit) und Wasserschutzgebieten verschärft. Nicht novelliert, aber geändert wurden die „Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln“ (DüMV 2012) hinsichtlich der Schadstoffgehalten und die „Verordnung über die Verwertung von Bioabfällen auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Böden“ (BioAbfV 1998) durch verschärfte Hygienevorschriften und bodenbezogene Ausbringungsverbote für spezielle Abfälle aus kartoffelverarbeitenden Betrieben (Kapitel C.4).

Durch diese Einschränkungen, die sich alle insgesamt auf die bodenbezogene Klärschlammverwertung auswirken, besteht die Gefahr, dass wichtige andere Nährstoffe (hier betrachtet wurden vor allem Stickstoff, Kalium, Magnesium und Calcium) vermehrt aus dem Kreislauf ausgeschleust werden und so das eigentliche Ziel der Umsetzung einer umweltverträglichen Kreislaufwirtschaft, konterkariert wird. Ziel des Projekts ist daher einen Überblick über die nach neuer Gesetzgebung verloren gehenden Potenziale und die Möglichkeit ihrer Nutzbarmachung zu schaffen.

Neben den für die Düngung bedeutenden weiteren Makronährelementen wie Stickstoff, Kalium, Magnesium und Calcium sollen kritische Metalle auf ihre Eignung hinsichtlich einer Rückgewinnung überprüft werden. Des Weiteren soll dargelegt werden, für welche zusätzlich extrahierbaren Wertstoffe bereits etablierte Verfahren vorliegen und wo erste Ansätze für neue Entwicklungen auf diesem Gebiet existieren. So werden ein Überblick über die Ressource Klärschlamm als Wertstoffsенke geschaffen und Handlungsoptionen hinsichtlich einer Rückgewinnung von weiteren Nährstoffen neben Phosphor aufgezeigt.

Andere Wertstoffe wie Metalle im höheren Konzentrationsbereich (Kupfer, Zink) und Spurenelemente wie Seltene Erden und Platingruppenelemente wurden wegen der Breite der Thematik nur am Rande betrachten. Krüger and Adam (2014) liefern hier eine gute Übersicht zu den Potenzialen in KSA, eine umfassende Übersicht zu kommunalen Klärschlämmen oder Abwässern existiert jedoch nicht. Auch das Feld der industriellen Abwasserbehandlung ist groß, hier sind eine Vielzahl an Branchen vertreten mit unterschiedlichen Wertstoffschwerpunkten.

2.1 Kommunale Abwasserbehandlung in Deutschland

Im Jahr 2016 waren in Deutschland rund 97 % der Bevölkerung an die öffentliche Kanalisation angeschlossen (DeStatis, 2018b). Durch den hohen Urbanisierungsgrad werden vornehmlich zentrale Abwasserbehandlungsanlagen mit großer Kapazität genutzt. Diese Kapazität wird in Einwohnerwerten (EW) gerechnet, wobei ein EW der durchschnittlichen Belastung des Abwassers eines Einwohners entspricht. Als Bezugsgröße wird oft der Biologische Sauerstoffbedarf (BSB) oder mittlerweile verbreiteter der Chemische Sauerstoffbedarf (CSB) gewählt, der angibt, wieviel Sauerstoff für den mikrobiellen Abbau bzw. die chemische Oxidation der Verunreinigungen benötigt würde.

In Deutschland wird nach der „Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer“ (AbwV 1997) ein BSB₅ von 60 g pro Einwohner und Tag angesetzt (AbwV, 1997). Dabei werden auch industrielle Indirekteinleitungen über diese Definition in EW umgerechnet. Insgesamt hat die kommunale Abwasserbehandlung deshalb im Jahr 2016 Abwasser mit einer Belastung von rund 118 Mio. EW behandelt, obwohl nur 80 Mio. Einwohner an die öffentliche Kanalisation angeschlossen waren (DeStatis, 2018b).

Tabelle 1: Kommunale Abwasserbehandlung im Jahr 2016

Größenklassen (GK) ab 50 EW und Kapazitäten

GK		1	2	3	4a	4b	5
Spanne Ausbaugröße	[EW]	< 1.000	1.001-5.000	5.001-10.000	10.001-50.000	50.001-100.000	> 100.000
Anlagenzahl		3.794	2.300	867	1.602	307	235
Ausbaugröße	[Mio. EW]	1,4	6,0	6,7	39,1	23,0	75,7
Anschlussgröße	[Mio. EW]	1,1	4,6	5,2	29,9	16,8	60,0
Abwasserbehandlung	[Mio. m ³]	166	659	520	2.664	1.364	4.207
Anteil Abwasserbehandlung	[%]	2	7	5	28	14	44

Quelle: DeStatis (2018b)

Die Ausbaugröße der Abwasserbehandlungsanlagen gibt die genehmigte Kapazität an. In Deutschland werden 5 verschiedene Ausbaugrößen unterschieden mit einer weiteren Unterteilung der vierten GK in 4a und 4b (vgl. Tabelle 1). Über die Hälfte dieser Belastung wird in den größten Abwasserbehandlungsanlagen behandelt mit Ausbaugrößen von mehr als 100.000 EW. Insgesamt etwa 3 % der Bevölkerung nutzen Kleinkläranlagen mit Kapazitäten von weniger als 50 EW (DeStatis, 2018b).

Die Kapazität einer Abwasserbehandlungsanlage wird selten vollständig ausgenutzt. Die Anschlussgröße ist deshalb oft geringer als die Ausbaugröße, zum Teil deutlich geringer. Die Anschlussgröße gibt über die reale Abwasserbelastung an den Anlagen Auskunft, die aktuell bestimmt wird und die tatsächliche Auslastung widerspiegelt. Eine Überlastung liegt vor, wenn die Anschlussgröße die Ausbaugröße übersteigt. Unterbelastete Abwasserbehandlungsanlagen haben analog eine höhere genehmigte Ausbaugröße als reale Anschlussgröße.

Insgesamt ist die Anschlussgröße niedriger als die Ausbaugröße, da bei der Anlagenbemessung höhere Kapazitäten als Puffer für zukünftige Entwicklungen eingeplant werden (vgl. Tabelle 1).

TextBox 1

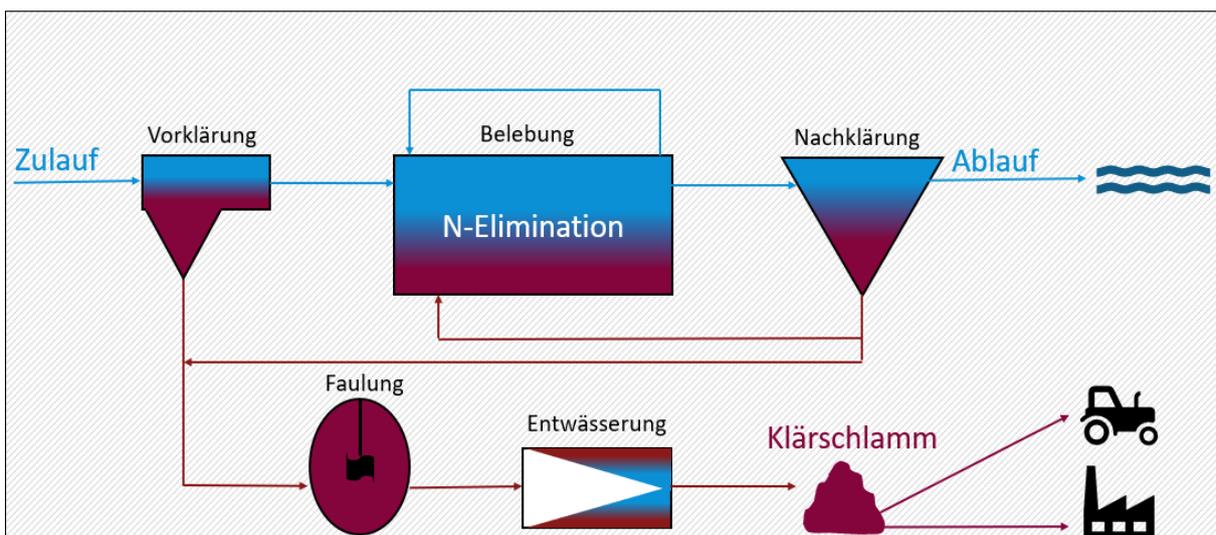
In der Abwasserbehandlungsanlage durchläuft das Abwasser verschiedene **Behandlungsstufen** (vgl. Abbildung 8). In der Vorklärung (erste Stufe) sedimentieren die größten Partikel. Abwasserbehandlungsanlagen mit einstufigem Verfahren verfügen lediglich über eine solche mechanische Abwasserbehandlung. Den sedimentierten Schlamm bezeichnet man auch als Primärschlamm.

Die „Belebung“ markiert die zweite Stufe der Abwasserbehandlung und besteht in der Regel aus einem aeroben (mit Sauerstoffversorgung) und einem anaeroben (sauerstofffreien) Teil. Unter Sauerstoffzugabe werden organische Verunreinigungen mikrobiell oxidiert und der als Ammonium vorliegende Stickstoff zu Nitrat umgewandelt (Nitrifikation). Während der anaeroben Periode wird das Nitrat mikrobiell zu elementarem Stickstoff reduziert (Denitrifikation), der in die Atmosphäre ausgast. In der Belebung entsteht durch das starke Bakterienwachstum der größte Teil des Schlammes (Sekundärschlamm). Dieser Schlamm wird in der Nachklärung sedimentiert. Das behandelte Abwasser gelangt über den Ablauf in den Einleitengewässer.

Eine dreistufige Abwasserbehandlung verfügt zudem häufig über eine gezielte Phosphorelimination, die chemisch oder biologisch erfolgen kann. Der während der Abwasserbehandlung anfallende Schlamm wird als Rohschlamm bezeichnet. Zur Stabilisierung (Verminderung weiterer Abbauvorgänge, Geruchsbelästigung etc.) des Schlammes ist die anaerobe Faulung sehr weit verbreitet. Unter Luftabschluss werden weitere organische Verbindungen abgebaut und methanhaltiges Faulgas erzeugt, das zur Stromversorgung der Anlage genutzt werden kann. Der stabilisierte Klärschlamm kann stofflich (bodenbezogen oder im Landschaftsbau) oder thermisch (Verbrennung) verwertet werden.

Abbildung 8: Fließbild einer Abwasserbehandlungsanlage

Vereinfachtes Schema einer zweistufigen Abwasserbehandlung



Durch die große Bedeutung zentraler Abwasserbehandlungsanlagen mit hoher Kapazität entspricht auch die Abwasserbehandlung hohen Anforderungen. Nur 75 der über 9.000 deutschen Abwasserbehandlungsanlagen haben einstufige Verfahren (vgl. TextBox 1), das entspricht weniger als 0,1 % des behandelten Abwassers. Zweistufige Verfahren sind in etwa bei 2.700 Abwasserbehandlungsanlagen etabliert, die rund 3 % des Abwassers behandeln.

Der überwiegende Abwasseranteil von über 90 % wird in Abwasserbehandlungsanlagen mit dreistufigem Verfahren behandelt mit integrierter Phosphorelimination. (DeStatis, 2018b).

TextBox 2

Die **Phosphorelimination** kann biologisch oder chemisch sowie in kombinierten Verfahren erfolgen. Bei der biologischen Elimination wird der Phosphor in spezialisierten Phosphat-akkumulierenden Organismen in Form von Polyphosphaten angereichert. Diese Anreicherung in der Schlammphase ist reversibel, da die Mikroorganismen die Polyphosphate im anaeroben Bereich als Energiequelle nutzen und somit eine Rücklösung auftritt.

Bei der chemischen Elimination wird Phosphor mithilfe von Eisen- und Aluminiumfällmitteln in schwerlöslichen Salzen gebunden und als Tertiärschlamm abgetrennt. Die Fällung kann simultan, vor oder nach der biologischen Stufe erfolgen. Wegen der einfachen Betriebsweise und der hohen Effizienz sind die chemische Elimination bzw. kombinierte Verfahren weiterverbreitet als rein biologische.

Trotz Phosphor- und Stickstoffelimination verbleiben Restfrachten der Nährstoffe im behandelten Abwasser, das ins Einleitengewässer eingeleitet wird. Diese Restfrachten wurden innerhalb des Vorhabens anhand öffentlich zugänglicher Daten nach Kommunalabwasserrichtlinie im Abgleich mit Werten des Statistischen Bundesamts und Erhebungen der DWA ermittelt (Kapitel 3.2).

Aufgrund des zunehmenden Bewusstseins um Mikroschadstoffe in Abwasser, gibt es bereits die Entwicklung zur vierstufigen Abwasserbehandlung. Diese Verfahren wurden im Jahr 2016 allerdings erst an 25 Abwasserbehandlungsanlagen durchgeführt, was rund 2 % der jährlichen Abwassermenge entspricht (DeStatis, 2018b).

2.2 Stand und Probleme der Klärschlammverwertung

Die bodenbezogene Klärschlammverwertung verliert in Deutschland konstant an Bedeutung. Insgesamt wird kommunaler Klärschlamm seltener stofflich verwertet, während der Anteil der thermischen Verwertung stetig zunimmt. Im Jahr 2018 wurden in Deutschland rund 16 % des kommunalen Klärschlammes zu Dünge Zwecken eingesetzt, während 74 % auf die thermische Verwertung entfielen (vgl. Abbildung 9). Die in der anfallenden KSA enthaltenen Nährstoffe werden aktuell zum größten Teil nicht im Sinne einer stofflichen Verwertung im Kreislauf geführt.

2020 wurden zudem nur 38 % der thermisch verwerteten Klärschlamm m mengen in einer Klärschlammverbrennungsanlage verbrannt, die nur Klärschlamm verbrennt. 60 % der thermisch verwerteten Klärschlämme gelangt in die anderweitige Verbrennung, in der vorrangig Kohle oder Siedlungsabfälle verbrannt werden (DeStatis, 2022c).

Vor dem Hintergrund des Kohleausstiegs ab 2038 und der obligatorischen Phosphorrückgewinnung ab 2029 (aschebasierte Rückgewinnungsverfahren erzielen höhere Rückgewinnungsraten) sowie der stetig steigenden Klärschlammverbrennung gibt es jedoch zahlreiche Projekte zum Ausbau der Kapazitäten in der Klärschlammverbrennung.

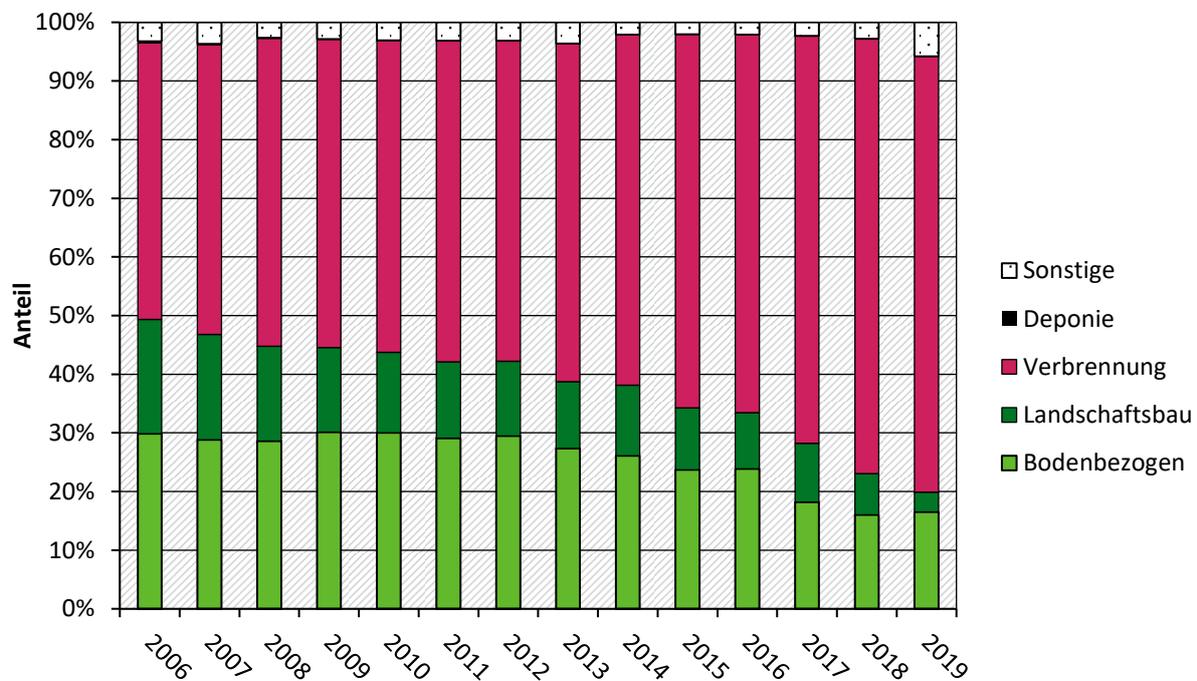
Bei einer verbleibenden bodenbezogenen Verwertung von 10 % sowie einer weiteren Nutzung der Braunkohle-Veredelungsbetrieben werden die zusätzlich geschaffenen Kapazitäten den Bedarf voraussichtlich decken, allerdings mit regional deutlichen Über- und Unterkapazitäten (Heidecke et al., 2021). Der Koalitionsvertrag von 2013 sieht die Beendigung der bodenbezogenen Klärschlammverwertung und die Rückgewinnung von Phosphor und anderen Nährstoffen vor (Bundesregierung, 2013).

In der novellierten Verordnung wird jedoch lediglich die Phosphorrückgewinnung geregelt und die bodenbezogene Verwertung bleibt mit Einschränkungen legal (AbfklärV, 2017). Nicht nur im öffentlichen Diskurs verliert Klärschlamm als Düngemittel an Popularität. Als Schadstoffsенke enthält Klärschlamm neben den für das Pflanzenwachstum wichtigen Makronährstoffen viele Inhaltsstoffe, die gegen eine Verwendung zu Düngezwecken zur Sicherstellung der menschlichen Ernährung sprechen.

Nicht alle dieser problematischen Stoffe werden durch Gesetze beschränkt. So findet sich neben erhöhten Schwermetallgehalten eine Vielzahl organischer Spurenstoffe in Klärschlamm, von denen lediglich wenige Parameter einer Regelung durch das Düngerecht unterliegen (Zwiener and Grathwohl, 2014). Zu Medikamentenrückständen existieren noch keine Beschränkungen im Düngerecht. Es werden jedoch nicht alle Wirkstoffe im Zuge der Abwasserbehandlung abgebaut und viele Schadstoffe bzw. deren Abbaustufen finden sich im kommunalen Klärschlamm (Kasprzyk-Hordern et al., 2009).

Abbildung 9: Klärschlammverwertung in Deutschland, 2006-2019

Anteile der Verwertungs- und Entsorgungswege über den Jahresverlauf.



Quelle: DeStatis (2022c)

Eine weitere, im Zuge der letzten Jahre vermehrt in den Fokus geratene Stoffgruppe der organischen Schadstoffe, ist das Mikroplastik. Schätzungen zufolge werden im Zuge der konventionellen Abwasserbehandlung rund 95 % der Mikroplastikpartikel in den Schlamm transferiert. Je nach Zusammensetzung der Polymere werden Abbauezeiten von wenigen Jahrzehnten bis zu einigen Jahrtausenden angenommen, sodass sich diese persistenten Substanzen infolge stetiger Klärschlamm Düngung auf lange Sicht im Boden anreichern würden. (Bertling et al., 2018)

Auch wichtige hygienische Parameter sind nicht durch Grenzwerte geregelt. Nach Adler et al. (2018) ist Klärschlamm ein Reservoir für antibiotikaresistente Bakterien und Antibiotikaresistenzgene. Hohe Bakteriendichten erleichtern zusätzlich die Anpassung an Medikamente und den horizontalen Gentransfer (Bertling et al., 2018).

Die widerstandsfähigen Überdauerungsstadien von Parasiten (*Giardia* sp., *Cryptosporidium* sp.) werden in der Schlammstabilisierung nur unzureichend reduziert (Amoros et al., 2016). Viele Organismen lassen sich durch eine thermische Behandlung des Klärschlammes zwar zerstören, doch eine derartige Behandlung ist für stofflich verwertete Schlämme nicht vorgeschrieben (Pietsch et al., 2015). Weitere zunehmend in den Fokus der Wissenschaft geratende potenzielle Schadstoffe sind Nanopartikel und per- und polyfluorierte Alkylverbindungen (PFAS).

Wie auch Mikroplastik werden Nanopartikel im Zuge der Abwasserbehandlung mit bis zu 95 % zum größten Teil an den Klärschlamm gebunden (Gomez-Rivera et al., 2012). Je nach Verbindung können während der Abwasserbehandlung zudem chemische Transformationen erfolgen (Brunetti et al., 2015; Ma et al., 2014). Nach langjähriger bodenbezogener Klärschlammverwertung konnten Titan-enthaltende Nanopartikel auf den betroffenen landwirtschaftlichen Flächen nachgewiesen werden (Yang et al., 2014).

PFAS kommen nicht natürlich vor und sind Industriechemikalien, die mit industriellem Abwasser über die Indirekteinleitung auch in kommunalem Klärschlamm anfallen. Die europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) hat im September 2020 einen PFAS-Wert von 4,4 ng/kg Körpergewicht für den „Tolerable Weekly Intake“ festgelegt (EFSA, 2020; Schrenk et al., 2020). Auf dieser Basis sollen PFAS-Grenzwerte für Lebensmittel auf EU-Ebene erarbeitet werden. Das deutsche Bundesinstitut für Risikobewertung BfR bestätigte im Juni 2021 in einer Stellungnahme zu den EFSA-Ergebnissen eine kritische PFAS-Exposition von Teilen der Bevölkerung und forderte eine Reduktion dieser Expositionen durch verschiedene Maßnahmen (BfR, 2021).

Viele der unerwünschten Inhaltsstoffe werden durch entsprechende Recyclingmaßnahmen aus dem Kreislauf entfernt. Die existierenden Phosphor-Rezyklate unterschreiten oft die nach DüMV 2012 und AbfKlärV 2017 begrenzten Schwermetalle; kritisch bei einzelnen Rezyklaten aus KSA sind Nickel, Kupfer und Zink (Pinnekamp et al., 2011). Insbesondere Verfahren, die nach der Monoverbrennung ansetzen, können sowohl hygienische Parameter als auch organische Schadstoffkomponenten entfernen. Nach Stenzel et al. (2019) werden Arzneimittelrückstände in allen Verfahren abgereichert, eine weitgehende Eliminierung wurde jedoch erst ab Temperaturen von 500°C beobachtet.

Neben den Schadstoffen gibt es weitere Argumente, die gegen die bodenbezogene Verwertung von Klärschlamm sprechen. Abwasserbehandlungsanlagen produzieren ganzjährig Klärschlamm, während für die Winterzeit mehrmonatige Düngesperrfristen gelten. Sie konkurrieren mit den tierischen Wirtschaftsdüngern um Fläche, da insbesondere in den Viehhaltungsregionen Deutschlands hohe Nährstoffüberschüsse vorliegen; hier ist in Deutschland jedoch öfter der in Klärschlamm im Vergleich zum Düngbedarf weniger enthaltene Stickstoff problematisch.

Eine detaillierte Berechnung der Gesamtnährstofffrachten in kommunalem Klärschlamm (Kapitel 4.4) und eine grobe Abschätzung der realisierbaren Rückgewinnungsrate in Deutschland (Kapitel 4.5) wurde im Rahmen dieses Vorhabens anhand der in den Bundesländern abgefragten Rohdaten der Klärschlammberichte (bodenbezogen verwertete Klärschlämme) realisiert. Zudem werden auf dieser Datengrundlage potenzielle Nährstoffverluste infolge der gesetzlichen Neuerungen anhand verschiedener Ansätze berechnet und diskutiert (Kapitel 4.3).

Hohe Stickstoffüberschüsse haben auch Nitrateinträge ins Grundwasser zur Folge, weshalb drastisch steigende Wassertarife um bis zu 60 % in vielen Regionen Deutschlands absehbar sind (Oelmann et al., 2017). Die Verabschiedung der DüV und AbfKlärV im Jahr 2017 sorgt für eine verschärfte Flächenkonkurrenz von Klärschlamm und Wirtschaftsdüngern. Annähernd zeitgleich wurden die Höchstmengen für Nährstoffüberschüsse reduziert, Klärschlamm-Ausbringungsverbote auf zusätzlichen Flächen ausgesprochen und die jährlichen Sperrfristen ausgeweitet (AbfKlärV, 2017; DüV, 2017).

Auf Druck der EU-Kommission wurden 2021 zudem weitere Verschärfungen des Düngerechts verwirklicht, da die beschlossenen Änderungen aus Kommissionssicht nicht ausreichen, um die Richtlinie „Richtlinie 91/676/EWG des Rates vom 12. Dezember 1991 zum Schutz der Gewässer vor Verunreinigung durch Nitrat aus landwirtschaftlichen Quellen“ (kurz: Nitratrictlinie) einzuhalten (91/676/EWG, 1991; EU-Kommission, 2019). Dem Entwurf zur „Verordnung zur Änderung der Düngeverordnung und anderer Vorschriften“ wurde am 27. März 2020 im Bundesrat zugestimmt, infolge der Coronapandemie gelten jedoch verlängerte Übergangsfristen von 9 statt 6 Monaten (Bundesrat, 2020).

Klärschlamm wird vor allem als Phosphordünger genutzt, da der Phosphorgehalt im Vergleich zum Düngbedarf den wichtigsten Nährstoffgehalt abbildet. Es gibt allerdings Hinweise, dass dieser Phosphor in vielen Fällen aufgrund seiner Bindung nicht gut pflanzenverfügbar ist. Nach Einsichten in Rohdaten zur DWA-Klärschlammhebung in den Netzwerken Nord und Nord-Ost (vor allem die Bundesländer Brandenburg, Berlin, Mecklenburg-Vorpommern und Niedersachsen) ist in Deutschland die chemische Phosphorelimination mit Eisen- und Aluminiumfällmitteln weiterverbreitet als die biologische. Niedrige P/Fe-Verhältnisse begünstigen jedoch anscheinend eine schlechte Pflanzenverfügbarkeit (Römer and I.F., 2002).

2.3 Phosphor als endlicher Rohstoff

Ein Argument für eine umfassende Nährstoffrückgewinnung ist die Kritikalität von Ressourcen, wie sich an der Pflicht zur Phosphorrückgewinnung zeigt. 2014 wurde Phosphor erstmals durch die EU-Kommission als kritischer Rohstoff eingestuft (EU-Kommission, 2014). Es existieren zwar Annahmen, die von einer statistischen Reichweite von über 300 Jahren ausgehen (Scholz and Wellmer, 2013), doch die weltweiten Phosphorvorkommen beschränkt sich auf wenige Länder mit eigenem hohem Bedarf an Phosphordüngemitteln. Allein China hat einen Marktanteil von annähernd 50 % (Brandenburg et al., 2017). Verbleibende Vorkommen sind zudem häufig hoch mit den Schwermetallen Cadmium und Uran belastet, die infolgedessen auch in den Mineräldüngern enthalten sind (Smidt et al., 2012). Cadmium ist bereits durch die deutsche DüMV 2012 begrenzt worden und nun auch in die europäische „Verordnung (EU) 2019/1009 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 5. Juni 2019 mit Vorschriften für die Bereitstellung von EU-Düngeprodukten auf dem Markt und zur Änderung der Verordnungen (EG) Nr. 1069/2009 und (EG) Nr. 1107/2009 sowie zur Aufhebung der Verordnung (EG) Nr. 2003/2003“ (kurz: EU-Düngeproduktverordnung) aufgenommen worden (2019/1009/EU, 2019; DüMV, 2012). Dagegen wird Uran derzeit durch keine gesetzliche Regelung in Düngemitteln begrenzt, obwohl eine Anreicherung in landwirtschaftlich genutzten Böden bereits von Utermann et al. (2009) nachgewiesen werden konnte. Ein Grenzwert wurde bereits im Jahr 2012 von der im Umweltbundesamt ansässigen Kommission Bodenschutz gefordert (Umweltbundesamt, 2012).

Trotz Ankündigung im Koalitionsvertrag 2013 (Bundesregierung, 2013) sind andere Nährstoffe nicht von einer Rückgewinnungspflicht betroffen. Insbesondere der Stickstoff ist als atmosphärisches Reservoir nutzbar und die Kritikalität damit gering. Doch es gibt weitere Argumente für eine Rückgewinnung – so ist die globale Belastungsgrenze für den weltweiten Phosphor- und Stickstoffkreislauf nach Rockström et al. (2009) weit überschritten. Zudem ist das Haber-Bosch-Verfahren zur Ammoniaksynthese sehr energieintensiv: Es hat laut Wissenschaftlichem Dienst des Deutschen Bundestags einen Anteil von bis zu 3 % am weltweiten Energiebedarf (WDDDB, 2018). Diese Arbeit soll deshalb das nach Novelle der AbfKlärV verloren gehende Nährstoffpotenzial und seine Ausschöpfungsmöglichkeiten aufzeigen und dabei nicht nur die Kritikalität der einzelnen Stoffe berücksichtigen.

2.4 Weitere Wertstoffe

Neben den Makronährelementen gibt es weitere Wertstoffe, deren Rückgewinnungspriorität anhand verschiedener Kriterien eingeschätzt werden kann. Mögliche Kriterien für diese Einschätzung sind neben der tatsächlichen Konzentration im Schlamm die Existenz geeigneter Recyclingverfahren, die Kritikalität, das Wertschöpfungspotenzial und die Schadstoffrelevanz. Hinsichtlich der Kritikalität sind vor allem Seltene Erdmetalle (REE) und Platingruppenelemente (PGE) als Wertstoffe von Bedeutung. Im Jahr 2017 bewertete die Europäische Kommission neben dem Phosphatgestein die Rohstoffe Baryt, Bismut, Hafnium, Helium, Naturkautschuk, Scandium, Tantal und Vanadium neu als kritisch (Kommission, 2017).

Neben dieser Einstufung gibt es weitere Schätzungen, die zukünftige Entwicklungen einbeziehen vor dem Hintergrund der Energie- und Mobilitätswende. Auch hier wurden PGE und REE als kritisch eingestuft. Im Hinblick auf mögliche Substitutionen wurden jedoch weitere Rohstoffe wie Silber, Kupfer, Mangan und Gold als künftig kritisch in der Versorgung identifiziert (Buchert et al., 2019).

Die Konzentration von REE in KSA ist gering und nach Krüger and Adam (2014) größtenteils auf den geogenen Hintergrund zurückzuführen. Wegen der aufwändigen Probenaufbereitung wurden zu PGE-Gehalten im abgeschlossenen UFOPLAN-Vorhaben „Monitoring von Klärschlammmonoverbrennungsaschen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zur Ermittlung ihrer Rohstoffrückgewinnungspotentiale und zur Erstellung von Referenzmaterial für die Überwachungsanalytik“ (FKZ 37 11 33 321) weniger Werte erhoben als zu den restlichen Elementgehalten, das abgeschätzte Potenzial war gemessen am jährlichen Bedarf auch hier gering. (Krüger and Adam, 2014)

Eine Betrachtung weiterer Wertstoffe wird nicht im Fokus stehen. Wie zuvor erwähnt, sind wertvolle Elemente wie REE und PGE in kommunalen und auch im Monitoring betrachteten industriellen Klärschlämmen gering. Es existieren keine regelmäßig und breit erhobenen Daten zu weiteren Wertstoffen analog zu den Nährstoffgehalten in bodenbezogen verwertetem Klärschlamm. Eine eigene umfassende Untersuchung mit Probenanalysen war im Rahmen des Vorhabens neben den anderen Themenbereichen nicht zu realisieren. Stattdessen wurden weitere Nährstoffe als Fokus gewählt, die auch im Koalitionsvertrag 2013 für eine künftige Rückgewinnung genannt wurden (Bundesregierung, 2013).

2.5 Verordnung zur Neuordnung der Klärschlammverwertung

Mit der AbfKlärV 2017 gilt ab 2029 eine grundsätzliche Pflicht zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm. Ausgenommen von einer technischen Rückgewinnungspflicht sind Abwasserbehandlungsanlagen, die ihre Klärschlämme weiterhin bodenbezogen verwerten und phosphorarme Klärschlämme mit weniger als 2 % Phosphor (20 g/kg TM). Gleichzeitig wird die bodenbezogene Verwertung ab 2029 für alle Abwasserbehandlungsanlagen mit einer Ausbaugröße von mehr als 100.000 EW (entspricht GK 5) verboten und ab 2032 für Abwasserbehandlungsanlagen mit mehr als 50.000 EW (GK 4b).

Phosphor kann nach Verordnung aus Klärschlamm oder KSA zurückgewonnen werden. Bei aschebasierten Verfahren sind Verfahren anzuwenden, die mindestens 80 % zurückgewinnen, bei Klärschlamm liegt die Mindestrate bei 50 %. Alternativ gilt für die Rückgewinnung aus Klärschlamm (nicht aus KSA) die Grenze von weniger als 2 % Phosphor im Rückstand. Zu beachten ist, dass in der Verordnung kein Frachtansatz als Berechnungsgrundlage gewählt wurde, sondern die Gehalte ausschlaggebend sind. Ein Klärschlamm kann also vor der Faulung unter die Grenze fallen, nach Abbau der Organik jedoch rückgewinnungspflichtig werden.

Die rechtssichere Feststellung des Phosphorgehalts in Klärschlamm ist somit von zentraler Bedeutung für die Umsetzung der Rückgewinnungspflicht: Sie entscheidet, ob Anlagen infolge niedriger Phosphorgehalte < 20 g/kg TM von der Pflicht ausgenommen sind und bestimmt die Rückgewinnungsrate. Es gibt jedoch keine Vorschriften zur Untersuchungshäufigkeit der Klärschlämme. Nach AbfKlärV sind zudem verschiedene Aufschluss- und Messmethoden zur Phosphorbestimmung gleichwertig eingestuft, ohne dass offizielle Verfahrenskenndaten in den zulässigen Normen für die Phosphorbestimmung in Klärschlamm existieren (Kapitel 6.1).

Innerhalb dieses Vorhabens wurde deshalb an 9 verschiedenen Abwasserbehandlungsanlagen die Phosphorgehalt-Schwankung im Klärschlamm über das Jahr untersucht (vgl. Kapitel 5). Aus den Ergebnissen soll eine Empfehlung zur Untersuchungshäufigkeit, Länge der Messkampagne und Untersuchungsintervallen gegeben werden sowie für eine Regelung, ab wann ein Klärschlamm rechtssicher die Grenze von 20 g P/kg TM unterschreitet (vgl. Kapitel 5.5).

Ein weiteres Ziel ist die Untersuchung der nach Verordnung gleichwertig eingestuften Verfahren zur Phosphorbestimmung in Klärschlamm an verschiedenen Klärschlämmen, um die Vergleichbarkeit zu überprüfen (vgl. Kapitel 6). In diesem Rahmen wurden die Verfahren an 15 Klärschlämmen untersucht und an einem Klärschlamm in einem Ringversuch mit 28 Laboren.

Der Begriff „Klärschlamm“ ist nach Novelle der AbfKlärV juristisch definiert und beschreibt den Schlamm nach abgeschlossener Abwasserbehandlung unmittelbar bei Abgabe an den Entsorger. In der Regel ist dies der entwässerte, ausgefaulte Schlamm. Etablierte Kristallisationsverfahren wie AirPrex, NuReSys, Pearl und weitere setzen jedoch bereits im Zuge der Abwasserbehandlung an und sind damit keine Rückgewinnungsverfahren nach Novelle der AbfKlärV.

Die Novelle der AbfKlärV betrifft betriebliche Abwässer indirekt, sofern es sich um Indirekteinleiter handelt. Darüber hinaus ist Schlamm aus der Lebensmittelindustrie, wie in Kapitel **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** beschrieben, nur unter bestimmten Bedingungen von der novellierten AbfKlärV betroffen. Eine Ausnahme stellt Klärschlamm aus der industriellen Kartoffelverarbeitung dar, der nach § 15 Abs. 4 Novelle AbfKlärV nicht mehr unbehandelt bodenbezogen verwertet werden darf (vgl. C.4.5, S. 261). Für einen Einblick in weitere Nährstoffpotenziale der Lebensmittelindustrie (Phosphor, Magnesium, Kalium, Calcium, Natrium und Schwefel) wurden neben Kalkulationen auf Basis von Recherchen (Kapitel 8, Daten nur für Stickstoff und Phosphor) auch unbehandelte und behandelte Abwässer von 4 direkt einleitenden Abwasserbehandlungsanlagen der Milchindustrie über mehrere Tage beprobt und untersucht (Kapitel 9).

3 Nährstofffrachten in kommunalem Abwasser

Kommunales Abwasser enthält eine Vielzahl an Nähr- und Schadstoffen, die über menschliche Ausscheidungen, industrielle Indirekteinleitung, Niederschlagswasser von urbanen versiegelten Flächen und weitere Abwasserströme in die Kanalisation eingeleitet werden. Über die Abwasserbehandlung wird ein Teil dieser Frachten in den Klärschlamm bzw. über chemisch-biologische Prozesse wie die Denitrifikation in die Atmosphäre überführt (vgl. Einleitung). Dennoch verbleiben nach der Abwasserbehandlung Nährstofffrachten im behandelten Abwasser, die in Einleitegewässer emittiert werden.

3.1 Datenauswertung nach Kommunalabwasserrichtlinie

Das Portal Thru.de enthält Informationen zu Emissionen aus Industriebetrieben, kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen und diffusen Quellen für diverse Schadstoffe und die verschiedenen Umweltmedien Boden, Wasser und Luft. Nach Europäischer Kommunalabwasserrichtlinie (91/271/EWG, 1991) sind die Mitgliedsländer verpflichtet, ihre Daten zu kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen regelmäßig an die EU-Kommission zu berichten. Die deutschen Daten sind auf dem Portal Thru.de einsehbar und enthalten Informationen zu Ausbaugröße, Verfahrensstufen, Jahresabwassermenge und emittierten Stickstoff- und Phosphorfrachten. Erfasst werden müssen Abwasserbehandlungsanlagen ab einem entwässerten Siedlungsgebiet von 2.000 E, das entspricht in den meisten Fällen der GK 2. Die letzten berichteten Daten stammen zum Zeitpunkt der Bearbeitung aus dem Jahr 2016, für das Daten von rund 3.800 kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen zur Verfügung standen. Auf diese Weise war eine Auswertung von über 95 % des 2016 öffentlich abgeleiteten Abwassers möglich.

Es wurde keine Ausreißereliminierung vorgenommen. Auf Normalverteilung wurde mit den verschiedenen statistischen Tests Kolmogorov-Smirnow (auch für kleine Stichproben geeignet) und Shapiro-Wilk (für unbekanntes Mittelwert und unbekanntes Varianz) getestet, da diese unterschiedlich schnell anschlagen. Das Konfidenzniveau wurde bei 95 % gewählt.

3.2 Ergebnisse zu kommunalem Abwasser als Nährstoffquelle

3.2.1 Stickstoff- und Phosphorkonzentrationen am Ablauf kommunaler Abwasserbehandlungsanlagen

Grenzwerte zur Einleitung kommunaler Abwässer existieren für die Nährstoffe Stickstoff und Phosphor, die vor dem Hintergrund der Eutrophierung in der Vergangenheit vermehrt in der Kritik standen. Nach AbwV 1997 gibt es jedoch nur vorgeschriebene N_{ges} - und P_{ges} -Ablaufgrenzwerte für Abwasserbehandlungsanlagen der GK 4 und 5. Aus diesem Grund ist eine gezielte Phosphorelimination in kleineren Abwasserbehandlungsanlagen oft weniger verbreitet.

Nach Thru.de (2020) verfügten etwa 50 % der berichtspflichtigen Abwasserbehandlungsanlagen der GK 2 im Jahr 2016 über eine gezielte Phosphorelimination und rund ein Viertel der Abwasserbehandlungsanlagen der GK 3 (vgl. Tabelle 2). Zu beachten ist jedoch, dass über die Berichtspflicht nach DeStatis nur 35 % der GK 2-Anlagen erfasst werden, während die kleinsten Abwasserbehandlungsanlagen mit unter 1.000 EW (GK 1) von der Berichtspflicht gänzlich ausgenommen sind. Laut DeStatis existierten im Jahr 2016 rund 9.105 kommunale Abwasserbehandlungsanlagen (> 50 EW), davon wurden rund 40 % bei Thru.de erfasst.

Bei 4.083 Abwasserbehandlungsanlagen ist nach DeStatis eine gezielte Phosphorelimination integriert. Damit gab es im Umkehrschluss über 5.000 Anlagen ohne gezielte Phosphorentfernung. Über Thru.de wurden lediglich 624 dieser Anlagen ohne gezielte Phosphorentfernung erfasst.

Tabelle 2: Verbreitung der Phosphorelimination nach Größenklasse, 2016

Nach EU-Kommunalabwasser-Richtlinie berichtspflichtige Abwasserbehandlungsanlagen, über Leistungsnachweis erfasste und gesamte kommunale Abwasserbehandlungsanlagen

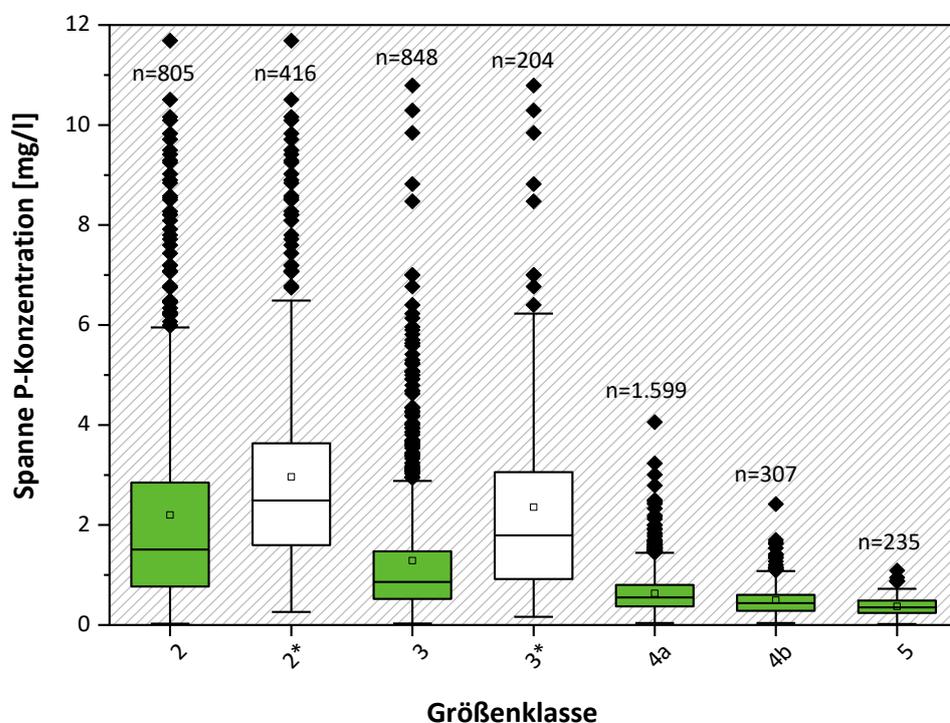
Größenklasse	1	2	3	4a	4b	5	Gesamt
Berichtspflichtig ^A	0	805	846	1.600	307	235	3.793
Ohne P-Elimination ^A	0	416	204	4	0	0	624
Anteil	0 %	52 %	24 %	0 %	0 %	0 %	16 %
Gesamt ^B	3.794	2.300	867	1.602	307	235	9.105
Leistungsnachweis (2018) ^C	1.267	1.665	701	1.616		212	5.462

Quellen: ^AThru.de (2020), ^BDeStatis (2018b), ^CDWA (2019)

Dies entspricht einem Anteil von 12 %. Die nicht über Thru.de erfassten 4.406 Abwasserbehandlungsanlagen ohne Phosphorelimination müssen sich zum größten Teil auf die GK 1 und 2 aufteilen: Hier gibt es im Jahr 2016 5.289 Anlagen nicht über Thru.de erfasste Abwasserbehandlungsanlagen. Dagegen wurden von den restlichen GK 3-5 nur 23 Abwasserbehandlungsanlagen nicht über das Portal Thru.de erfasst.

Abbildung 10: Phosphorkonzentration im Ablauf kommunaler Abwasserbehandlungsanlagen nach Größenklasse

Spannen als Kastengrafik; mit gesonderter Betrachtung der Anlagen ohne Phosphorelimination (*)



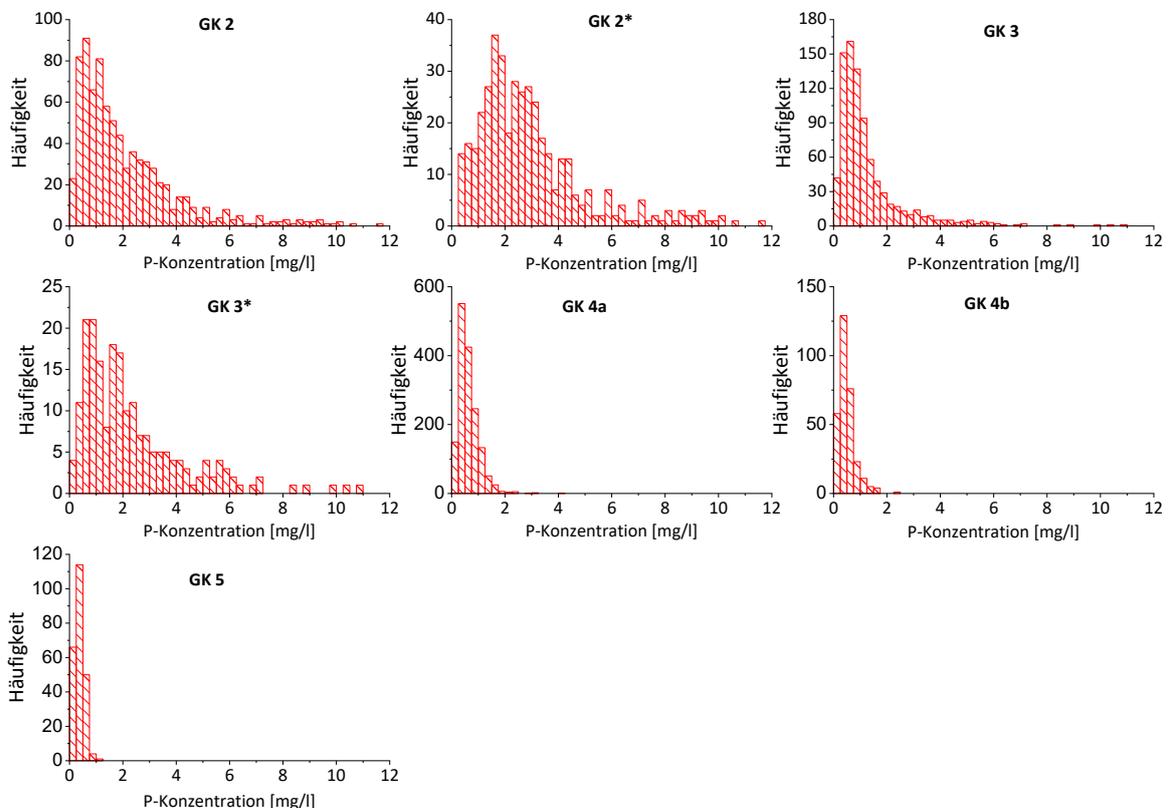
Quelle: Auswertung der Rohdaten nach Thru.de (2020)

Auch wenn alle diese 23 Abwasserbehandlung keine Phosphorelimination besitzen, bleiben noch 4.383 weitere Abwasserbehandlungsanlagen ohne Phosphorelimination. Damit müssten 83 % der nicht über Thru.de erfassten Anlagen der GK 1 und 2 zusätzlich keine Phosphorelimination haben. Nach AbwV 1997 liegt der Grenzwert für die Phosphorkonzentration am Ablauf für Abwasserbehandlungsanlagen der GK 4 bei 2 mg/l und für Abwasserbehandlungsanlagen der GK 5 bei 1 mg/l. Diese Grenzwerte werden nach Thru.de nur von einzelnen Anlagen überschritten. Die größenklassenspezifischen Grenzwerte schlagen sich in den Ablaufkonzentrationen der Abwasserbehandlungsanlagen nieder. Aus den über Thru.de ausgewerteten mittleren Nährstoffkonzentrationen im Ablauf von 3.790 Abwasserbehandlungsanlagen (weniger als berichtspflichtig nach Tabelle 2 wegen einzelner Anlagen mit Messwerten unterhalb der Bestimmungsgrenze) ergibt sich ein klarer Trend.

Die mittlere Phosphorkonzentration im direkt eingeleiteten behandelten Abwasser ist in den Abwasserbehandlungsanlagen der GK 2 am höchsten (keine Berücksichtigung von Anlagen der GK 1 möglich wegen der mangelnden Berichtspflicht) mit 2,2 mg/l und in der GK 5 am niedrigsten mit 0,4 mg/l. In der GK 3 liegt sie bei 1,3 mg/l, in der GK 4a bei 0,6 und in der GK 4b bei 0,5 mg/l. Deutlich erhöht gegenüber dem jeweiligen Mittelwert nach GK sind die mittleren Ablaufkonzentrationen in Anlagen, die keine gezielte Phosphorelimination durchführen; für die GK 2 liegt eine Steigerung um etwa 34 % vor, für die GK 3 liegt der Mittelwert um 82 % höher. Auf einem Konfidenzniveau von 95 % sind alle Mittelwerte signifikant verschieden voneinander, sowohl bei Annahme gleicher als auch verschiedener Varianz.

Abbildung 11: Histogramme zur Phosphorkonzentration im Ablauf

Kommunaler Abwasserbehandlungsanlagen nach Größenklasse; mit gesonderter Betrachtung der Anlagen ohne Phosphorelimination (*)



Quelle: Auswertung der Rohdaten nach Thru.de (2020)

Allerdings ist in den meisten Fällen keine Normalverteilung gegeben; diese kann lediglich für die GK 5 nach Kolmogorov Smirnov nicht zurückgewiesen werden. Stattdessen ist die Verteilung in vielen Fällen ausgeprägt rechtsschief.

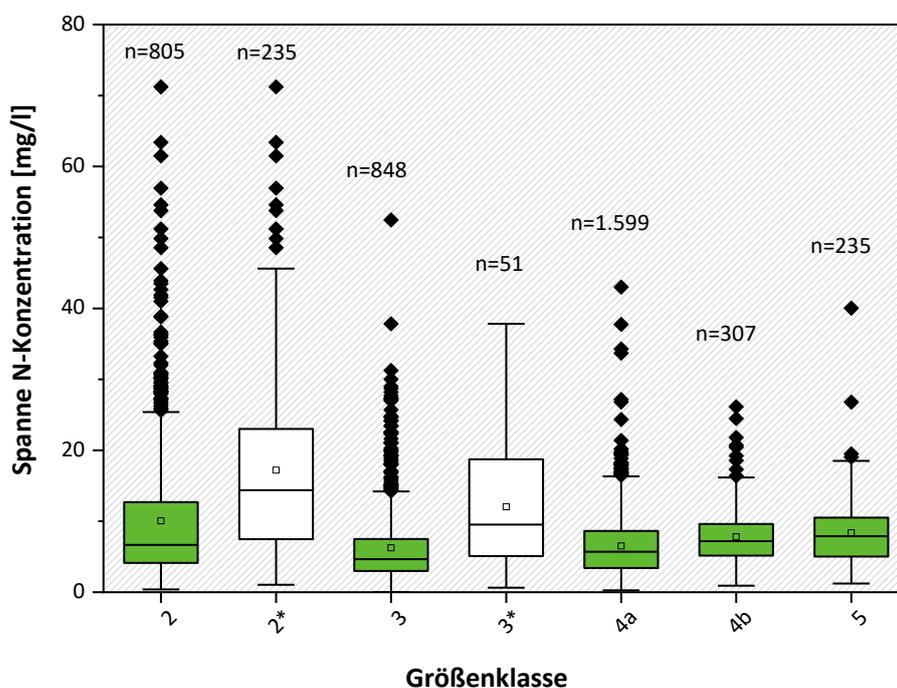
Insbesondere für die Abwasserbehandlungsanlagen 2 und 3 schlägt sich diese Rechtsschiefe auch in einem gegenüber dem Mittelwert deutlich niedrigeren Median nieder. Ein Blick auf die Histogramme nach GK verdeutlicht die unterschiedlichen Konzentrationsbereiche im Ablauf der Anlagen (Abbildung 11). Während für die Abwasserbehandlungsanlagen der GK 2 ein deutlicher Anlagenanteil mittlere Phosphorkonzentrationen von mehr als 2 mg/l aufweist, wird dies nur für vereinzelte Anlagen bzw. keine einzige Anlage der GK 4 und 5 berichtet.

Auch eine gezielte Stickstoffelimination ist in Abwasserbehandlungsanlagen der GK 2 und 3 nicht immer integriert. Dieser Umstand betrifft jedoch deutlich weniger Anlagen als die Phosphorelimination. Vom Umweltportal Thru.de standen Daten zu 235 Abwasserbehandlungsanlagen der GK 2 und von 51 Anlagen der GK 3 ohne gezielte Stickstoffelimination vor. Auch hier kann nur für einen Fall nach Kolmogorov Smirnov (GK 3 ohne Elimination) die Normalverteilung nicht zurückgewiesen werden.

Ein klarer Trend am Ablauf nach GK ist hier nicht zu beobachten. Zwar liegt der Mittelwert in den Anlagen der GK 2 mit 10 mg N/l am höchsten. Doch die GK 3-5 weisen ähnliche Mittelwerte zwischen 6 und 8 mg N/l ohne Tendenz in eine bestimmte Richtung auf. Die Bandbreite der Werte ist über alle GK hinweg deutlich größer als für die Phosphorkonzentration (vgl. Abbildung 12). Auch hier liegen die Medianwerte teilweise deutlich unter dem Mittelwert und stark rechtsschiefe Verteilungen vor. Es ist ersichtlich, dass auch Abwasserbehandlungsanlagen ohne gezielte Stickstoffelimination höhere Ablaufwerte verzeichnen als der Durchschnitt.

Abbildung 12: Stickstoffkonzentration am Ablauf kommunaler Abwasserbehandlungsanlagen nach Größenklasse

Spannen als Kastengrafik; mit gesonderter Betrachtung der Anlagen ohne Stickstoffelimination (*)



Quelle: Auswertung der Rohdaten nach Thru.de (2020)

Die Grenzwerte für Gesamtstickstoff liegen nach AbwV für Abwasserbehandlungsanlagen der GK 4 bei 18 mg/l und für Abwasserbehandlungsanlagen der GK 5 bei 13 mg/l. Im Vergleich zum Gesamtphosphor werden diese Grenzwerte in mehr Fällen überschritten.

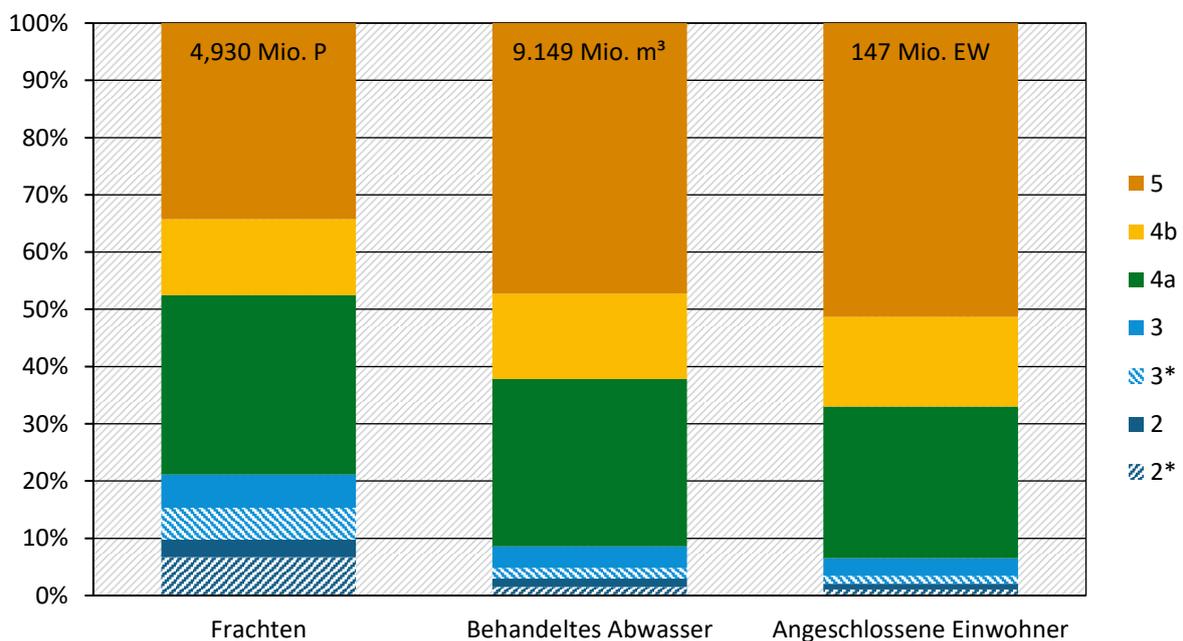
3.2.2 Stickstoff- und Phosphorfrachten in direkt eingeleitetem kommunalem Abwasser

Aus der erhöhten Phosphorkonzentration im Ablauf kleinerer Abwasserbehandlungsanlagen der GK 1-3 ergibt sich ein überproportionaler Anteil dieser Anlagen an der Phosphorfracht, die in die Einleitegewässer gelangt (vgl. Abbildung 13). Mit den Thru.de-Daten konnten nur 40 % der Abwasserbehandlungsanlagen ausgewertet werden, allerdings entspricht dies über 95 % des abgeleiteten Abwassers. Bezogen auf die bei Thru.de verfügbaren Daten, entfiel die Abwasserbehandlung für 7 % der EW auf Abwasserbehandlungsanlagen der GK 2 und 3. Dort wurden 9 % des insgesamt abgeleiteten Abwassers behandelt. Gleichzeitig entstammen 21 % der gesamten Phosphoremissionen aus kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen dieser beiden GK. Insbesondere bei Anlagen der GK 2 entfällt ein wiederum überproportionaler Anteil auf Anlagen ohne gezielte Phosphorelimination.

Wie bereits erwähnt, sind die Thru.de-Daten unvollständig und unterrepräsentieren Abwasserbehandlungsanlagen der GK 1 und 2. Es ist deshalb zu erwarten, dass der Anteil der kleinen Anlagen an der P-Fracht wesentlich höher ausfällt, während sich der tatsächliche Anteil am behandelten Abwasser und den angeschlossenen Einwohnern weniger stark verändert.

Abbildung 13: Einfluss der Größenklassen auf die Phosphorfracht

Anteile der Größenklassen an Anschlussgröße, Abwassermenge und Nährstofffrachten



*ohne gezielte Phosphorelimination

Quelle: Thru.de (2020)

Der 31. DWA-Leistungsvergleich aus dem Jahr 2018 beziffert den Anteil der Abwasserbehandlungsanlagen der GK 1-3 an der Gesamtphosphorfracht mit rund 27 % gegenüber einer Ausbaugröße von nur 8 %. An dem Vergleich beteiligten sich rund 5.500 Abwasserbehandlungsanlagen, auch hier sind jedoch Abwasserbehandlungsanlagen der GK 1 und 2 mit einer Erfassungsquote von 30 % bzw. 70 % (vgl. Tabelle 2, S. 56) unterrepräsentiert. (DWA, 2019)

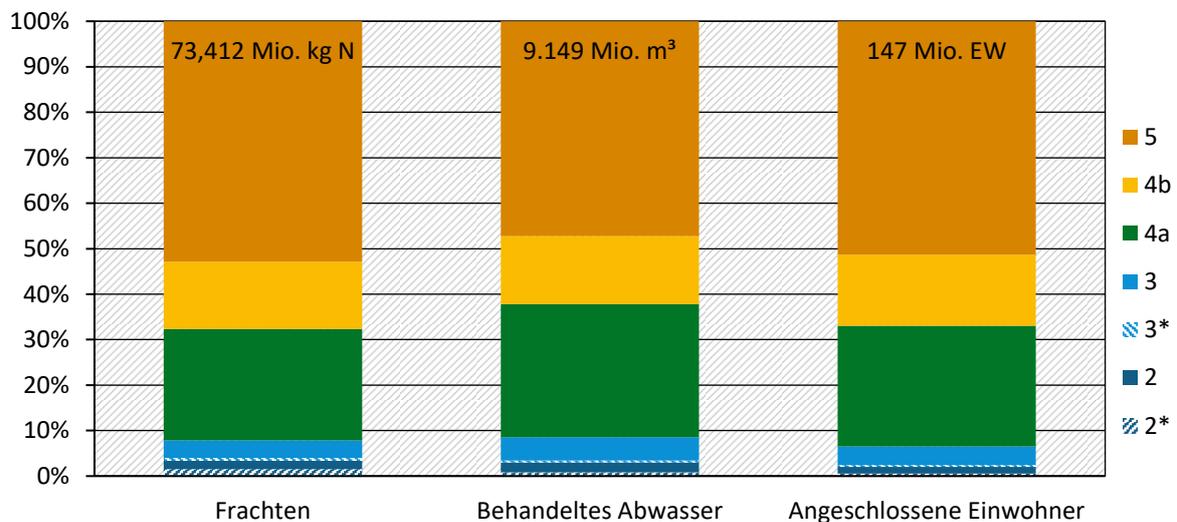
Nach DeStatis hatten Abwasserbehandlungsanlagen der GK 1-3 2016 einen Anteil von 9 % an der Gesamtausbaugröße, 14 % an der Jahresabwassermenge und 37 % an der Gesamtphosphorfracht. Insgesamt wurden nach Thru.de im Jahr 2016 rund 5 Mio. kg Phosphor aus kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen emittiert. Nach DeStatis ist diese Gesamtfracht mit über 6,4 Mio. kg Phosphor deutlich höher.

Verglichen mit den Phosphorfrachten im kommunalem Klärschlamm ist dieser Wert jedoch gering, allein in der bodenbezogenen Klärschlammverwertung fallen hier größere Massenströme an (vgl. Tabelle 5, S. 80). Es ist nicht auszuschließen, dass die Werte des Statistischen Bundesamts eine Überhöhung des Anteils der kleinen Abwasserbehandlungsanlagen darstellen. Ein Anteil zwischen 30 % und 40 % an der Gesamtphosphorfracht aus kommunalem behandeltem Abwasser ist jedoch wahrscheinlich.

Das ungleiche Verteilungsmuster lässt sich bei den Stickstoffemissionen nicht ausmachen. Einen großen Anteil haben jedoch insbesondere Abwasserbehandlungsanlagen der GK 2 ohne gezielte Stickstoffelimination (vgl. Abbildung 14). Auch die DeStatis-Werte und der DWA-Leistungsvergleich legen keine überproportionale Verteilung nach Ausbaugröße nahe. Insgesamt wurden nach Thru.de im Jahr 2016 über 73 Mio. kg Stickstoff aus kommunalem Abwasser emittiert, nach DeStatis rund 70,6 Mio. kg Stickstoff. Im Gegensatz zur Phosphorfracht ist die Stickstofffracht aus kommunalem Abwasser somit höher als im gesamten deutschen Klärschlamm (vgl. Tabelle 5, S. 80).

Abbildung 14: Einfluss der Größenklassen auf die N-Fracht (KA-Ablauf)

Anteile der Größenklassen an Anschlussgröße, Abwassermenge und Nährstofffrachten



*ohne gezielte Stickstoffelimination

Quelle: Thru.de (2020)

3.2.3 Regionale Unterschiede bei der Nährstoffemission aus kommunalem Abwasser

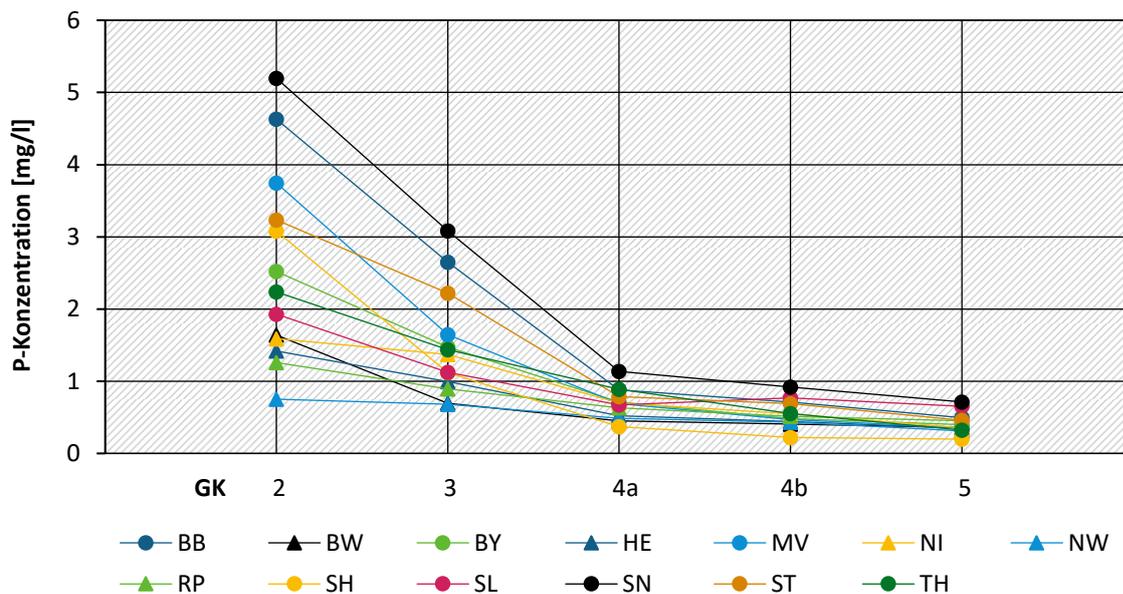
Nach AbwV 1997 liegen zwar keine Nährstoff-Ablaufgrenzwerte für die Anlagen der GK 1-3 vor. Doch viele Länder sind zur Einhaltung der „Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik“ (kurz: Wasserrahmenrichtlinie) gezwungen, eigene Verschärfungen auszusprechen, um die Gewässergüte zu erhalten. Strengere Gesetze greifen in den einzelnen Bewirtschaftungsplänen.

In Hessen gelten die verschärften Überwachungswerte für Abwasserbehandlungsanlagen etwa in belasteten Wassereinzugsgebieten, Emissionsbeschränkungen für Phosphor gibt es bereits ab der GK 2 (HMUKLV, 2015).

Eine länderspezifische Betrachtung der Thru.de-Daten zeigt deshalb an den kleinen Abwasserbehandlungsanlagen Unterschiede in der Effizienz der Phosphorelimination auf (vgl. Abbildung 15). Die mittlere Ablaufkonzentration liegt hier zwischen minimal 0,8 mg/l für Nordrhein-Westfalen und maximal 5,2 mg/l für Sachsen. Es ist zudem möglich, dass Abwasserbehandlungsanlagen der GK 1 hier eine noch größere Variabilität aufweisen.

Abbildung 15: Kommunale Abwasserbehandlungsanlagen als regionale Phosphoremittenten

P-Konzentration am Ablauf nach Größenklasse (GK) und Flächenländern



Quelle: Thru.de (2020)

In GK 4 und 5 liegen die mittleren Ablaufkonzentrationen eng beieinander. Beim Stickstoff schwanken die Ablaufwerte in ähnlichen Bereichen. Auffällig ist, dass in vielen Ländern die mittleren GK 3 und 4a tendenziell die niedrigsten Ablaufwerte aufweisen (vgl. Abbildung 16). Die Gründe für erhöhte Stickstoff-Ablaufwerte sind indes vielfältiger als beim Phosphor.

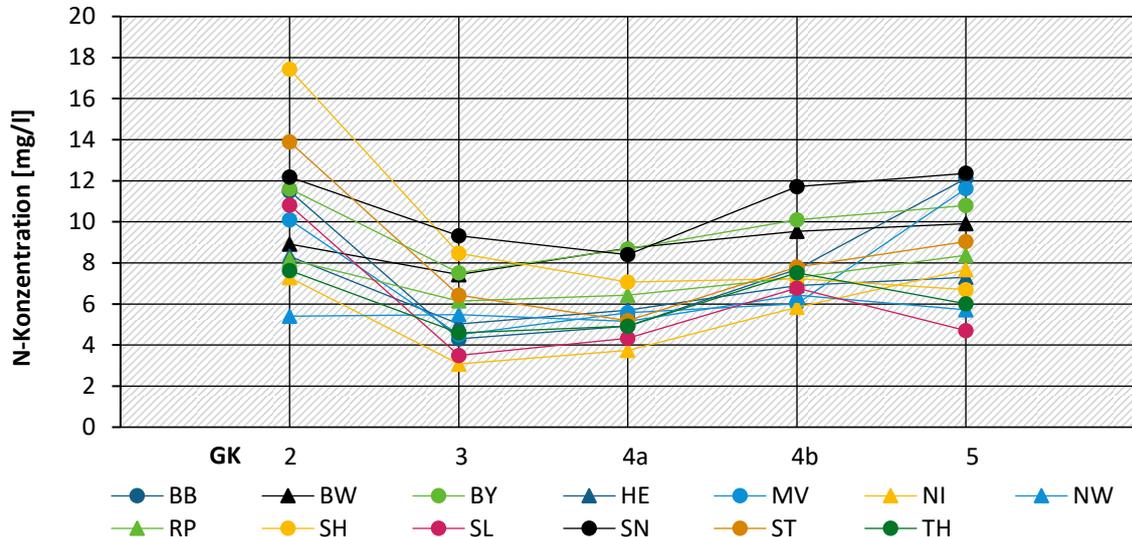
So ist die Denitrifikation als biologischer Prozess dynamischer als eine chemische P-Fällung, die von den meisten Anlagen zumindest unterstützend zur biologischen Phosphorelimination verfolgt wird. Störungen können bei den Nitrifikanten oder Denitrifikanten auftreten, beispielsweise durch toxische Substanzen wie erhöhte Metallkonzentrationen im Zulauf (Li et al., 2016), niedrige pH-Werte < 7 (Tang and Chen, 2015), einen Mangel an leicht abbaubarem Kohlenstoff (Pagga et al., 2006; Tang and Chen, 2015) oder eine hohe Ammoniumrückbelastung (Li et al., 2016). Bei kleinen Anlagen können Zulaufparameter stark schwanken, zudem gelten keine Mindestanforderungen für Stickstoffeinleitungen nach AbwV (1997).

Ein Grund für die höheren Ablaufwerte in den großen Anlagen können Verfahrensdetails sein. So wird die sogenannte intermittierende Stickstoffelimination nach DWA (2019) vor allem in Anlagen bis 10.000 EW eingesetzt. Gleichzeitig zeichnet sie sich durch eine signifikant höhere Elimination aus als die in großen Anlagen verbreitete vorgeschaltete Denitrifikation (DWA, 2019). Ein vergleichbarer Parameter ist auch die spezifische Phosphoremission, die die Fracht beschreibt, bezogen auf die angeschlossene Bevölkerung und Industrie (als EW).

Über alle Bundesländer hinweg sinkt dieser Wert mit der Ausbaugröße. Ausnahmen sind Brandenburg und Schleswig-Holstein, wobei ein geringfügiger Anstieg von GK 4b zu 5 zu verzeichnen ist (vgl. Abbildung 17).

Abbildung 16: Kommunale Abwasserbehandlungsanlagen als regionale Stickstoffemittenten

N-Konzentration am Ablauf nach Größenklasse (GK) und Flächenländern

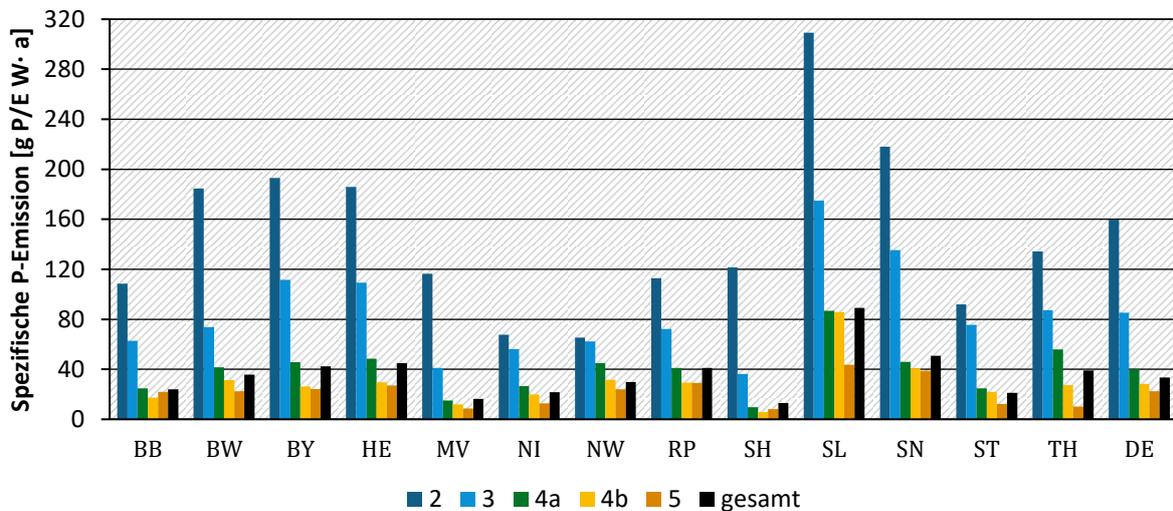


Quelle: Thru.de (2020)

Die spezifischen Frachten der Abwasserbehandlungsanlagen < 5.000 EW (GK 1 und 2) liegen in den meisten Ländern deutlich über denen der größeren Abwasserbehandlungsanlagen. Spitzenwerte sind hier annähernd zehnfach über dem deutschen Mittelwert. Eine Ausnahme bildet unter anderem Nordrhein-Westfalen, welches auch beim Vergleich der Konzentrationen im direkt eingeleiteten Abwasser (vgl. Abbildung 15, S. 61) im Mittel niedrige P-Konzentrationen im Abfluss kleiner Abwasserbehandlungsanlagen aufwies.

Abbildung 17: Spezifische Phosphoremissionen nach Flächenländern

Pro-Kopf-Emissionen der kommunalen Abwasserbehandlung nach Größenklasse, 2016



Quelle: Thru.de (2020)

Deutschlandweit liegt die Pro-Kopf-Emission aus kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen bei 34 g Phosphor pro EW und Jahr. Zu berücksichtigen ist, dass ein nicht unbedeutender Frachtanteil fehlt (Anlagen der GK 1 und zum Teil der GK 2 von Thru.de-Berichtspflicht ausgenommen). Des Weiteren lässt Thru.de keinen Schluss über den industriellen Anteil zu.

Der tatsächliche Pro-Kopf-Ausstoß bezogen auf die Bevölkerung liegt damit deutlich höher bei über 60 g P/a, wenn man berücksichtigt, dass rund 80 Mio. Einwohner an die öffentliche Kanalisation angeschlossen sind.

Verglichen mit anderen europäischen Ländern ist auch das ein sehr niedriger Wert, der lediglich von Estland und Slowenien unterschritten wird. Die emittierte Phosphorfracht wird auf europäischer Ebene allerdings auf freiwilliger Basis erhoben, sodass Langzeitdaten nur für etwa 10 weitere Mitgliedsstaaten zur Verfügung stehen. (EUROSTAT, 2020)

Insgesamt wurden 2016 in Deutschland 5-6 Mio. kg Phosphor und 71-73 Mio. kg Stickstoff über das behandelte kommunale Abwasser direkt in Einleitegewässer eingeleitet und gingen damit verloren. Das sind im Fall des Phosphors rund 10 % und im Fall des Stickstoffs rund 85 % der in den gesamten kommunalen Klärschlämmen enthaltenen Fracht (vgl. Kapitel 4.4, S. 81). Von der Phosphorfracht stammen 30-40 % aus Abwasserbehandlungsanlagen der GK 1-3, welche nur 14 % des gesamten Abwassers behandeln. Daher wäre hier ein naheliegender Ansatzpunkt, mehr kleinere Anlagen mit einer gezielten Phosphorelimination auszurüsten. So könnte mehr Phosphor in den Klärschlamm transferiert und einer künftigen Rückgewinnung zugänglich gemacht werden.

4 Nährstofffrachten in kommunalem Klärschlamm und künftige Phosphorrückgewinnung

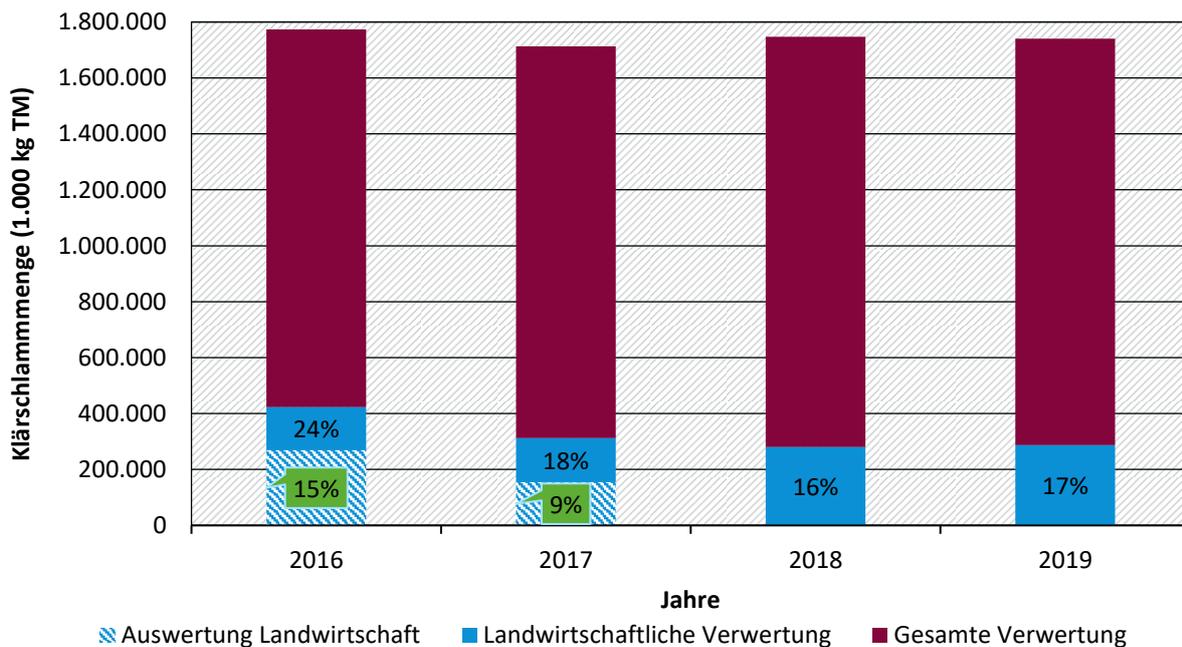
Ein Ziel des Vorhabens ist die Abschätzung der infolge der veränderten Rechtslage zukünftig verloren gehenden Nährstoffpotenziale. Das Vorhaben soll auch dabei helfen, bisher aus dem Fokus von gesetzlichen Regelungen gefallenen Nährstoffpotenziale zu erkennen. Für diese Betrachtung ist eine gute Kenntnis (Nährstoffgehalte und ihre Beeinflussung durch verschiedene Faktoren) des kommunalen Klärschlammes in Deutschland erforderlich. Eine gute Datenbasis für eine solche Auswertung bieten die Rohdaten der Klärschlammberichte, welche innerhalb des Vorhabens in den Bundesländern angefragt wurden.

4.1 Die Rohdaten der Klärschlammberichte als Datenbasis

Bodenbezogen verwertete Klärschlämme sind aus rechtlichen Gründen und wegen der hohen Anforderungen an Schadstoffgehalte meist kommunal geprägte Klärschlämme oder Klärschlämme aus der Lebensmittelindustrie. Alle Bundesländer müssen Daten zu Qualität und Mengen ihrer bodenbezogen verwerteten Klärschlämme jährlich erheben und in Form dieser Klärschlammberichte aggregiert an das Statistische Bundesamt berichten. Für die Datenauswertung innerhalb des Vorhabens wurde in allen 14 Bundesländern mit bodenbezogener Klärschlammverwertung die Ergebnisse aus den Einzelwerten zu den Lieferscheinen nach AbfklärV (im Folgenden als „Rohdaten der Klärschlammberichte“ bezeichnet) für die Jahre 2016 und 2017 angefragt. 11 Bundesländer haben Daten weitergegeben, allerdings waren nur für 9 Bundesländer die Daten vollständig in Bezug auf Menge, Nährstoffzusammensetzung (N, P, K, Mg, Ca) und Jahre (2016 und 2017).

Abbildung 18: Anteil des über Rohdaten der Klärschlammberichte ausgewerteten Klärschlammes

Ausgewertete bodenbezogen verwertete Mengen (blau schraffiert) und der Anteil an der gesamten Verwertung (dunkelrot) sowie Anteil der gesamten bodenbezogenen Klärschlammverwertung (blau) für die Jahre 2016-2019



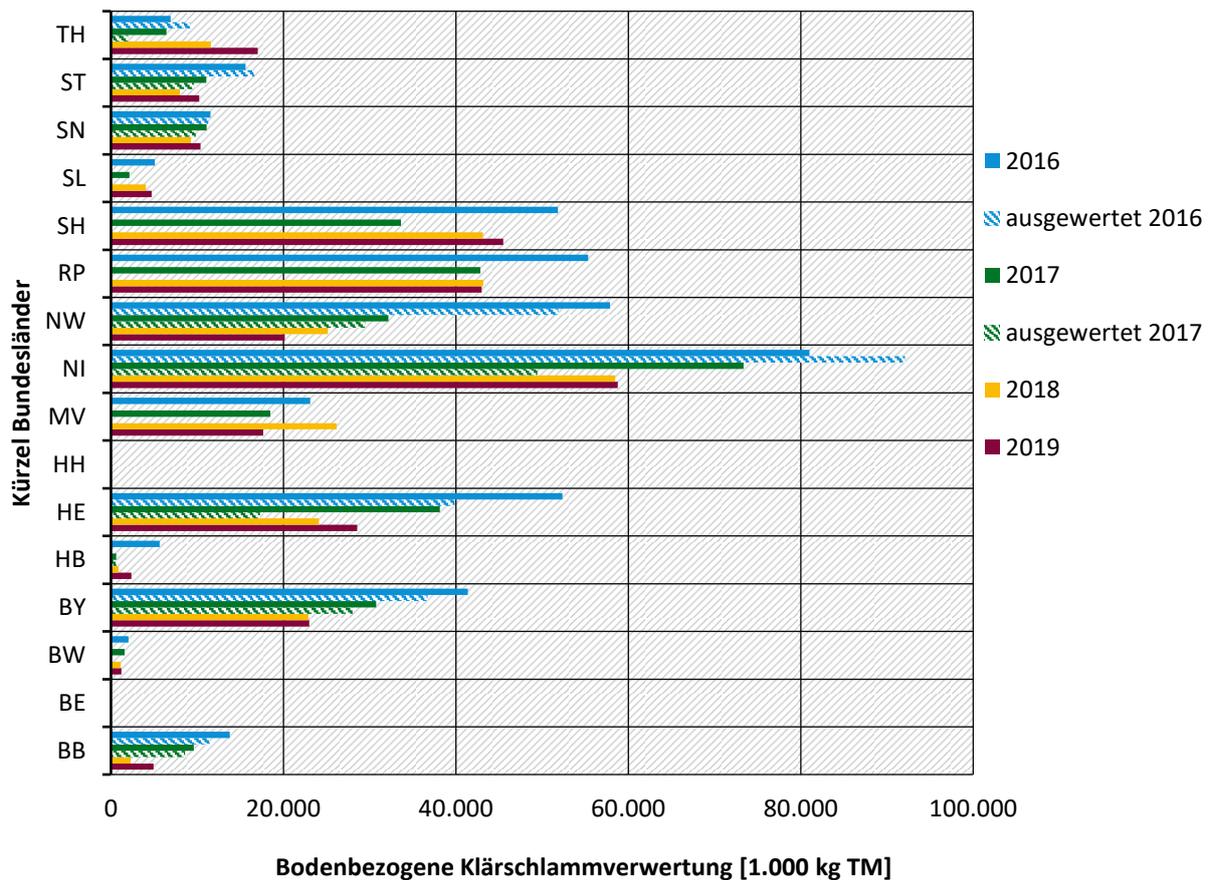
Quelle: DeStatis (2022c); Rohdaten der Klärschlammberichte (vgl. Anhang 0)

Die erhaltenen Daten umfassten Angaben zur GK, verwerteten Klärschlammmenge und Makro-nährstoffgehalten. Je nach Bundesland waren die Nährstoffdaten als Oxid- (P_2O_5 , CaO, MgO und K_2O) oder Elementfrachten aufgeführt und wurden zur Vergleichbarkeit übergreifend in Elementfrachten umgerechnet⁴. Insgesamt standen für das Jahr 2017 vollständige Angaben zu 1.284 Abwasserbehandlungsanlagen zur Verfügung, für das Jahr 2016 lagen vollständige Angaben zu 1.465 Abwasserbehandlungsanlagen vor (zuzüglich 18 weiterer Anlagen ohne Bezug zur GK).

Über die Rohdaten der jährlichen Klärschlammberichte konnten 64 % der 2016 und 50 % der 2017 bodenbezogen eingesetzten Klärschlammengen hinsichtlich ihrer Herkunft und Nährstoffzusammensetzung ausgewertet werden. Auf die gesamte deutsche Klärschlammverwertung bezogen entspricht dies einem Anteil von 15 % für das Jahr 2016 und von 9 % für das Jahr 2017 (vgl. Abbildung 18). Seit dem überproportionalen Einbruch der bodenbezogenen Verwertung um 26 % im Jahr 2017 liegt der Anteil der bodenbezogenen Klärschlammverwertung insgesamt bei 16-18 %.

Abbildung 19: Bodenbezogene Klärschlammverwertung in den Bundesländern

Über Klärschlammbericht-Rohdaten ausgewertete und insgesamt bodenbezogen verwertete Mengen (vgl. Anhang Tabelle 23, S. 192)



*Daten erhalten. Allerdings konnten keine Mengen zugeordnet werden.

Quelle: Rohdaten der Klärschlammberichte (vgl. Anhang 0)

⁴ Die Umrechnungsfaktoren für die jeweiligen Nährstoffe ergeben sich durch das Verhältnis aus molarer Element- und Oxidfracht und betragen folgende Werte:
 $P_2O_5 \rightarrow P = 0,436$; $K_2O \rightarrow K = 0,830$; $CaO \rightarrow Ca = 0,714$; $MgO \rightarrow Mg = 0,603$

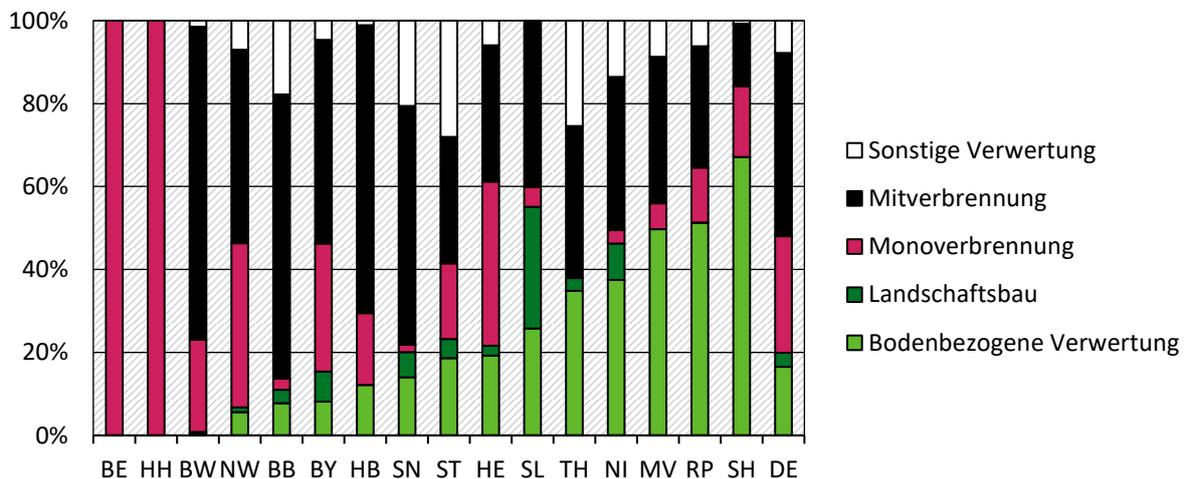
Die bodenbezogene Klärschlammverwertung hat in den Bundesländern traditionell einen sehr unterschiedlichen Stellenwert, ist jedoch überregional seit Jahren rückläufig. Auch der Einbruch der bodenbezogenen Klärschlammverwertung vom Jahr 2016 zu 2017 fiel regional unterschiedlich aus zwischen unter 10 und knapp 90 % (vgl. Abbildung 19).

Dieser drastische Rückgang ist auch auf die vielen Neuregelungen im Abfall- und Düngerecht im Jahr 2017 zurückzuführen (vgl. Kapitel, 2.5). Zum Jahr 2018 gab es einen weiteren Rückgang von 10 %, im Jahr 2019 war ein leichter Anstieg (< 3 %) zu verzeichnen. Die größten Mengen wurden im Jahr 2019 mit fast 60 Mio. kg TM in Niedersachsen bodenbezogen verwertet, während Hamburg und Berlin seit Jahren keine bodenbezogene Klärschlammverwertung durchführen. Weitere Bundesländer mit groß gebliebenen Klärschlammengen in der Landwirtschaft sind Schleswig-Holstein und Rheinland-Pfalz mit jeweils über 40 Mio. kg TM im Jahr 2019.

Die über die Rohdaten der Klärschlammberichte erfassten Mengen (schraffierte Balken in Abbildung 19) sind in vielen Fällen geringer als die tatsächlichen bodenbezogen verwerteten Mengen, da Angaben zu Im- und Exporten nicht immer vorlagen. In manchen Fällen kam es auch zu Überschreitungen der offiziell verwerteten Mengen, was an den Exporten liegt, dass also Mengen der entsprechenden Abwasserbehandlungsanlage in einem anderen (nicht angegebenen) Bundesland verwertet wurden. Ein weiterer Einfluss eingelagerter Klärschlämme ist nicht auszuschließen, wird aber als nicht hoch erwartet. Solche Mehrbefunde wurden vor allem für das Jahr 2016 für die Bundesländer Thüringen, Sachsen-Anhalt und Niedersachsen beobachtet. Eine Doppelung der Mengen konnte jedoch ausgeschlossen werden, da die meisten Rohdaten keine Importdaten enthielten. Datensätze mit inbegriffenen importierten Klärschlammengen wurden von den entsprechenden Doppelungen (vor allem niedersächsische Klärschlämme) befreit.

Abbildung 20: Bedeutung der bodenbezogenen Klärschlammverwertung in den Bundesländern

Anteile der Verwertungsarten nach Bundesländern und deutschlandweit; Bundesländer aufsteigend nach Anteil der bodenbezogenen Verwertung sortiert, Jahr 2016



Quelle: DeStatis (2018c)

Anteilig hat die bodenbezogene Klärschlammverwertung im Jahr 2019 in Schleswig-Holstein den höchsten Stellenwert mit fast 70 % an der gesamten Klärschlammverwertung (vgl. Abbildung 20). Weitere besonders hohe Anteile von über 40 % bodenbezogener Verwertung weisen aktuell (2019) die Bundesländer Rheinland-Pfalz und Mecklenburg-Vorpommern auf; weniger als 10 % macht die bodenbezogene Verwertung in Baden-Württemberg, Brandenburg und Bayern aus.

Eine weitere Form der stofflichen Verwertung ist die Verwertung im Landschaftsbau, die in den meisten Bundesländern keine großen Anteile erreicht mit Ausnahme des Saarlands, wo sie rund 30 % der Verwertung ausmacht.

Tabelle 3: Prozentuale Größenklassenverteilung in der deutschen Abwasserbehandlung

Größenklasse	1	2	3	4a	4b	5
Anlagen Anzahl ^A	42	25	10	18	3	3
Jahresabwassermenge ^A	2	7	5	28	14	44
Ausbaugröße ^A	1	4	4	26	15	50
Anlagen Anzahl ^B (n=5.310)	24	29	13		30	4
Anlagen Anzahl ^B (n=2.869)	12	32	17	32	6	5
Ausbaugröße ^B (n=5.310)	<1	3	4		40	53
Anlagen Anzahl 2016 ^C	11	35	17	29	4	3
Klärschlammmenge 2016 ^C	1	7	10	41	12	29
Klärschlammmenge 2017 ^C	1	8	9	36	13	33
Nordrhein-Westfalen 2016 ^C	<1	6	6	44	9	35
Hessen 2016 ^C	2	11	13	58	6	11
Bayern 2016 ^C	4	26	19	40	10	0

^A Nach statistischem Bundesamt für das Jahr 2016 und alle 9.105 Abwasserbehandlungsanlagen > 50 EW

^B Nach 31. DWA-Leistungsvergleich für das Jahr 2019 mit einer Beteiligung von insgesamt 5.310 Anlagen, allerdings nur Daten zu Phosphor im Zu- und Ablauf bzw. zum Schlammanfall von 2.869 Anlagen

^C Aus Auswertung der erhaltenen Klärschlammberichtrohdaten für die Jahre 2016 (1.483 Anlagen) und 2017 (1.290 Anlagen)

Quellen: DeStatis (2018b); DWA (2019); Rohdaten der Klärschlammberichte (vgl. Anhang 0)

Von den über die Klärschlammbericht-Rohdaten ausgewerteten Klärschlammengen entstammte der größte Anteil mit über 35 % aus Abwasserbehandlungsanlagen der GK 4a, weitere 30 % entstammten Abwasserbehandlungsanlagen der GK 5 (vgl. Tabelle 3). Allerdings war diese Verteilung regional stark unterschiedlich. Während für Nordrhein-Westfalen 2016 über 40 % der bodenbezogen verwerteten Klärschlammmenge aus Anlagen > 50.000 EW stammte (GK 4b und 5), lag dieser Anteil für Hessen bei 17 % und für Bayern bei 10 %. Insgesamt ist die Verteilung der bodenbezogen verwerteten Klärschlammengen nach GK aus dieser Rohdatenauswertung vergleichbar mit der behandelten Jahresabwassermenge nach GK.

Für alle 9.105 kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen > 50 EW unterscheidet sich diese Verteilung insbesondere mit Blick auf die GK 3 (5 statt 10 %), 4a (28 statt 41 %) und 5 (44 statt 29 %). Insgesamt sind die größten Abwasserbehandlungsanlagen > 100.000 EW innerhalb dieser Rohdaten somit unterrepräsentiert, während insbesondere mittlere Anlagen der GK 4a (10.001-50.000 EW) überproportional vertreten sind. Wenn man die Anlagenanzahl als Bezugsgröße wählt, sind insbesondere Anlagen der GK 1 unterrepräsentiert mit 11 statt 41 %.

Eine größere Übereinstimmung hinsichtlich der Ausbaugrößenverteilung erzielte der 32. Leistungsnachweis kommunaler Abwasserbehandlungsanlagen (DWA, 2020), welcher mit einer Beteiligung von 5.310 Abwasserbehandlungsanlagen auf eine repräsentative Verteilung hinsichtlich der Ausbaugröße kommt. Es ist jedoch zu bedenken, dass die abgefragten Informationen (z.B. Schlammmenge und Phosphor im Anlagenzulauf und -Ablauf) nach Plausibilitätskontrolle nur von 2.869 Anlagen vorlagen; hier wurden keine Informationen zur Größenklassenverteilung dieser Werte bezogen auf die Ausbaugröße veröffentlicht. Ein Vergleich der Anteile bezogen auf die Anlagenzahl lässt jedoch ebenfalls eine größere Unterrepräsentation der GK 1 (12 statt 42 %) vermuten.

Sofern möglich, wurden die mit den Rohdaten erhaltenen teilweise auffällig niedrigen Phosphor- und Stickstoffgehalte im Klärschlamm durch Vergleich mit den Ablaufwerten der Abwasserbehandlungsanlagen nach Thru.de überprüft. Diese Abklärung war wegen der Erfassungsqualität jedoch nur für die nicht anonymisierten Daten und für Abwasserbehandlungsanlagen ab einer Ausbaugröße von 2.000 EW möglich. Wegen der begrenzten Aussagekraft wurden diese Vergleiche nicht in den Bericht mit aufgenommen. Aus internen Dokumenten eines bayerischen Ingenieurbüros (Erhebung von Phosphorgehalten in Klärschlämmen kleiner Abwasserbehandlungsanlagen) gibt Hinweise darauf, dass in kleinen Anlagen (GK eins, insbesondere Teichanlagen) mit unzureichender Auslastung und hohem Schlammalter sehr niedrige P-Gehalte von bis zu 5-6 g/kg TM erreicht werden. Bei P-Gehalten von weniger als 5 g/kg TM wird ein Bezugsfehler wahrscheinlich, denn nach ATV-DVWK (2003a) (DWA Name vor dem Jahr 2004) resultiert allein aus der biologischen Abwasserbehandlung ein Phosphorgehalt von etwa 25 g/kg organische Trockensubstanz. Die im Rahmen des Vorhabens beprobten Klärschlämme weisen GV zwischen rund 20 und 80 % auf (Abbildung 40). Daraus folgt je nach Organikgehalt ein minimaler Phosphorgehalt im Klärschlamm von 5-20 g/kg TM.

Die Angaben von besonders niedrigen Phosphorgehalten < 5 g/kg TM könnten hier in Gewichtsprozent erfasst worden sein und eine Umrechnung auf die Einheit g/kg ist nicht erfolgt. Analog wird ab einem berichteten Gehalt von 60 g/kg TM eine versäumte Umrechnung von Phosphor-pentoxid (P_2O_5) auf Phosphor (P) wahrscheinlich (Faktor 0,436). Diese Ausreißer nach oben und unten beeinflussen jedoch kaum das Gesamtbild und machen jeweils weniger als 5 % der Werte aus (vgl. Abbildung 21), weshalb eine scharfe Grenze für die Berechnungen nicht gezogen wurde. Gerade bei den niedrigen Gehalten handelt es sich zudem häufig um Werte der kleinsten Anlagen, sodass die resultierenden Frachten kaum ins Gewicht fallen. Es wurde keine Ausreißereliminierung vorgenommen. Auf Normalverteilung wurde mit den verschiedenen statistischen Tests Kolmogorov-Smirnow (auch für kleine Stichproben geeignet) und Shapiro-Wilk (für unbekanntes Mittelwert und unbekanntes Varianz) getestet. Das Konfidenzniveau wurde bei 95 % gewählt.

4.2 Nährstoffgehalte in kommunalem Klärschlamm

Der Umfang der mit den Rohdaten erhaltenen Nährstoffanalysen war je nach Bundesland stark verschieden und enthielt teilweise auch Informationen zu Mikronährstoffen wie Kupfer und Zink sowie Schadstoffen wie Blei und Arsen. Übergreifend enthalten waren Analysen für die Pflanzenmakronährstoffe Phosphor, Stickstoff, Calcium, Kalium und Magnesium, welche im Folgenden vorgestellt werden.

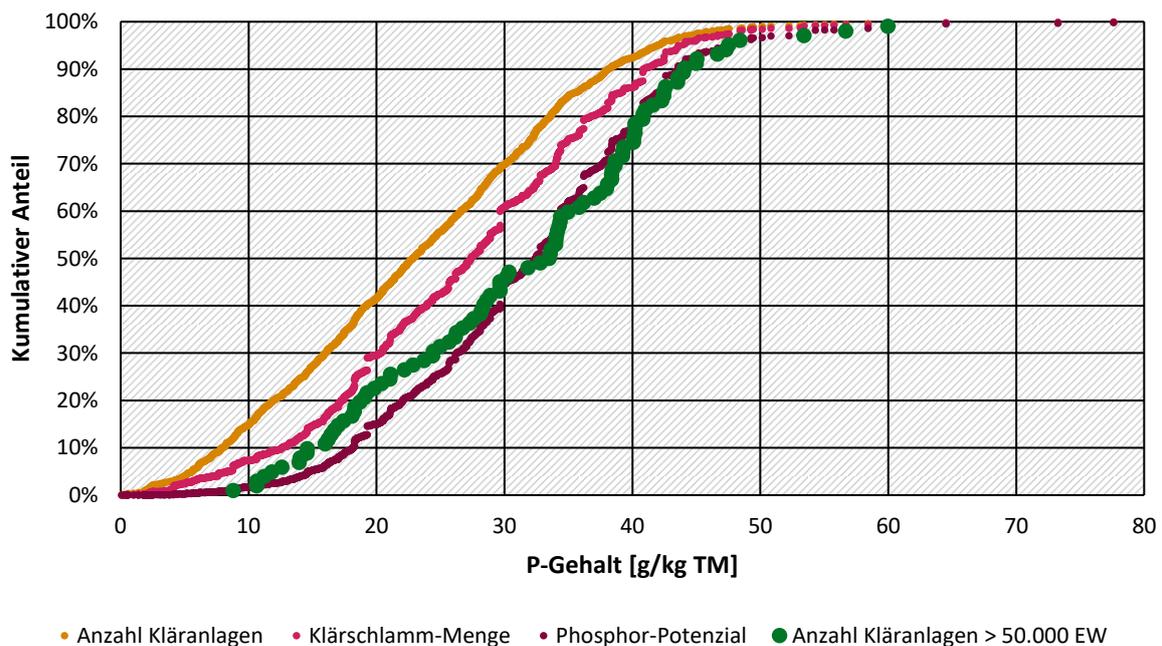
4.2.1 Phosphorgehalt

Eine Ausnahme von der allgemeinen Verpflichtung zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm gilt für Abwasserbehandlungsanlagen, deren Klärschlamm weniger als 20 g P/kg TM enthält. Die Rohdaten der Klärschlammberichte bieten eine gute Datengrundlage für eine Auswertung, welcher Anteil der Anlagen bzw. Klärschlämme voraussichtlich von dieser Auswertung betroffen sein wird.

Aus den vollständigen Daten zum Phosphorgehalt kann eine Summenkurve erstellt werden mit kumulierter Anlagenzahl, Klärschlammmenge und Phosphorfracht (vgl. Abbildung 21). Die Summenkurve der ausgewerteten Klärschlammbericht-Rohdaten zeigt, dass rund 40 % oder 614 der Abwasserbehandlungsanlagen und 30 % der Klärschlammengen knapp bis deutlich unterhalb der P-Rückgewinnungsgrenze liegen, was einem Anteil von etwa 15 % der Phosphormenge im Klärschlamm entspricht. Die Rohdaten zu den Klärschlammberichten enthalten jedoch nur einzelne bis maximal 5 Analysenwerte pro Anlage und Jahr, weshalb in den meisten Fällen keine verlässliche Unterschreitung konstatiert werden kann. Hinzu kommt die Wahrscheinlichkeit von Fehlern im unteren Wertebereich (< 6-11 g/kg TM). Der Vollständigkeit halber sind alle P-Gehalte in der Summenkurve aufgezeichnet. Nach dieser Summenkurve liegen rund 15 % der betrachteten Abwasserbehandlungsanlagen unterhalb von 10 g P/kg TM.

Abbildung 21: Phosphorgehalt in Klärschlamm Summenkurve

Kumulativer Anteil der Anlagen für das Jahr 2016, Klärschlammengen und Potenziale nach Nährstoffgehalt (n=1.483) sowie kumulativer Anteil der Anlagen > 50.000 EW (n=102)



Quelle: Rohdaten der Klärschlammberichte, vgl. Anhang A.1.2

Die Summenkurve für Anlagen > 50.000 EW, also Anlagen der GK 4b und 5, zeigt einen abweichenden Verlauf. Auch hier unterschreiten fast 25 % der Anlagen die Grenze; der Median liegt mit rund 33 g/kg TM jedoch deutlich höher als der Gesamtmedian von 23 g/kg TM.

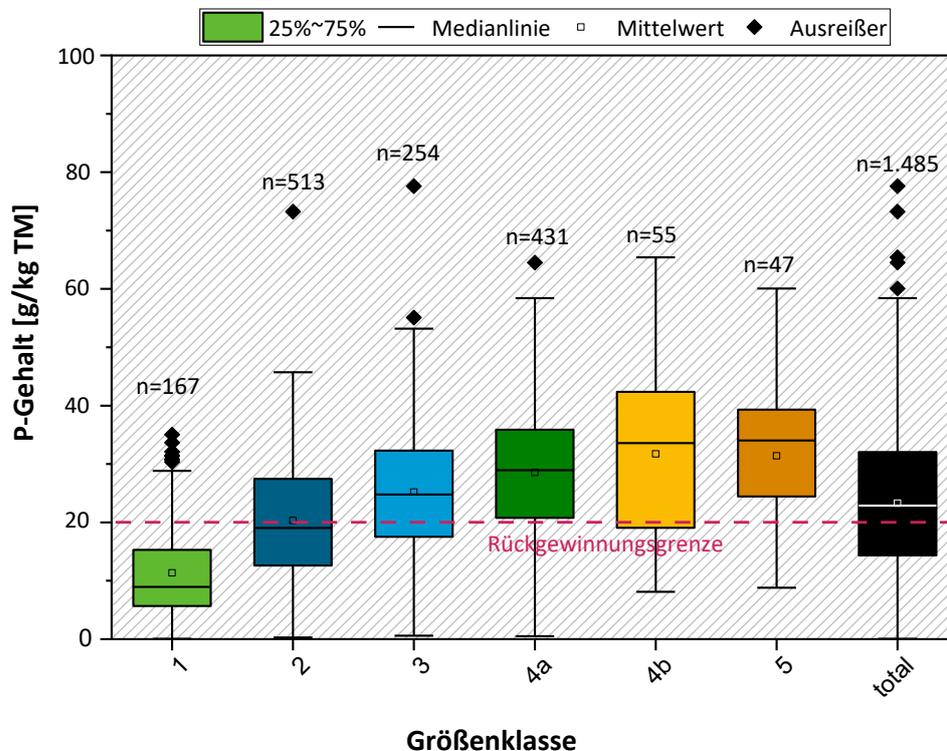
Die vorliegenden Werte gelten nur für den bodenbezogen verwerteten Klärschlamm, der mit dieser Methode über die Rohdaten der Klärschlammberichte ausgewertet werden konnte. Innerhalb des 32. Leistungsnachweises der DWA aus dem Jahr 2019 wurde eine analoge größenklassenspezifische Summenkurve zu 2.869 kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen aufgestellt. Aus diesen DWA-Daten geht hervor, dass lediglich 15-20 % der Anlagen mit über 1.000 EW unter die Rückgewinnungsgrenze fallen und etwa 30 % der Anlagen der GK eins. Dies wären deutlich niedrigere Anteile. Die Summenkurve bezieht sich jedoch nur auf die kumulative Anlagenzahl, ein Bezug zur Klärschlammmenge oder Phosphorfracht wurde nicht hergestellt. Es ist also unklar, welchen Klärschlamm- und Phosphormengen diese Anteile entsprechen. (DWA, 2020)

Weiterhin ist zu beachten, dass der DWA für die Ermittlung keine Analysen des Phosphorgehalts vorlagen. Die Phosphorgehalte wurden über die übermittelte Zulauf- und Ablaufkonzentration, den Schlammanfall und die TM berechnet. Es liegen damit 4 verschiedene potenzielle Fehlerquellen vor.

Bei den Rohdaten der Klärschlammberichte handelt es sich um Einzelwerte pro Anlage, es lagen zwischen einem und 4 Analysenwerte pro Jahr vor. Diese Einzelwerte liefern keine ausreichende Begründung, um eine sichere Unterschreitung der „Phosphor-Rückgewinnungsgrenze“ von 20 g/kg TM festzustellen.

Abbildung 22: Phosphorgehalt in Klärschlamm Quartile nach Größenklasse

Ab einem Phosphorgehalt von 20 g/kg TM greift die Pflicht zur Phosphorrückgewinnung



Quelle: Rohdaten der Klärschlammberichte, vgl. Anhang A.1.2

Um die tatsächliche Häufigkeit einer Unterschreitung der Grenze abzuschätzen, müssen klare Vorgaben geschaffen werden, ab wann eine solche Unterschreitung als sicher zu betrachten ist. Eine Betrachtung des Median-Phosphorgehalts nach GK zeigt eine steigende Tendenz (vgl. Abbildung 22), für das arithmetische Mittel ergibt sich ein konstant steigender Verlauf. Insbesondere die Anlagen der GK 1 zeigen sehr niedrige Phosphorgehalte mit einem Median von weniger als 10 g/kg TM, während der Median für Anlagen der GK 4b und 5 bei mehr als 30 g/kg TM liegt.

Die Unterschiede der Mittelwerte nach GK wurden mit *t*-Test auf Signifikanz überprüft. Dabei wurde deutlich, dass die Mittelwerte von GK 1-4a signifikant unterschiedlich sind (95 %-Konfidenzniveau) sowohl bei angenommener gleicher Varianz als auch bei nicht angenommener gleicher Varianz. Die Mittelwerte der GK 4a und 4b sind nur signifikant verschieden bei angenommener gleicher Varianz und die Mittelwerte der GK 4b und 5 sind auf diesem Niveau in beiden Fällen nicht signifikant verschieden.

Die Phosphorgehalte für die GK 2-5 sind nach Kolmogorov Smirnow normalverteilt (vgl. Tabelle 4), während die Normalverteilung nach Shapiro Wilk in GK 2-4a zurückgewiesen werden muss. Für die GK 1 liegt der *p*-Wert mit 0,0006 deutlich unterhalb von 5 % und 1 %, die Normalverteilung muss hier klar zurückgewiesen werden. In diesem Fall liegt zudem eine klar rechtsschiefe Verteilung vor, der Randbereich der Verteilung zeigt also nach rechts: während es viele Anlagen mit geringen Phosphorwerten zwischen 0 und 10 g/kg TM gibt, liegen nur einzelne Anlagen im oberen Bereich bei über 20 g/kg TM.

Tabelle 4: Deskriptive Statistik zu Phosphorgehalten in kommunalem Klärschlamm

p-Wert nach Kolmogorov Smirnow. Weitere statistische Daten (Shapiro Wilk im Vergleich): Anhang (Tabelle 26)

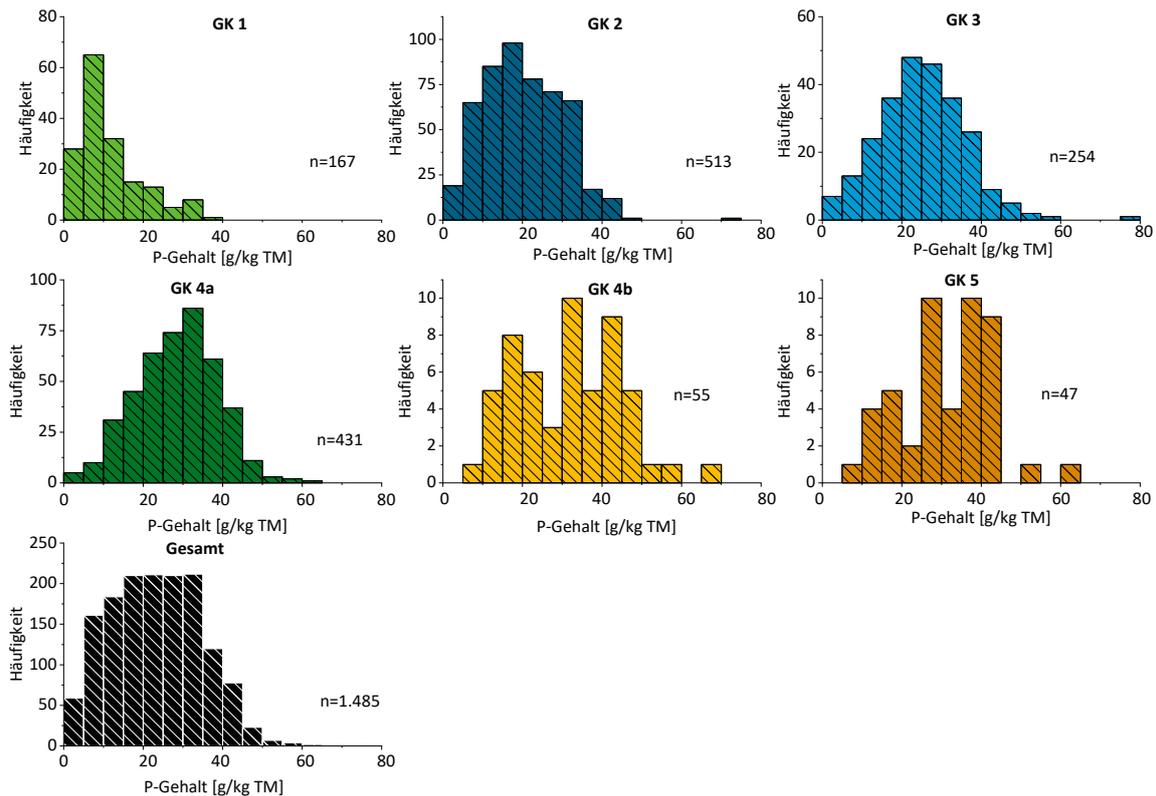
GK	<i>p</i> -Wert	Mittelwert [g/kg TM]	SD Mittelwert [g/kg TM]	Varianz	Schiefe	Kurtosis
1	< 0,005	11,4	0,6	0,63	1,13	0,62
2	0,10	20,3	0,4	0,98	0,48	0,66
3	1,00	25,2	0,7	1,10	0,47	1,39
4a	0,59	28,5	0,5	1,06	0,25	1,33
4b	0,72	31,7	1,8	1,32	0,11	-0,61
5	0,66	31,4	1,6	1,10	-0,03	-0,02
gesamt	0,02	23,3	0,3	1,18	0,38	0,29

Diese Verteilung wird auch mit Blick auf die Histogramme (Intervallbreite bei 5 g/kg TM) nach Phosphorgehalt und GK deutlich (vgl. Abbildung 23). Der Blick auf das Histogramm für die Gesamtzahl der Anlagen zeigt eine Verteilung, die der Normalverteilung vergleichbar ist. Auch Median und Mittelwert liegen in diesem Fall eng beieinander. Der Variationskoeffizient liegt ebenfalls in der GK 1 am höchsten mit rund 70 % und in den anderen GK bzw. insgesamt zwischen 35 und 50 %.

Bei den GK 4b und 5 gibt es 2 Peaks innerhalb der Histogramme. Für die GK 4b liegen diese bei 30-35 und 40-45 g/kg und bei der GK 5 bei 25-30 und 35-45 g/kg. In den GK 1-4a stellen dagegen Phosphorgehalte von mehr als 40 g/kg TM eine Ausnahme dar verglichen mit den Gesamtzahlen. Die Gesamtkurve hat ein breites Plateau als Peak mit ähnlich hohen Zählraten von jeweils über 200 für den Bereich von 15-35 g/kg TM.

Abbildung 23: Histogramme zu Phosphorgehalten in Klärschlamm nach Größenklasse

Aus Auswertung der Klärschlammbericht-Rohdaten 2016 (vgl. Anhang A.1.2). Ab einem Gehalt von 20 g/kg TM greift die Pflicht zur Phosphorrückgewinnung.



Ein Vergleich mit dem 32. Leistungsnachweis der DWA (2020) zeigt keine mit der GK erhöhten Phosphorgehalte im Klärschlamm. Die über die Zu- und Abläufe sowie Schlammanfall und Trockenmasse bilanzierten rechnerischen Phosphorgehalte liegen hier in allen GK als Median bei mindestens 30 g/kg TM, für die GK 2 und 4b ergeben sich die höchsten Mediane mit rund 37 g/kg TM. Es ist somit auch kein Bezug zwischen kleinen Anlagen und niedrigen Phosphorgehalten sichtbar.

Diese Werte können angezweifelt werden. Der mittlere Phosphorgehalt von bodenbezogen verwertetem Klärschlamm lag allen 4 Jahren 2013-2016 nach DeStatis (2018c) bei 26 g/kg TM und damit unterhalb des niedrigsten DWA-Medians nach GK. Eine Erklärung könnte sein, dass eher phosphorarme Klärschlämme bodenbezogen verwertet werden. Des Weiteren wäre eine Verdünnung der Phosphorgehalte in bodenbezogen verwerteten Klärschlämme durch überproportional hohe Calciumgehalte denkbar – in regulärem Klärschlamm bewegen sich diese in der gleichen Größenordnung wie die Phosphorgehalte. Bei einer Zugabe etwa für bessere Entwässerbarkeit beim Einsatz von Kammerfilterpressen können die Calciumgehalte dagegen um eine Größenordnung höher liegen (vgl. Kapitel 4.2.2, S. 73ff.).

Insgesamt gibt es verschiedene Gründe für niedrige Phosphorgehalte. Neben einer Verdünnung durch Calcium (Zugabe für bessere Entwässerbarkeit an Kammerfilterpressen, Stabilisierung mit Calciumoxid an sehr kleinen Anlagen, Zugabe vor bodenbezogener Verwertung zur Aufwertung) können niedrige Phosphorgehalte die Folge einer weniger effizienten Stabilisierung sein mit verbleibender höherer Organik. Des Weiteren ist die Phosphorelimination als eigenständige Behandlungsstufe in kleineren Anlagen weniger verbreitet als in den großen Anlagen (vgl. Tabelle 2, S. 56) aufgrund der weniger strengen Ablaufgrenzwerte nach AbwV (1997). Allerdings sind in vielen Bundesländern die gesetzlichen Rahmenbedingungen nachgeschärft worden (vgl. Kapitel 3.2, S. 55ff.), um die Einhaltung der Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EG, 2000) zu gewährleisten. Dennoch erscheinen die höheren Phosphorgehalte in großen Abwasserbehandlungsanlagen vor diesem Hintergrund plausibel.

4.2.2 Nährstoffgehalte von Stickstoff, Kalium, Magnesium und Calcium

Als weitere Pflanzenmakronährstoffe wurden Stickstoff, Kalium, Magnesium und Calcium über die Rohdaten der Klärschlammberichte ausgewertet. Die höchsten Nährstoffgehalte in Klärschlamm werden in der Regel für den Stickstoff erreicht. Niedrige Stickstoffgehalte < 20g/kg TM wurden insbesondere aus Abwasserbehandlungsanlagen der GK 1 und 2 berichtet (vgl. Abbildung 24). Maximalwerte lagen bei über 140 g/kg TM (vgl. Anhang Tabelle 30, S. 198). Median und Mittelwert liegen in den meisten Fällen eng beieinander.

Insgesamt lag der Stickstoffgehalt für das Jahr 2016 im Mittel bei 48 g/kg TM und auch als Median bei 49 g/kg TM. Er ist damit doppelt so hoch wie der mittlere Phosphorgehalt (nach Auswertung der Klärschlammberichtrohdaten) und vergleichbar mit den Mittelwerten nach DeStatis (2018c) von rund 44 g/kg TM. Die Quartile liegen für den Stickstoff über alle GK hinweg zwischen 15 und 70 g/kg TM. Ein konstanter Trend der Gehalte analog zum Phosphor lässt sich nicht feststellen. Eine Zusammenfassung der deskriptiven Statistik und das Histogramm finden sich im Anhang (A.1.2, S. 195 ff.).

Abbildung 24: Stickstoffgehalt in Klärschlamm Quartile nach Größenklasse

Aus Auswertung der Klärschlammbericht-Rohdaten von 2016 (vgl. Anhang A.1.2)

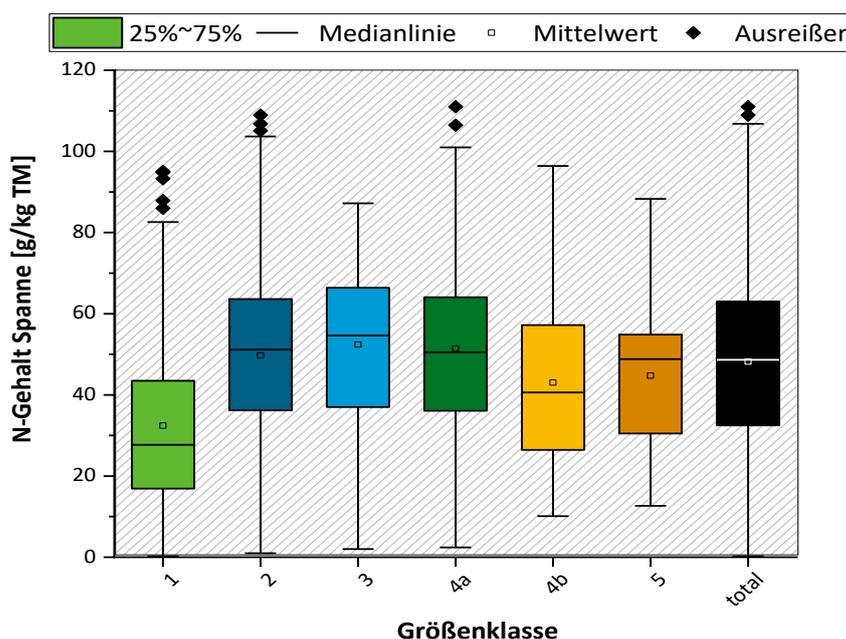
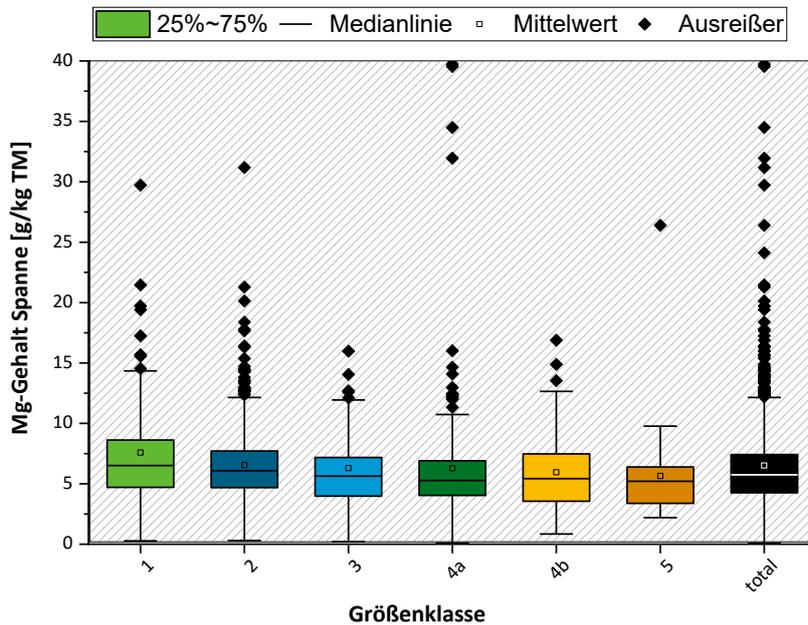


Abbildung 25: Kaliumgehalt in Klärschlamm Quartile nach Größenklasse

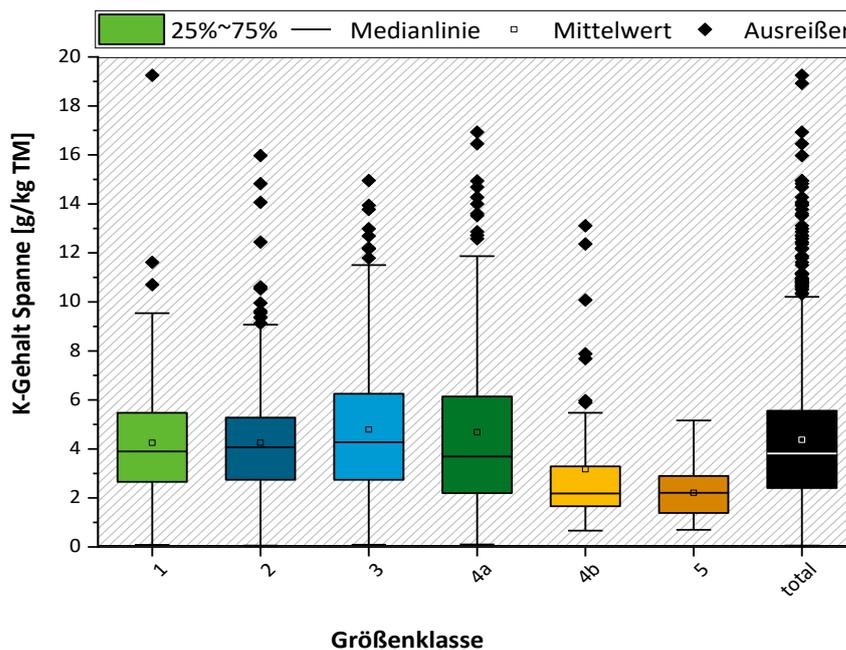
Aus Auswertung der Klärschlammbericht-Rohdaten von 2016 (vgl. Anhang A.1.2)



Kalium und Magnesium liegen in niedrigerer Konzentration vor. Die Spanne der Quartile liegt für Kalium zwischen einem und 6 g/kg TM und für Magnesium zwischen 5 und 8 g/kg TM. Für beide Elemente wurden hohe Ausreißer berichtet von mehr als 80 g Mg/kg TM und rund 45 g K/kg TM. Der Mittelwert lag für Kalium bei 4,4 g/kg TM und der Median rund 14 % niedriger bei 3,8 g/kg TM. Für Magnesium betrug das arithmetische Mittel beim Gehalt rund 6,5 g/kg TM, der Median lag auch hier etwa 12 % niedriger mit 5,7 g/kg TM.

Abbildung 26: Magnesiumgehalt in Klärschlamm Quartile nach Größenklasse

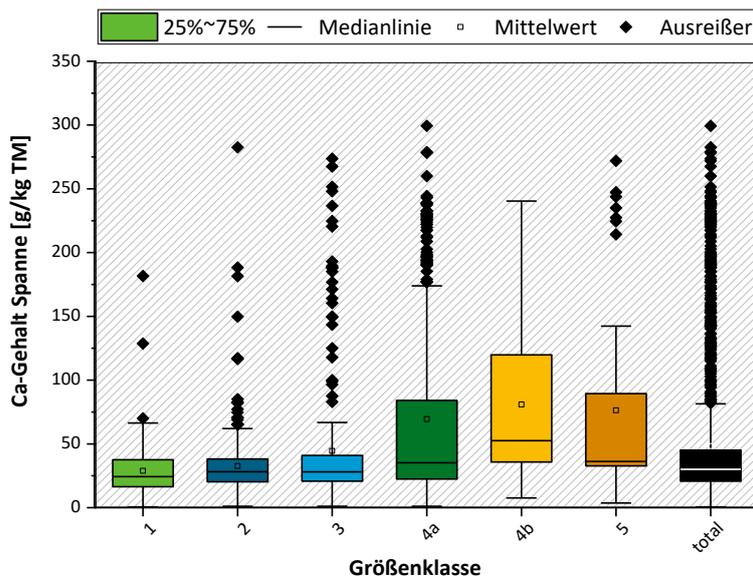
Aus Auswertung der Klärschlammbericht-Rohdaten von 2016 (vgl. Anhang A.1.2)



Nach DeStatis (2018c) lag Kalium in den Jahren 2013-2016 in bodenbezogen verwertetem Klärschlamm im Mittel bei 3,6-3,8 g/kg TM und Magnesium bei 5,6-5,8 g/kg TM⁵. Die Werte sind somit gut vergleichbar mit den Medianwerten aus der Rohdatenauswertung. Eine Zusammenfassung der deskriptiven Statistik und das Histogramm finden sich im Anhang (Tabelle 29 und Abbildung 93, S. 197).

Abbildung 27: Calciumgehalt in Klärschlamm Quartile nach Größenklasse

Aus Auswertung der Klärschlammbericht-Rohdaten von 2016 (vgl. Anhang A.1.2)



Der Calciumgehalt weist von den Pflanzenmakronährstoffen die größten Spannweiten auf (vgl. Abbildung 27). Die vor allem in den großen Abwasserbehandlungsanlagen stark erhöhten Calciumgehalte lassen darauf schließen, dass hier in einigen Fällen aktiv Kalk zudosiert wird; beispielsweise für eine verbesserte Entwässerbarkeit an den Einsatz von Kammerfilterpressen gekoppelt. Zentrifugen sind hier weit verbreitet und Umrüstungen werden vorgenommen wegen der geringeren zur besseren Entwässerbarkeit erforderlichen Menge an Additiven (vgl. Einleitung). Es liegen jedoch keine umfassenden Daten zur Art der Entwässerung in deutschen Abwasserbehandlungen vor.

Insbesondere die Anlagen der GK 4 und 5 weisen hier eine hohe Quartilspannweite auf mit Werten zwischen unter 30 und über 100 g/kg TM. Hier zeigt sich auch die deutliche Diskrepanz zwischen Mittelwert und Median, die für die GK 3-5 und insgesamt weit auseinander liegen.

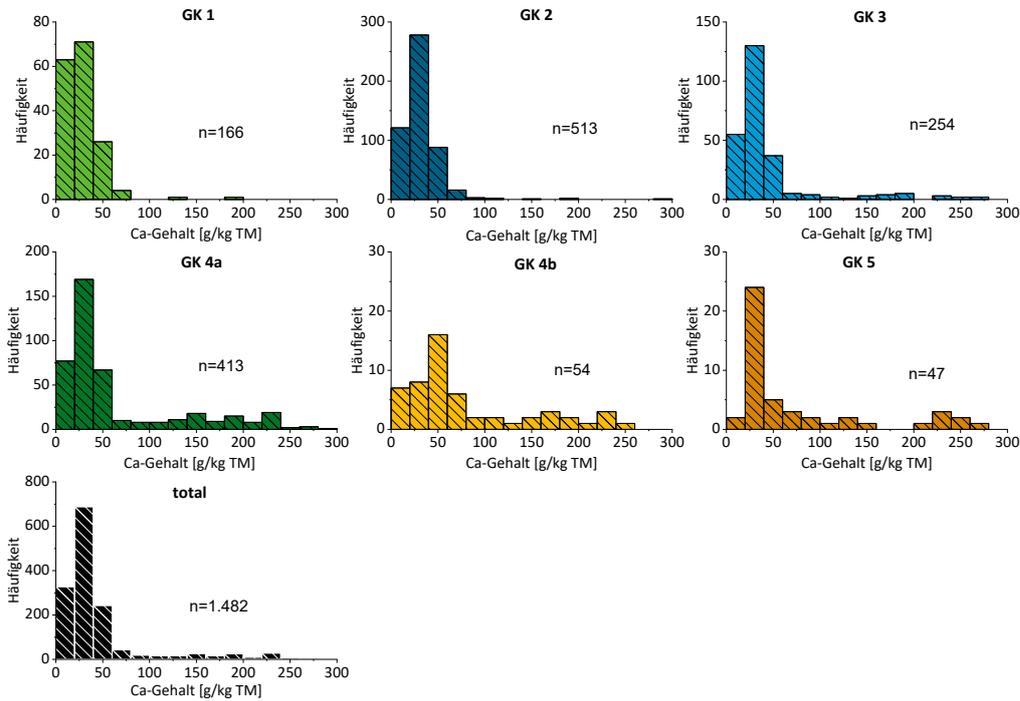
Ein Abgleich der Histogramme verdeutlicht die stark rechtsschiefe Verteilung der Calciumgehalte in allen Anlagengrößen und insgesamt (vgl. Abbildung 28). Die Schiefe ist stärker ausgeprägt als bei den Phosphorwerten der GK 1 (vgl. Abbildung 23, S. 72) mit Werten zwischen 1,1 und 7,9 (Anhang Tabelle 27, S. 195).

Auch die Kurtosis oder Wölbung zeigt stark positive Werte insbesondere für Anlagen der GK 2 (Kurtosis bei 92), es handelt sich also um steilgipflige Kurven mit stark ausgeprägten Peaks. Dieser Peak liegt zwischen 20 und 40 g/kg TM insgesamt und in allen GK mit Ausnahme der GK 4b, wo er um ein Intervall (40-60 g/kg TM) nach rechts verschoben liegt.

⁵ Nach Umrechnung von Oxid- in Elementgehalte: Die Kalium- und Magnesiumgehalte sind in den Tabellen als K₂O und MgO angegeben

Abbildung 28: Histogramme zu Calciumgehalten in Klärschlamm nach Größenklasse

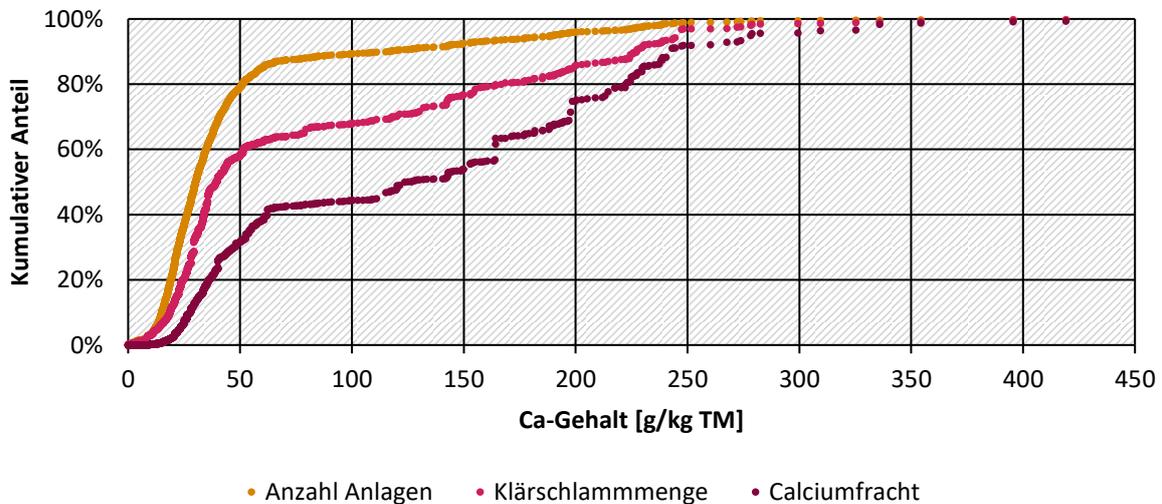
Aus Auswertung der Klärschlammbericht-Rohdaten von 2016 (vgl. Anhang A.1.2)



Die Werteverteilung ist für die Calciumgehalte für keine GK nach beiden statistischen Tests (Kolmogorov Smirnow und Shapiro Wilk) nicht normalverteilt. Die Beeinflussung des arithmetischen Mittels lässt sich auch in der Summenkurve der Calciumgehalte darstellen (vgl. Abbildung 29). Rund 80 % oder 1.161 aller ausgewerteten Anlagen haben Calciumgehalte von weniger als 50 g/kg TM berichtet, weitere 10 % geben Gehalte von größtenteils deutlich mehr als 100 g/kg TM an.

Abbildung 29: Calciumgehalt in Klärschlamm Summenkurve

Kumulativer Anteil der Anlagen (n=1.483), Klärschlammmengen und Frachten nach Calciumgehalt im Jahr 2016



Quelle: Klärschlammbericht-Rohdaten (vgl. Anhang A.1.2)

Die Unterscheidung der Kurven zwischen kumulativer Anlagenzahl, Klärschlammmenge und Calciumfracht ist hier deutlicher als bei der Phosphorsummenkurve. Das bedeutet, dass insbesondere große Anlagen mit hoher bodenbezogener Klärschlammverwertung hohe Calciumgehalte im Klärschlamm aufwiesen. Insgesamt liegt das arithmetische Mittel für Calcium aus der Klärschlammberichtsrohdaten-Auswertung bei 48,1 g/kg TM, während der Median bei nur 30,0 g/kg TM lag und damit um 38 % niedriger. Noch deutlicher wird der Einfluss calciumreicher Einzelschlämme bei einem Vergleich mit den Daten nach DeStatis (2018c), welches für die Jahre 2013-2016 mittlere Calciumgehalte als basisch wirksame Stoffe in bodenbezogen verwertetem Klärschlamm zwischen 79,8 und 84,3 g/kg TM angibt (nach Umrechnung von CaO auf Ca).

Eine Verwendung von Mittelwerten zur Hochrechnung von Gesamtfrachten ist deshalb für Calcium nicht zu empfehlen, da eine starke Überbewertung der Mengen befürchtet werden muss.

4.3 Nährstoffverluste infolge gesetzlicher Änderungen

Für die Abschätzung der Nährstoffverluste von Phosphor, Kalium, Stickstoff, Calcium und Magnesium durch die gesetzlichen Änderungen sind die Nährstofffrachten entscheidend. Eine Ausbringung von Schlämmen der GK 4b und 5 ist ab 2029/2032 nicht mehr zulässig. Die nach AbklärV 2017 in der Landwirtschaft verbliebenen Nährstofffrachten aus bodenbezogen verwerteten Klärschlämmen der GK 4b und 5 (im Weiteren bezeichnet als **Frachten_{BBK 2017 4b-5}**) gingen deshalb als ein Teil in die Berechnung der Nährstoffverluste ein. Für den Phosphor wurden lediglich die Frachten aus Anlagen mit P-Gehalten von weniger als 20 g/kg TM im Klärschlamm berücksichtigt. Wegen der je nach Bundesland stark unterschiedlichen Größenklassenverteilung (vgl. Anhang Tabelle 23, S. 192) ist eine Hochrechnung dieser Frachten jedoch nicht möglich. Die Berechnung dieser Frachten F_{4b-5} wurde als Summe der Produkte von Nährstoffgehalt x und Klärschlammmenge m nach Anlage i über alle 86 Abwasserbehandlungsanlagen > 50.000 EW (GK 4b und 5) aus dem Jahr 2017 gebildet.

$$F_{4b-5} = \sum_{i=1}^{i=86 (2017)} x_i \cdot m_i$$

Zudem haben die Verschärfungen im Dünge- (DüV, DüngG) und Abfallrecht (AbklärV) einen stark überdurchschnittlichen Rückgang von mehr als 25 % in der bodenbezogenen Klärschlammverwertung vom Jahr 2016 zum Jahr 2017 bewirkt. Über die für die Jahre 2016 und 2017 erhaltenen Rohdaten der Klärschlammberichte (für beide Jahre > 50 % der bodenbezogen verwerteten Klärschlammmenge) wurde zudem der Nährstoffrückgang $F_{Rück,KSB}$ in den verfügbaren Bundesländern ausgewertet über die analog berechneten Gesamtfrachten aus den Klärschlammberichten der Jahre 2016 und 2017. Es war jedoch nicht möglich, über diesen Ansatz den Anteil der Phosphorfracht aus Klärschlämmen < 20 g/kg TM auszuwerten.

$$F_{Rück,KSB} = \sum_{i=1}^{i=1.483 (2016)} x_i \cdot m_i - \sum_{i=1}^{i=1.290 (2017)} x_i \cdot m_i$$

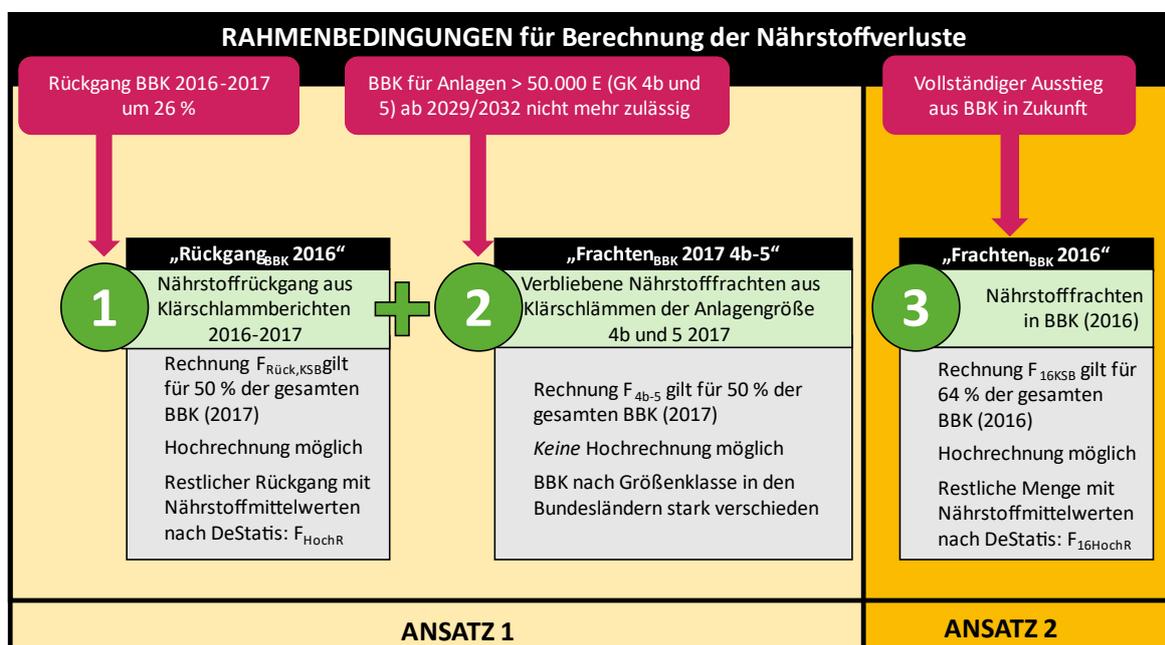
Die Differenz F_{HochR} zum gesamten Nährstoffrückgang kann über die Differenz von Gesamtrückgang der bodenbezogenen Klärschlammverwertung $m_{gesRG-BBK}$ und ausgewertetem Rückgang der verwerteten Klärschlammengen $m_{KSB RG-BBK}$ mit den jeweiligen Nährstoffgehalten (arithmetisches Mittel) $\bar{x}_{gesRG-BBK}$ nach DeStatis (2018c) berechnet werden. Der Nährstoffrückgang durch den Einbruch der bodenbezogenen Verwertung nach 2016 (im Weiteren bezeichnet als **Rückgang_{BBK 2016}**) setzt sich somit aus der Auswertung der Klärschlammbericht-Rohdaten $F_{Rück,KSB}$ und der erwähnten Hochrechnung F_{HochR} zusammen.

$$F_{HochR} = \bar{x}_{gesBBK} (m_{ges\ RG-BBK} - m_{KSB\ RG-BBK})$$

Für einen Vergleich kann zudem der **Rückgang_{BBK} 2016** allein über die Mengen und Nährstoffgehaltsmittelwerte nach DeStatis (2018c) berechnet werden. Der Gesamtnährstoffverlust entspricht nach diesem Ansatz der Summe aus den Frachten 2017 GK 4b-5 und dem Nährstoffrückgang BBK 2016. Für den Phosphor wurde ein Anteil von 15 % der entsprechend berechneten Fracht als unter der Rückgewinnungsgrenze liegend (vgl. Abbildung 21, S. 69) und somit als Verlust angenommen.

Abbildung 30: Berechnung der Nährstoffverluste durch gesetzliche Änderungen im Jahr 2017 (schematisch)

Ansatz 1 Mindestverluste über Rückgang der bodenbezogenen Klärschlammverwertung (BBK) seit 2016; Ansatz 2 Maximalverluste über vollständigen Ausstieg aus der BBK. Schema gilt nicht für Phosphor (Rückgewinnungspflicht ab 2029)

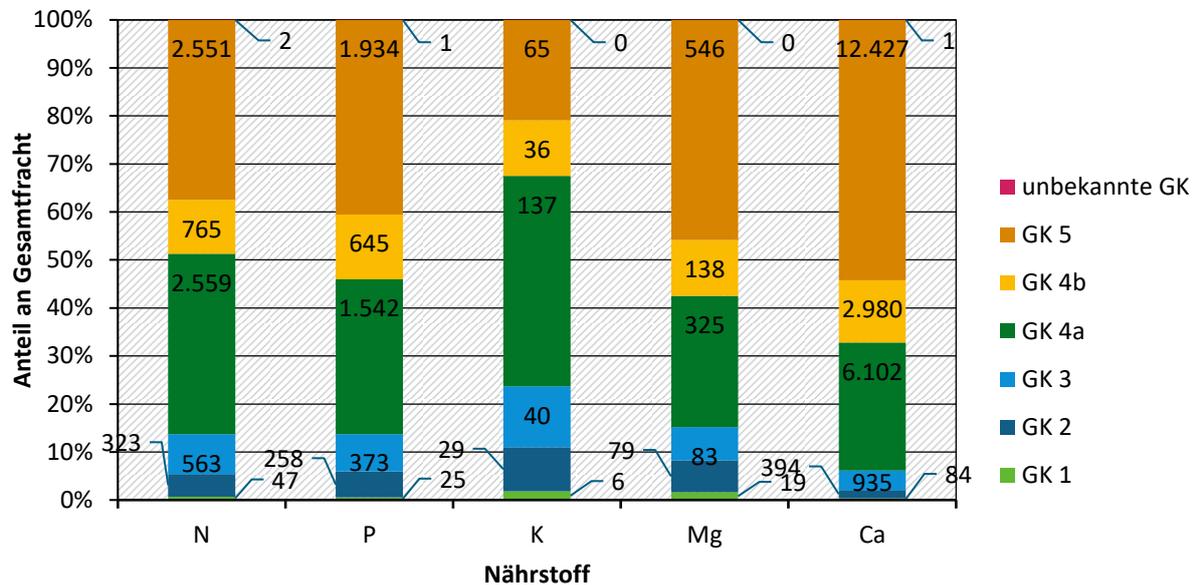


Da sich die Frachten 2017 GK 4b-5 nicht hochrechnen lassen und wegen des Anspruchs der Entsorgungssicherheit ein weiterer Rückgang in der bodenbezogenen Verwertung nicht für die großen Abwasserbehandlungsanlagen erwartet wird, sind die Verluste insgesamt höher zu bewerten. Als Extremfall kann deshalb mit Ansatz 2 ein vollständiger Ausstieg aus der bodenbezogenen Verwertung gegenübergestellt werden mit den entsprechenden Nährstoffverlusten **„Frachten_{BBK} 2016“**. Auch hier kann über die Frachten aus den Klärschlammberichten und eine Hochrechnung der nicht ausgewerteten Klärschlammengen mit Gehaltsmittelwerten bilanziert werden.

Für Phosphor kann hier erneut vereinfachend angenommen werden, dass 15 % der Fracht unterhalb der Rückgewinnungsgrenze liegen und damit keiner Rückgewinnungspflicht unterliegen. Das Jahr 2016 wurde als Bezugsjahr gewählt, weil es im Gegensatz zum Jahr 2017 noch nicht den überdurchschnittlichen Rückgang in der bodenbezogenen Verwertung als Reaktion auf die gesetzlichen Änderungen zeigt. Die bodenbezogene Klärschlammverwertung ist seit Jahren konstant rückläufig (vgl. Kapitel 2.2, S. 49), allerdings lag der Rückgang zwischen den Jahren 2006 und 2016 im Mittel bei 3 % pro Jahr.

Abbildung 31: Nährstoffpotenzial in Klärschlamm, 2017

Frachten (in 1.000 kg) und Anteil an der Gesamtfracht in bodenbezogen verwertetem Klärschlamm nach Größenklasse (keine Hochrechnung)



Quelle: Auswertung der Klärschlammbericht-Rohdaten, Zusammenfassung vgl. Anhang Tabelle 24

Wie bereits erwähnt, entfielen die größten Klärschlammmengen auf Abwasserbehandlungsanlagen der GK 4a und 5. Die Nährstoffpotenziale aus diesen Anlagen sind dementsprechend am höchsten. Wegen der unterschiedlichen Zusammenhänge zwischen Größe und Nährstoffgehalt ergeben sich insbesondere für Calcium und Phosphor rechnerisch die größten Anteile am Gesamtpotenzial. So stammten 2017 rund 50 % der Phosphorfracht und 60 % der Calciumfracht (ausgewertete Mengen) aus Abwasserbehandlungsanlagen der Größenklasse 4b und 5 (vgl. Abbildung 31). Dagegen fallen die Kaliumpotenziale aus GK 4b und 5 mit rund 30 % vergleichsweise niedrig aus. In den kleinsten Anlagen (GK 1) fallen stattdessen bereits 2,2 % der Gesamtfracht an, während der Anteil an der ausgebrachten Menge hier nur bei rund 1,3 % liegt (vgl. Anhang, Tabelle 24, S. 193).

Bei der Abschätzung der potenziellen Nährstoffverluste fallen die potenziellen Nährstoffverluste durch den Rückgang der bodenbezogenen Verwertung für den Stickstoff höher aus (vgl. Tabelle 5). Beim Calcium fallen die Mengen aus den Frachten der 2017 in der GK 4b und 5 verbleibenden Nährstoffe dagegen höher aus durch die partiell hohen Calciumgehalte in großen Anlagen (vgl. Abbildung 27, S. 75). Für Phosphor, Kalium und Magnesium sind die absoluten Unterschiede weniger groß. Dabei ist zu beachten, dass für den Phosphor die Hochrechnung vereinfacht wurde. Da eine Auswertung zu den 2017 aus der bodenbezogenen Verwertung ausgeschiedenen Anlagen hinsichtlich ihrer Phosphorgehalte sehr aufwändig wäre, wurde angenommen, dass 15 % (vgl. Abbildung 21, S. 69) der durch den Rückgang der bodenbezogenen Klärschlammverwertung (2016-2017) ausgeschleusten Phosphormenge außerhalb der Rückgewinnungsgrenze liegt.

Die Berechnungen über den zweiten Ansatz (Annahme eines vollständigen Ausstiegs aus der bodenbezogenen Verwertung) liefern entsprechend höhere Nährstoffverluste. Besonders groß ist der Unterschied für Kalium mit dem Faktor 3, für die anderen Nährstoffe sind die Verluste aus Ansatz 2 etwa doppelt so hoch wie aus Ansatz 1.

Es gibt verschiedene Rückgewinnungsverfahren, die auch andere Nährstoffe nutzbar machen, bei vielen Prozessen steht jedoch der Phosphor im Vordergrund. Verfahren der forcierten P-Rücklösung mit anschließender Fällung von Struvit (Magnesiumammoniumphosphat bzw. MAP) oder Calciumphosphaten sind auf Abwasserbehandlungsanlagen mit vermehrter biologischer Phosphatelimination beschränkt und können nur selten eine sichere Absenkung des P-Gehalts auf unter 20 g P/kg TM gewährleisten.

Tabelle 5: Ergebnisse Nährstoffverluste infolge gesetzlicher Änderungen

Ansatz 1 Mindestverluste über Rückgang der bodenbezogenen Klärschlammverwertung (BBK) seit 2016; Ansatz 2 Maximalverluste über vollständigen Ausstieg aus der BBK; fett gedruckte Frachten „Rückgang_{BBK} 2016“ und „Frachten_{BBK} 2016“ setzen sich aus Hochrechnung und Auswertung der Klärschlammberichtsdaten darüber zusammen.

		N	P	K	Mg	Ca
Mittlerer Nährstoffgehalt \bar{x}_i	[%]	4,4	2,6	0,4	0,6	8,4
Frachten_{BBK} 2017 4b-5	[1.000 kg]	2,7	0,4*	0,2	0,6	9,6
F _{Rück,KSB}	[1.000 kg]	5,6	3,0	0,3	0,6	6,1
F _{HochR}	[1.000 kg]	0,5	0,4**	<0,1	0,1	1,0
Rückgang_{BBK} 2016	[1.000 kg]	6,1	0,4*	0,3	0,7	7,1
F _{16kSB}	[1.000 kg]	11,8	1,1*	0,9	1,7	23,3
F _{16HochR}	[1.000 kg]	6,8	0,6*	0,6	0,9	13,0
Ansatz 2=Frachten_{BBK} 2016	[1.000 kg]	18,6	1,7*	1,5	2,6	36,3
Ansatz 1	[1.000 kg]	8,8	0,8*	0,5	1,3	16,7

* Potenzial aus Klärschlämmen, deren P-Gehalt unter 20 g/kg liegt

** Für Phosphor wurde vollständig hochgerechnet mit der Annahme, dass 15 % der durch den Rückgang der bodenbezogenen Klärschlammverwertung (2016-2017) ausgeschleusten Phosphormenge außerhalb der Rückgewinnungsgrenze liegt

Nach Verordnung unterliegen sie dem Wasserrecht und sind somit keine Phosphorrückgewinnungsverfahren im Sinne der AbfKlärV 2017. Ihre Effizienz kann deshalb nicht mit nachgeschalteten Rückgewinnungsverfahren zur Erreichung der Mindestquote verrechnet werden und macht sie damit für viele Anlagen unattraktiver. Für Abwasserbehandlungsanlagen im Grenzbereich von 20-22 g/kg TM könnte jedoch diese geringfügige Abreicherung ausreichen, um im Klärschlamm einen Gehalt von unter 20 g/kg TM nachzuweisen und somit eine anderweitige Klärschlammverwertung zu ermöglichen (Mitverbrennung in der Müllverbrennung, Zementwerk oder anderes).

Problematisch ist, dass nicht alle Nährstoffe optimal in den Klärschlamm überführt werden. Reaktiver, als Dünger nutzbarer Stickstoff wird in der konventionellen Abwasserbehandlung zum größten Teil zu elementarem Stickstoff denitrifiziert und zurück ins atmosphärische Depot geführt. Die Abwasserbehandlung ist somit unter diesem Aspekt nicht als Kreislauf, sondern linear organisiert mit der Folge einer Ausschleusung großer Nährstoffpotenziale, insbesondere Stickstoff. Der Fokus dieses Vorhabens liegt jedoch auf den Nährstoffpotenzialen im Klärschlamm und nicht in einer möglichen Umgestaltung der konventionellen Abwasserbehandlung. Es bleibt allerdings fraglich, ob die heutige Abwasserbehandlung dem Ziel einer nachhaltigen Ressourcennutzung im Sinne der Kreislaufwirtschaft gerecht wird.

4.4 Gesamtnährstofffrachten in kommunalem Klärschlamm im Vergleich zum Mineraldüngerabsatz

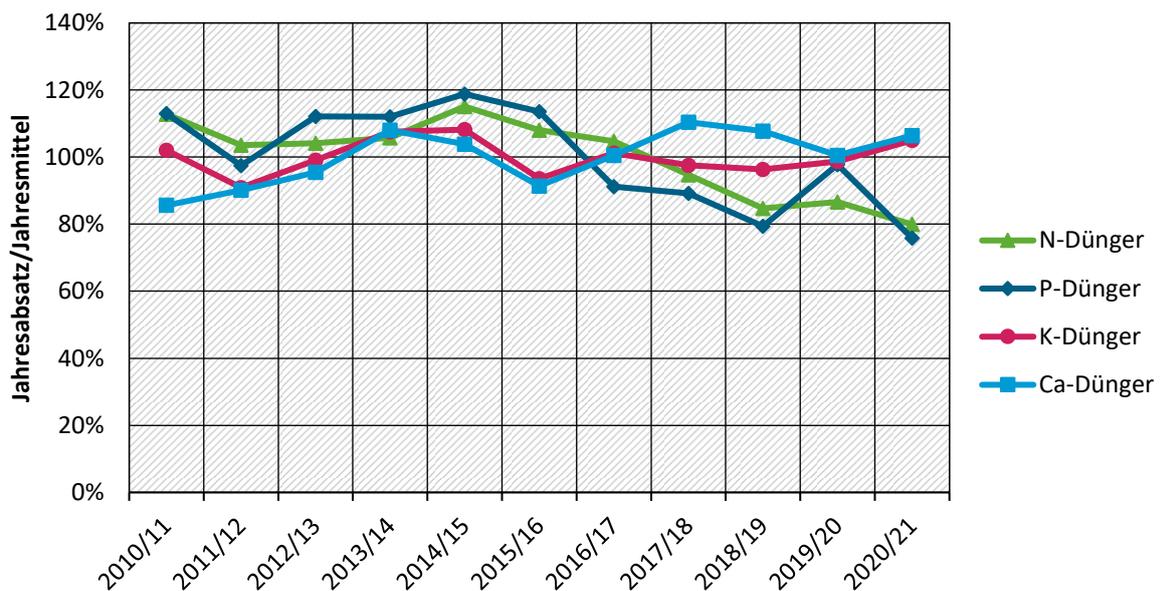
Die erwartbaren Nährstoffverluste infolge der gesetzlichen Beschränkungen der Klärschlammausbringung durch novellierte AbklärV und DüV sind abhängig von verschiedenen Annahmen unter anderem zur künftigen Klärschlammverwertung (vgl. Kapitel 4.3). Für eine Einordnung der Ergebnisse ist ein Bezug zur gesamten Nährstoffmengen (N, P, K, Mg und Ca) in kommunalem Klärschlamm und dem Düngemittel Einsatz hilfreich.

Da der Düngbedarf von vielen Faktoren abhängig ist, zu großen Teilen auch über Wirtschaftsdünger gedeckt wird, wurde als Bezug der Mineraldüngerabsatz gewählt. Denn technisch rückgewonnener Phosphor aus Klärschlamm wird in diesem Bereich einsetzbar sein.

Der Mineraldüngerabsatz ist unter anderem abhängig von Preisen und Gesetzgebung und damit größeren Schwankungen unterworfen (vgl. Abbildung 32). Insbesondere Phosphor ist von diesen Schwankungen betroffen mit mehr als 20 % Minimal- und Maximalabweichung. Als Bezugsgröße wurde deshalb der mittlere Jahresabsatz der letzten 5 Wirtschaftsjahre (2016/2017-2020/2021) gewählt.

Abbildung 32: Schwankungen des jährlichen Mineraldüngerabsatzes

Jahresabsatz im Vergleich zum Jahresmittel der Wirtschaftsjahre 2010/2011-2020/2021 an Stickstoff-, Phosphor-, Kalium und Calcium-Düngemitteln



Quelle: DeStatis (2022b)

Eine Hochrechnung der im gesamten kommunalen Klärschlamm Deutschlands enthaltenen Nährstoffmengen kann über verschiedene Ansätze erfolgen. Die Hochrechnung über Nährstoffgehalt-Mittelwerte und die Gesamtmenge bringt verschiedene Probleme mit sich.

Der Mittelwert unterscheidet nicht nach Anlagengröße und Klärschlammmenge: Kleine Anlagen tragen also hinsichtlich ihrer verwerteten Klärschlammmenge überproportional zum mittleren Nährstoffgehalt bei. Die Auswertung der Klärschlammbericht-Rohdaten zeigt jedoch einen mit der GK steigenden mittleren und Median-Phosphorgehalt (vgl. Abbildung 22, S. 70). Folglich hätte dieser Rechenansatz eine Unterschätzung der Phosphorfracht zur Folge. Um diese Problematik zu berücksichtigen, wurde ein Ansatz über die GK gewählt.

Für Calcium hat sich gezeigt, dass wenige Anlagen mit hohen Calciumgehalten den Mittelwert stark beeinflussen, (vgl. Abbildung 29, S.76) der dadurch mit 48 g/kg TM rund 60 % höher als der Median ist. Noch deutlicher zeigt sich dieser Einfluss mit Blick auf den Mittelwert nach DeStatis (2018c), der mit 84 g/kg TM um 180 % höher ist als der Median. Die Folge wäre eine starke Überschätzung der Calciumfracht. Um diese Problematik zu berücksichtigen, wurde ein Ansatz über den Nährstoffgehalt-Median gewählt.

$$F_{KSges} = \sum_{i=GK1}^{i=GK5} m_{KS,i} \cdot \tilde{x}_i$$

Die Gesamtnährstofffrachten wurden folglich als Summe der Produkte aus Klärschlammmenge nach GK $m_{KS,i}$ und Median-Nährstoffgehalt \tilde{x}_i nach GK berechnet.

Tabelle 6: Ergebnisse Gesamtnährstoffmengen und Nährstoffverluste im Vergleich zum Mineraldüngerabsatz

Mit jährlichem Mineraldüngerabsatz als arithmetisches Mittel der Wirtschaftsjahre 2026/2017-2020/2021

		N	P	K	Ca	Mg
Mineraldüngerabsatz	[1.000 kg]	1.428	96	352	1.996	
Gesamtnährstoffmenge	[1.000 kg]	86	54	5	65	10
Gesamtnährstoffmenge Anteil am Absatz	[%]	6	57	2	3	
Nährstoffverluste* Ansatz 1 Anteil am Absatz	[%]	1	1	<1	<1	
Nährstoffverluste* Ansatz 2 Anteil am Absatz	[%]	1	2	<1	<1	

*Ansätze zur Berechnung der Nährstoffverluste vgl. Kapitel 4.3

Quelle: DeStatis (2022b), Auswertung der Klärschlammbericht-Rohdaten

Da das statistische Bundesamt keine Daten zum Klärschlammmanfall nach GK berichtet, wurde eine Verteilung entsprechend dem Anteil an der landesweiten Abwasserbehandlung vorausgesetzt. Diese Anteile sind vergleichbar mit den Anteilen nach Ausbaugröße (vgl. Tabelle 3, S. 67).

Nach 32. Leistungsnachweis der DWA (2020) gibt es Hinweise darauf, dass die Klärschlammproduktion stärker mit der Stabilisierung zusammenhängt als mit anderen Faktoren, aber dennoch relativ vergleichbar ausfällt über die GK hinweg mit 14-16 kg/(EW · a).

Die aus dieser Hochrechnung resultierenden Nährstofffrachten im gesamten kommunalen Klärschlamm Deutschlands liegen für das Jahr 2016 somit je nach Nährstoff bei 5-86 Mio. kg, für den Phosphor bei 52 Mio. kg (vgl. Tabelle 6). Diese Mengen entsprechen einem Anteil von 57 % der Mineraldüngerabsatzmenge (Jahresmittel der Wirtschaftsjahre 2016/2017-2020/2021) für Phosphor. Andere Makronährstoffe liegen im einstelligen Prozentbereich mit 6 % des Mineraldüngerabsatzes für Stickstoff und 2-3 % für Calcium und Kalium. Absatzdaten zu Magnesiumdüngern liegen dem Statistischen Bundesamt nicht vor.

Montag et al. (2015) kamen mit einer überschlägigen Rechnung zu einer Gesamtphosphorfracht in Klärschlamm von rund 60 Mio. kg Phosphor. Allerdings lag hier keine größenklassenspezifische Betrachtung vor und es wurde mit einem hohen mittleren Phosphorgehalt von 35 g/kg TM kalkuliert.

Ein Vergleich der in Kapitel 4.3 bilanzierten Nährstoffverlusten mit dem Düngerabsatz zeigt, dass diese für alle Elemente im niedrigstelligen Prozentbereich liegen. Beim Phosphor ist zu bedenken, dass hier noch nicht die künftige Erhöhung der Rückgewinnung durch die Vorgaben der AbfklärV einbezogen ist, die im Folgenden abgeschätzt wird.

4.5 Künftige Rückgewinnung von Phosphor

Die Vorgaben der novellierten AbfklärV enthalten nicht nur Ausbringungsverbote für Klärschlämme aus Abwasserbehandlungsanlagen der GK 4b und 5, die zu Nährstoffverlusten führen können. Sie schreiben auch eine klare und allgemeine Pflicht zur Phosphorrückgewinnung vor, die in der Bilanzierung nicht unberücksichtigt bleiben darf.

Es ist nicht Ziel des Vorhabens, diese künftige Rückgewinnung möglichst genau vorherzusagen. Eine überschlägige Betrachtung ist somit ausreichend. Für diese Hochrechnung wurden folgende Annahmen getroffen:

- Auf lange Sicht wird die bodenbezogene Klärschlammverwertung vollends eingestellt
- Alle Klärschlämme mit Phosphorgehalten von weniger als 20 g/kg TM durchlaufen keine Phosphorrückgewinnung
- Kommunale Klärschlämme mit höheren Phosphorgehalten werden verbrannt und erfahren eine nachgeschaltete Phosphorrückgewinnung von 80 % (Mindestmaß für Rückgewinnung aus KSA nach AbfklärV 2017)

Aus der Summenkurve zum Phosphorgehalt nach Auswertung der Klärschlammbericht-Rohdaten (vgl. Abbildung 21, S. 69) lässt sich ablesen, dass 15 % der Phosphorfracht aus Klärschlämmen mit Phosphorgehalten von weniger als 20 g/kg TM stammt. Im Gegenzug würden nach diesem Szenario 85 % der Phosphorfracht in kommunalem Klärschlamm eine Phosphorrückgewinnung von 80 % durchlaufen. Dies entspricht rechnerisch einer finalen Phosphorrückgewinnung von 68 % bezogen auf die Gesamtmenge in kommunalem Klärschlamm.

In absoluten Zahlen lässt sich diese Rückgewinnung auf verschiedene Weise ausdrücken.

Ausgehend von der aus den Klärschlammbericht-Rohdaten hochgerechneten Gesamtfracht von 54,2 Mio. kg Phosphor in kommunalem Klärschlamm (für das Jahr 2016) käme man bei einer Rate von 68 % auf eine rückgewonnene Menge von 36,9 Mio. kg Phosphor.

Eine andere Möglichkeit ist die Berechnung ausgehend von der geringeren Klärschlammmenge des Jahres 2019 (1.740 Mio. kg TM gegenüber 1.773 Mio. kg TM im Jahr 2016) und dem mittleren Phosphorgehalt über mehrere Jahre (2013-2016) von 26 g/kg TM nach Statistischem Bundesamt. Durch die Überbewertung geringer Phosphorgehalte (in den Mittelwert nach Statistischem Bundesamt gehen alle Anlagen gleichwertig ein unabhängig von der Klärschlammmenge) käme man hier auf einen deutlich niedrigeren Wert von 30,8 Mio. kg rückgewonnenen Phosphor bei gleichbleibender Rate von 68 %.

In ihrem „Gutachten zur Umsetzung einer Phosphorrückgewinnung in Hessen aus dem Abwasser, dem Klärschlamm bzw. der Klärschlammasche“ stellen Montag et al. (2015) noch vor Verabschiedung der novellierten AbfklärV 3 Szenarien zur künftigen Phosphorrückgewinnung auf mit Rückgewinnungsraten zwischen 53 und 77 %.

Dabei lag der Schwerpunkt in den Szenarien mit niedrigen Raten auf einer Phosphorrückgewinnung im Zuge der Abwasserbehandlung (juristisch keine Rückgewinnung im Sinne der novellierten AbfklärV) mit entsprechend niedriger Ausbeute bzw. es wird ein Extremszenario dargestellt nach den Mindestanforderungen der bearbeiteten AbfklärV (Referentenentwurf). In beiden Szenarien lag der Anteil der Phosphorrückgewinnung aus KSA (mit einer Rückgewinnungsrate von 80 %) an der gesamten Klärschlamm Entsorgung jedoch bei 30 % und weniger.

Eine detaillierte Betrachtung dreier verschiedener Verwertungsszenarien mit zusätzlicher Betrachtung verschiedener Rückgewinnungsverfahren auf Basis der aus dem Vorhaben vorliegenden Klärschlammberichtrohdaten kommt auf eine erwartbare Phosphorrückgewinnungsrate zwischen 70 und 77 %. Die innerhalb dieser Abschätzung ebenfalls einbezogenen Nährstoffe Magnesium, Calcium und Kalium werden je nach Szenario künftig zu bis zu etwa 30-50 % rückgewonnen. Dagegen wird eine niedrige Stickstoffrückgewinnung von maximal 16 % bezogen auf die Gesamtfracht in Klärschlamm erwartet. (Sichler et al., 2022)

Die überschlägig kalkulierte Rückgewinnungsrate lässt sich somit auch in die Ergebnisse anderer Betrachtungen einordnen. Im Vergleich zum mittleren Jahresmineraldüngerabsatz (Wirtschaftsjahre 2016/2017-2020/2021) von umgerechnet 95,8 Mio. kg Phosphor könnte die erwartbare absolute Phosphorrückgewinnung von 31-37 Mio. kg somit künftig 32-38 % der Phosphatdüngemittel substituieren. Auch wenn ein überwiegender Absatz der Phosphorzyklate im Düngemittelmarkt erwartet wird, sind weitere Einsatzbereiche für rezyklierten Phosphor denkbar. Hier kommt es insbesondere auf die jeweilige chemische Verbindung (Struvite und behandelte Aschen sind außerhalb des Düngemittelmarkts schwer verwertbar) und die Reinheit des Produkts an. Phosphorsäure aus der Aufbereitung von KSA mit nasschemischen Verfahren könnte in der chemischen Industrie eingesetzt werden.

Remondis gibt an, dass ihre im TetraPhos®-Verfahren gewonnene Phosphorsäure für die Herstellung von Korrosionsschutzmitteln, Futtermitteln oder Phosphatdünger verwendet werden kann. Aufgrund fehlender Angaben zur Reinheit des Produkts lassen sich diese Aussagen jedoch nicht überprüfen. (Remondis, 2020)

Mit dem nasschemischen Ash2Phos®-Verfahren der Firma EasyMining werden Calciumphosphate erzeugt, deren Eignung als Futtermittelphosphate seit 2021 mit einer Laufzeit von 2 Jahren in der intensiven Geflügel- und Schweinehaltung erprobt werden. Aktuell wird jedoch noch eine verminderte Verdaulichkeit zwischen 58 und 84 % von konventionellen Futtermittelphosphaten erreicht. (EasyMining, 2022)

5 Untersuchungen zur Schwankung von Phosphor und anderen Parametern in kommunalem Klärschlamm im Jahresverlauf

Die novellierte AbfKlärV schreibt eine technische oder anderweitige (bodenbezogene Verwertung) P-Rückgewinnung für alle Klärschlämme vor, die einen Phosphorgehalt von 20 g/kg TM und mehr aufweisen. Bei der Auswertung der Rohdaten der Klärschlammberichte fiel auf, dass im Jahr 2016 40 % der fast 1.500 Abwasserbehandlungsanlagen unter der „Rückgewinnungsgrenze“ lagen mit weniger Phosphor als 20 g/kg TM (vgl. Abbildung 21, S. 69). Es handelt sich bei den Rohdaten jedoch größtenteils um Einzeldaten mit einem bis maximal 4 Analysenwerte pro Anlage und Jahr. Damit ist nicht ersichtlich, welcher Anteil der Anlagen tatsächlich sicher unter diese Grenze fällt.

5.1 Auswahl der kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen

Eine Untersuchung der P-Schwankungen im Klärschlamm über den Jahresverlauf soll mehr Klarheit hinsichtlich der Verlässlichkeit von der Unterschreitung der Rückgewinnungsgrenze liefern. Es wurden 10 verschiedene Abwasserbehandlungsanlagen ausgewählt (vgl. Tabelle 7).

Das ursprüngliche Ziel, nur Anlagen > 50.000 EW mit einem Phosphor-Gehalt von rund 20 g/kg TM zu beproben, wurde nicht erreicht. Zu diesem Zweck wurden die Rohdaten der Klärschlammberichte von 2016 und 2017 (vgl. Kapitel 4.1, S. 64ff.) nach Anlagen der GK 4b und 5 mit Phosphorgehalten zwischen 16,5 und 22,5 g/kg TM durchsucht. Von über 1.500 verfügbaren verschiedenen Abwasserbehandlungsanlagen (keine genaue Auswertung möglich, da teilweise Anlagen anonymisiert und Doppelungen der Jahre nicht erkennbar) wurden auf diese Weise 21 geeignete Abwasserbehandlungsanlagen identifiziert (12 Anlagen der GK 4b und 9 Anlagen der GK 5), von denen 7 wegen der Anonymisierung und aus Datenschutzgründen nicht kontaktiert werden konnten. Die restlichen 14 Anlagen wurden kontaktiert, für 10 Anlagen konnte zudem über DWA-Verbandsbücher eine geeignete Ansprechperson (Leitung der Anlage) direkt angesprochen werden.

Aus der Kontaktierung dieser 14 Anlagen ergaben sich 4 Zusagen (Anlagen b, c, d und h). Ausgehend von einer Grundgesamtheit von 21 Anlagen konnten demnach etwa 20 % der fraglichen Anlagen beprobt werden.

3 Anlagen erteilten eine Absage aufgrund laufender Umstellung der Anlagenführung von der Entwässerung über Kammerfilterpresse auf eine Zentrifuge und der damit einhergehenden grundlegenden Änderung der Phosphorgehalte (Calciumgehalt vor Umstellung bei bis zu 2 Dritteln der TM). In 2 Fällen waren die Daten der Klärschlammberichte fehlerhaft und der Phosphorgehalt auf Anfrage deutlich oberhalb der Rückgewinnungsgrenze von 20 g/kg TM. Von den restlichen 5 Anlagen gab es Absagen wegen Zeitmangels bzw. keine Rückmeldung auch auf Telefonate.

Die Anwerbung von 10 Abwasserbehandlungsanlagen > 50.000 EW im Grenzbereich erwies sich somit schwieriger als erwartet.

Aus Daten früherer/anderer Projekte wurden 3 Abwasserbehandlungsanlagen der GK 4a mit aufgenommen, eine der GK 4b und eine Anlage der GK 5. Insgesamt wurden demnach 9 Anlagen der GK 4a-5 für eine monatliche Probenahme gewonnen. In diesem Fall ist die Grundgesamtheit schwer zu bestimmen. Es ist anzumerken, dass die GK 4a eine deutlich höhere Anzahl an Anlagen ($n > 60$) im genannten Grenzbereich aus den Rohdaten der Klärschlammberichte liefert.

Eine weitere Anlage (Nr. 2), die aus Rohdaten des DWA-Netzwerks Nord-Ost bekannt war, wurde nicht monatlich beprobt. Der Klärschlamm wies zudem höhere Phosphorgehalte auf als in den Daten berichtet und entstammt einer Vererdung. Er wird nach Räumung der Schilfbeete offen gelagert zur Erhöhung des Trockenrückstands, es ist also keine monatliche Änderung der Zusammensetzung insbesondere hinsichtlich des Phosphorgehalts zu erwarten. Deshalb wurde dieser Klärschlamm nur zu 2 Terminen beprobt. Zum ersten Termin wurden an 3 verschiedenen Stellen im Lager oberflächliche Proben genommen und zum zweiten Termin 4 Proben aus verschiedenen Tiefen (0-2 m) an derselben Stelle. Die Ergebnisse der Anlage 2 werden gesondert ausgewertet und in Kapitel 5.4, S. 106ff. vorgestellt. Die restlichen 9 Anlagen zur Betrachtung des Jahresverlaufs mit monatlicher Probenahme wurden mit den Buchstaben a-i durchnummeriert.

Tabelle 7: Kommunale Abwasserbehandlungsanlagen (ABA) zur Probenahme

ABA insgesamt (1-10) und für monatliche Beprobung (a-i) zur Auswertung der Phosphorschwankungen im Jahresverlauf (JV) nach Abwasser- und Klärschlammbehandlung mit erhaltener Probenanzahl

ABA Nr.	ABA JV Nr.	Einzugsbereich	Ausbaugröße [EW]	Anzahl Proben	Phosphorelimination	Schlammstabilisierung	Schlamm-Entwässerung
1	a	BE/BB	> 500.000	11	Bio-P, FeCl ₃	Keine	Zentrifuge
2		BE/BB	60.000	7	Bio-P, FeCl ₃	Vererdung	Vererdung
3	b	TH	80.000	10	FeCl ₃ , AlCl ₃	Anaerob	Kammerfilterpresse
4	c	NI	200.000	13	FeCl ₃ , AlCl ₃	Anaerob	Kammerfilterpresse
5	d	NI	75.000	10	Bio-P, FeCl ₃	Anaerob	Kammerfilterpresse
6	e	NW	40.000	12	FeCl ₃ , Na-Aluminat	Simultan-aerob	Zentrifuge
7	f	NW	14.700	12	Na-Aluminat	Simultan-aerob	Zentrifuge
8	g	NW	17.500	8	Bio-P, FeCl ₃	Simultan-aerob	Zentrifuge
9	h	HE	68.000	12	Bio-P, FeCl ₃	Anaerob	Kammerfilterpresse
10	i	NW	98.000	12	FeCl ₃	Anaerob	Zentrifuge

Die ausgewählten Abwasserbehandlungsanlagen unterscheiden sich unter anderem hinsichtlich ihrer Ausbaugröße, Phosphorelimination, Klärschlammstabilisierung und -entwässerung. 5 der 9 Anlagen betreiben eine anaerobe Stabilisierung und 3 Anlagen führen eine simultan-aerobe Stabilisierung durch. Die Anlage Nr. 1 bzw. a führt keine Stabilisierung durch und verbrennt den Klärschlamm direkt auf dem Gelände. Alle Anlagen mit anaerober Stabilisierung entwässern ihren Klärschlamm über eine Kammerfilterpresse. Diese Methode ist aktuell weniger in Gebrauch, ein Großteil der Anlagen nutzt mittlerweile Zentrifugen zur Entwässerung.

Zur Phosphorelimination wurde in 9 von 10 Fällen (auch) Eisen(III)-Chlorid eingesetzt, insgesamt gab es 5 Anlagen mit einem biologischen Schwerpunkt der Phosphorelimination und 5 Anlagen mit einer ausschließlich chemischen Elimination.

Die Anlage f ist die einzige Anlage, die nur Atrium-Aluminat zur Phosphorelimination und kein Eisenfällmittel einsetzt.

Beprobt wurden die Klärschlämme im Sinne der novellierten AbfKlärV, d. h., aus dem Klärschlamm unmittelbar vor der Abgabe an den Entsorger. In den meisten Fällen handelte es sich um entwässerten, stabilisierten Klärschlamm. Die Proben wurden aus offenen Schlammlagern (Nr. 2) genommen sowie von Dekanterzentrifugen und Kammerfilterpresse. Das Probenvolumen betrug jeweils etwa 1.000 g Frischmasse und wurde vor der Trocknung im Labor auf 400-800 g Frischmasse verjüngt. Nach Möglichkeit wurden mehrere Stichproben von verschiedenen Zentrifugen und Pressen sowie aus dem Lager genommen und vereinigt in Anlehnung an die PN 98 („Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen, chemischen und biologischen Untersuchungen im Zusammenhang mit der Verwertung/Beseitigung von Abfällen“) nach LAGA (2001). Die Probenahme erfolgte nicht repräsentativ, da dies aus zeitlichen Gründen und Aufwand für das Klärpersonal nicht möglich war. Nach einer ersten gemeinsamen Probenahme wurden die späteren Monatsproben durch das Klärpersonal genommen und verschickt.

Diese entwässerten Klärschlammproben wurden im Einzugsbereich Niedersachsen, Berlin, Brandenburg und Thüringen (Anlagen a-d bzw. 1-5) von einem BAM-Fahrer abgeholt. Die Anlagen aus Nordrhein-Westfalen und Hessen (Anlagen e-i) schickten ihre Proben per Paketversand zunächst an den Projektpartner (das Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen). Dort wurden die Proben gefriergetrocknet und zur weiteren Vorbereitung und Analytik an die BAM versandt. Durch die Beschränkungen von COVID-19 (Probenabholung durch den Fahrer), fehlende Kühlkapazitäten vor Ort und wegen eines Defekts an der Zentrifuge einer Anlage fehlen bei vielen Anlagen (Nr. a, b, d und g) einzelne Monatsproben im Jahresverlauf.

5.2 Probenvorbereitung und Messungen

Die Proben wurden bis zur weiteren Bearbeitung bei -18°C eingefroren und anschließend gefriergetrocknet. Die Gefrier Trocknung wurde gewählt, um mögliche Verluste insbesondere für Stickstoff bei einer Trocknung bei über 100 °C gering zu halten und trotzdem eine schnelle Trocknung zu gewährleisten. Für die weitere Analytik wurden die Proben in einer Scheibenschwingmühle fein vermahlen (keine Siebung, aber Partikelgröße < 1 mm). Die Proben wurden anschließend bei Raumtemperatur in getönten (nicht voll durchsichtigen) PE-Schraubgefäßen gelagert.

Der GV wurde als Triplikate (3 unabhängige Einwaagen pro Probe) im Muffelofen bei 550 °C in Anlehnung an die EN 12879 bestimmt mit einer Einwaage von jeweils 5.000 mg. Durch die unterschiedlichen Organikgehalte der Proben unterschied sich die Glühdauer, die zum Erreichen der Massenkonstanz erforderlich war. Proben mit GV > 60 % wurden deshalb 3 Stunden geblüht, ausgefaulte bzw. vererdete Proben wurden anderthalb Stunden geblüht.

Die Matrixelemente Phosphor, Magnesium, Calcium, Kalium, Schwefel, Eisen, Aluminium, Natrium, Kupfer, Zink und Mangan sowie ausgewählte Spurenelemente (Molybdän, Blei, Nickel, Chrom, Zinn und Arsen) wurden nach DIN EN ISO 11885 mit ICP-OES (Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma) nach fünfstufiger matrixangepasster täglicher Kalibrierung ermittelt. Die Messung war durch die Matrixanpassung der Kalibrierung in den meisten Fällen unverdünnt möglich, einzelne Proben mussten jedoch wegen bestimmter Überschreitungen (z.B. hohe Konzentrationen einzelner Schwermetalle) verdünnt werden. Verdünnungen wurden mit einem Säuremix analog zur Säurematrix der Proben angesetzt (8 ml Königswasser auf 50 ml Gesamtvolumen). Es wurde eine Messung von 3 Runs pro Probe durchgeführt. Jede Messlösung wurde demnach vom Gerät dreimal angesaugt und gemessen und ein entsprechender Mittelwert gebildet.

Zur Überprüfung der Messungen wurden Königswasserextrakte verschiedener Referenzmaterialien (Flugasche, kontaminierter Boden, Rohphosphat und 2 Klärschlämme) mitgemessen (vgl. Anhang Tabelle 36, S. 203).

In Lösung gebracht wurden die Elemente durch Königswasserextraktion in der Mikrowelle (DIN EN 16174) mit Einwaagen von 500 mg und einer Zugabe von 8 ml Königswasser. Je nach Probenzusammensetzung wurde die einsetzende Reaktion abgewartet vor dem Aufschluss, was eine halbe bis eine Stunde in Anspruch nahm. Nach dem Aufschluss in der Mikrowelle (10 Minuten bei 175 °C) wurden die Extrakte über Schwarzbandfilter filtriert (5 µm) und mit doppelt destilliertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt. Nach jedem Aufschluss wurden die Mikrowellenbehälter mit voll entsalztem Wasser gespült und bei Bedarf mit Ethanol gereinigt, mehrere Stunden in voll entsalztem Wasser eingelegt und anschließend im Geschirrspüler gereinigt. Für alle Messungen wurden Doppelbestimmungen (2 unabhängige Einwaagen pro Probe) durchgeführt. Bei Doppelbestimmungen mit relativen Standardabweichungen (für Phosphor) von 5 % und mehr wurden zusätzliche Wiederholungen mit neuen Aufschlüssen gemessen.

Für ausgewählte Klärschlammproben wurde zudem der NAC-extrahierbare Phosphor bestimmt über eine Extraktion in NAC nach Methode 3.1.4 der europäischen „Verordnung (EG) Nr. 2003/2003 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 13. Oktober 2003 über Düngemittel“ zur „Extraktion des in neutralem Ammoniumcitrat löslichen Phosphors“ (2003/2003/EG, 2003).

Der Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt wurde über Elementaranalyse in 2 größeren Messkampagnen (insgesamt 6 Messtage) ermittelt. Zur Probenvorbereitung wurden jeweils 80 mg Einwaage mit Zinnfolie ummantelt und zu Tabletten gepresst. Wegen der geringeren Einwaagen wurden hier Triplikate gemessen. Das Verfahrensprinzip der Elementaranalyse beruht auf der katalytischen Verbrennung der Probe unter temporärer Sauerstoffzufuhr und hoher Temperatur (960 °C), anschließender Nachverbrennung bei 900 °C sowie chemischer Reduktion von NO_x zu N₂ bei 830 °C. Die resultierenden Verbrennungsgase (CO₂, H₂O und N₂) werden von Fremdgasen (u. a. flüchtige Halogenverbindungen) gereinigt und durch spezifische Adsorptionssäulen für CO₂ und H₂O voneinander getrennt, N₂ wird ohne vorherige Absorption gemessen. Durch sequenzielles Aufheizen dieser Adsorptionssäulen werden die Gase nacheinander mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektor analysiert. Die werkseitige Kalibrierung für die Elemente C, H und N wird durch Referenzmaterial Ethylendiamintetraessigsäure messtäglich überprüft. Neben der täglichen Kalibrierung wurde in regelmäßigen Abständen (nach 10-12 Proben) Ethylendiamintetraessigsäure und ein Blindwert (Zinnfolie) zur Kontrolle gemessen.

Um die Ergebnisse auf die Trockenmasse beziehen zu können, wurde von allen Proben zeitlich zusammenfallend mit dem Aufschluss die Restfeuchte per Feuchtwaaage bestimmt als Triplikat. Eine Übersicht der verwendeten Geräte zur Probenmessung und -vorbereitung ist in den Geräte-listen im Anhang (Tabelle 34 und

Tabelle 35, S. 201-202) hinterlegt.

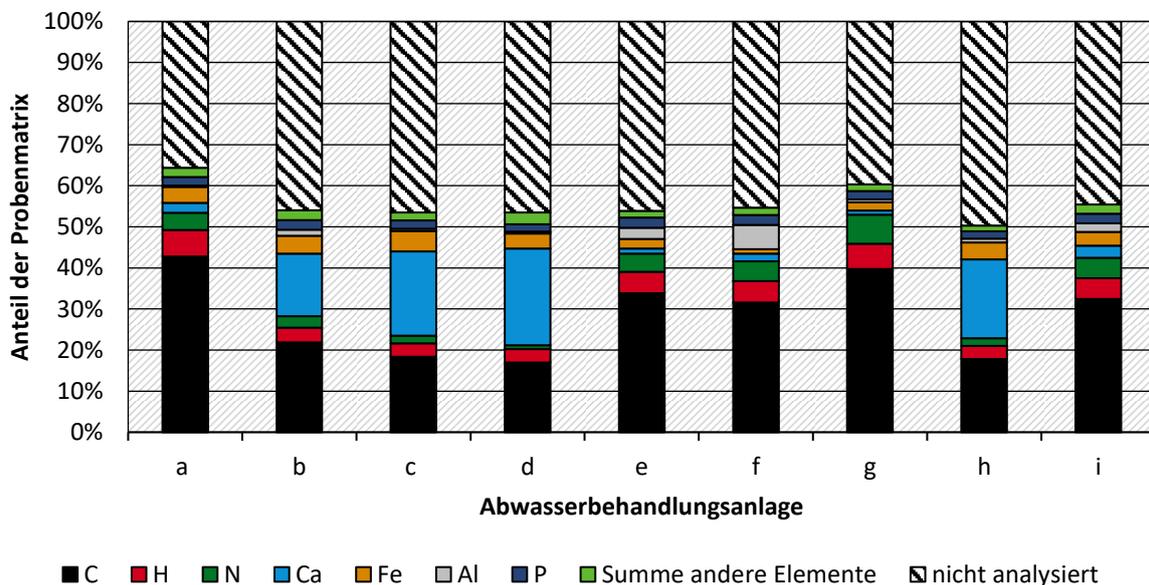
5.3 Schwankungen der Schlammparameter im Jahresverlauf

Bei den untersuchten Klärschlämmen handelte es sich jeweils um entwässerten Klärschlamm, je nach Abwasserbehandlungsanlage aus Kammerfilterpresse, Zentrifuge oder nach Vererdung gezogen. Der TR liegt dementsprechend in der Regel zwischen 25 % und 35 %.

Eine Fragestellung der Untersuchungen an kommunalen Klärschlämmen war, ab wann eine verlässliche Unterschreitung der Rückgewinnungsgrenze 20 g P/ kg TM erreicht wird. Aus diesem Grund wurden Abwasserbehandlungsanlagen mit grenzwertigen P-Gehalten für eine Projektteilnahme angeworben. Die Informationen zum P-Gehalt für die meisten Abwasserbehandlungsanlagen stammten aus den ausgewerteten Rohdaten der Klärschlammberichte. Folglich ist der Großteil bodenbezogen verwertet worden.

Abbildung 33: Klärschlammzusammensetzung beprobte Abwasserbehandlungsanlagen

Anlagen aus den Jahresverlaufsmessungen, Mittelwerte aller Monatsproben



Die 9 Abwasserbehandlungsanlagen aus der monatlichen Klärschlammbeobachtung lassen sich nach der Probenmatrix in 2 größere Gruppen einteilen. Die mittlere Klärschlammzusammensetzung ist in den Abwasserbehandlungsanlagen b, c, d und h durch besonders hohe Calciumgehalte zwischen 15 und 25 Gewichtsprozent gekennzeichnet (vgl. Abbildung 33), welche andere Elementgehalte von z. B. Kohlenstoff und auch Phosphor entsprechend verdünnt. Dagegen zeichnen sich die restlichen Anlagen durch typische Calciumgehalte aus, ihre Probenmatrix wird deshalb vorrangig durch den Kohlenstoffgehalt bestimmt.

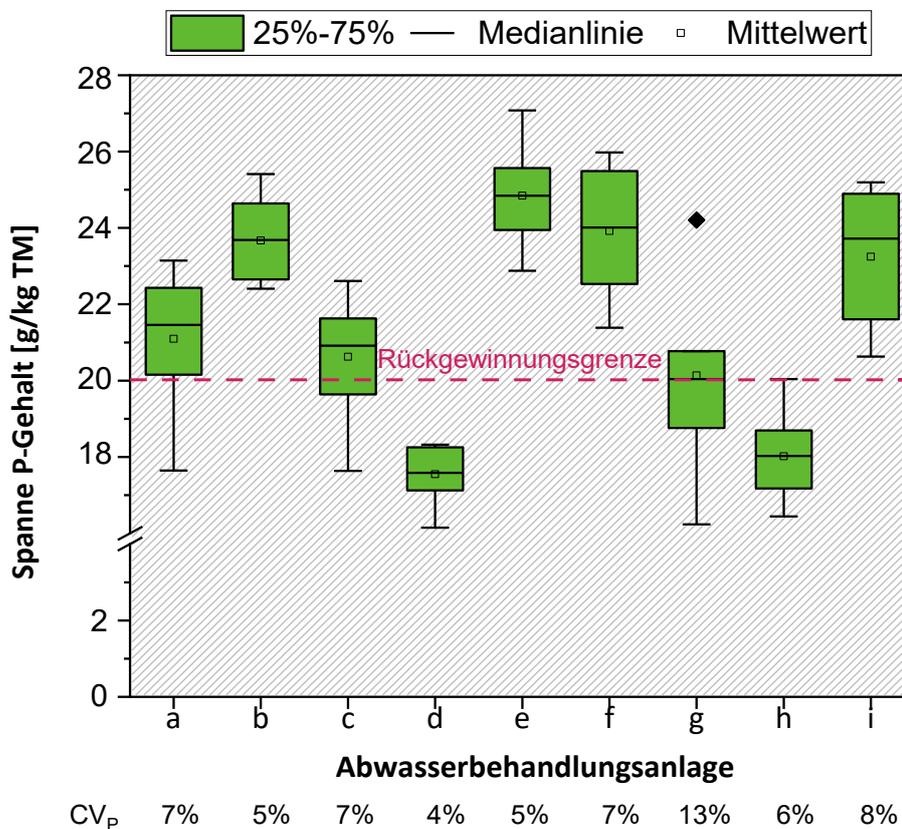
Die Anlagen a und g weisen hier die höchsten Anteile mit rund 40 % auf, in ihrem Fall liegt auch der Anteil der über die Messungen bestimmte Probenmatrix mit über 60 % am höchsten. Die weiteren Klärschlämme wurden zu 50-55 % der Probenmatrix analysiert. Dies mag angesichts der Vielzahl der bestimmten Elemente (C, H, N, S, P, Mg, Ca, Ka, Fe, Al, Na, Cu, Zn, Mn, Mo, Pb, Ni, Cr, Sn und As) auf den ersten Blick niedrig erscheinen, deckt sich jedoch mit anderen Untersuchungen in kommunalem Klärschlamm (Sailer et al., 2020; Suanon et al., 2017). Es ist zu erwarten, dass Sauerstoff den größten Teil der nicht untersuchten Matrix ausmacht, da Silizium anscheinend keinen großen Anteil (einstelliger Prozentbereich) ausmacht (Sailer et al., 2020; Vriens et al., 2017).

5.3.1 Schwankungen des Phosphorgehalts und mögliche Gründe

Alle 9 Abwasserbehandlungsanlagen wurden mit dem Ziel ausgewählt, Klärschlämme mit grenzwertigen Phosphorgehalten zwischen 16,5 und 22,5 g/kg TM zu beproben. Die Anlagen b, e, f und i liegen im Mittel über dieser Grenze mit Jahresmittelwerten zwischen 23,2 und 24,8 g/kg TM Phosphorgehalt (vgl. Abbildung 34). Sie liegen ebenfalls mit allen Monatsmesswerten über der Rückgewinnungsgrenze von 20 g/kg TM (bzw. 2 %). Die Anlage d liegt mit einem Jahresmittelwert von 17,5 g/kg TM mit allen Messwerten deutlich unterhalb der Rückgewinnungsgrenze und weist zudem die niedrigsten Schwankungen des Phosphorgehalts auf mit einer relativen Standardabweichung (*RSD* bzw. *CV*: Verhältnis der Standardabweichung über die Monatswerte zum arithmetischen Jahresmittel) von 4 %.

Abbildung 34: Spanne der Phosphorgehalte im Klärschlamm der beprobten Anlagen

Statistische Auswertung der Phosphorgehalte mit Variationskoeffizient (*CV_p*) für die 9 Anlagen a-i.



Die Anlagen a, c, g und h bewegen sich mit ihren Phosphorgehalten ober- und unterhalb der Grenze. Allerdings überschreitet die Anlage h die Grenze mit einem Messwert von 20,0 g/kg TM nur ein einziges Mal. Sie liegt somit nach Median und Mittelwert deutlich unter der Grenze. Die Anlagen a und c liegen mit dem Großteil der Messwerte und auch nach Mittelwert und Median über der Grenze von 20g/kg TM.

Anlage g liegt nach Median unterhalb der Grenze und nach arithmetischem Mittel darüber. In dieser Anlage sind auch die Schwankungen des Phosphorgehalts am größten mit 13 % *CV*. Die hohen Schwankungen werden unter anderem durch 2 hohe Einzelwerte zu Beginn und Ende der Messkampagne bedingt, welche in der Abbildung 34 übereinander liegen und sich deutlich von den restlichen Messwerten unterscheiden.

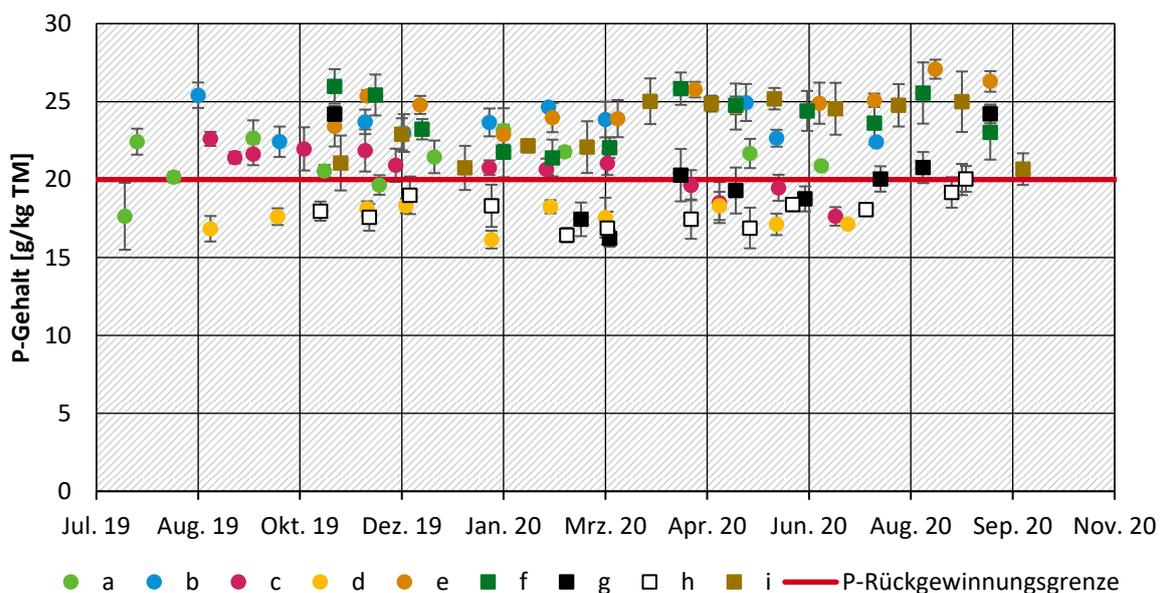
Die Verläufe der Phosphorgehalte im Jahr sind in Abbildung 35 dargestellt. Der Phosphorgehalt in der ersten Klärschlammprobe (Oktober 2019) ist um 39 % höher als in Klärschlammprobe 2 (Februar 2020). Der Phosphorgehalt in der letzten Klärschlammprobe (Nr. 8 vom September 2020) ist um 17 % höher als in Klärschlammprobe 7 (August 2020). Ein Ausschluss dieser Werte sollte aus verschiedenen Gründen nicht erfolgen. Zum einen wurden die Werte hinsichtlich einer Fehlerquelle während der Extraktion überprüft und bestätigt durch weitere Replikate.

Des Weiteren gibt es eine größere Messlücke zwischen Monatsprobe 1 (hohe Phosphorgehalte) und Monatsprobe 2 von mehreren Monaten aufgrund eines Defekts an der Zentrifuge. Ein Vergleich mit weiteren Parametern zeigt, dass auch das Fällmittel Eisen stark abfällt, während die Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff ansteigen, der GV um 20 % ansteigt. Eine Erklärung für den stark gesunkenen Phosphorgehalt zwischen diesen beiden Messterminen könnte somit eine Kombination aus weniger Phosphorfällung und weniger guter Stabilisierung sein, sodass die Organik hier zudem einen Verdünnungseffekt erzeugt. Eine Möglichkeit, den Einfluss der Organik auszuklammern, ist die Hochrechnung der Phosphorgehalte mittels Glührückstand auf die potenzielle KSA. Für die Anlage g ist hier vom ersten zum zweiten Messwert ein Anstieg des Phosphorgehalts in der KSA zu sehen, was einen stärkeren Einfluss der Organik verdeutlicht und eine geringere Phosphorelimination auf der Abwasserbehandlungsanlage eher ausschließt.

Der Unterschied zwischen dem vorletzten und letzten Messtermin ist weniger groß und kann nicht begründet werden, da ein Blick auf die potenziellen Phosphorgehalte in der KSA den Unterschied noch verdeutlicht. Ein Anstieg bei der Fällmittelzugabe ist jedoch nicht zu verzeichnen, möglicherweise ist eine besonders effiziente biologische Phosphorelimination zu diesem Zeitpunkt erfolgt. Eine saisonale Abhängigkeit der biologischen Phosphorelimination wurde im Rahmen der Messkampagne nicht beobachtet. Zwar gibt es saisonale Tendenzen im Jahresverlauf (Abbildung 37, S. 93), diese wurden jedoch eher für die rein chemisch fällenden Anlagen beobachtet und scheinen mit der Fällmitteldosierung (bzw. der Zulaufkonzentration als deren Ursache) zusammenzuhängen.

Abbildung 35: Phosphorgehalte im Klärschlamm der beprobten Anlagen im Jahresverlauf

Monatliche Gehalte für die 9 Anlagen a-i. Die Fehlerbalken setzen sich aus der Standardabweichung von Feuchtebestimmung und ICP-OES-Messung zusammen.

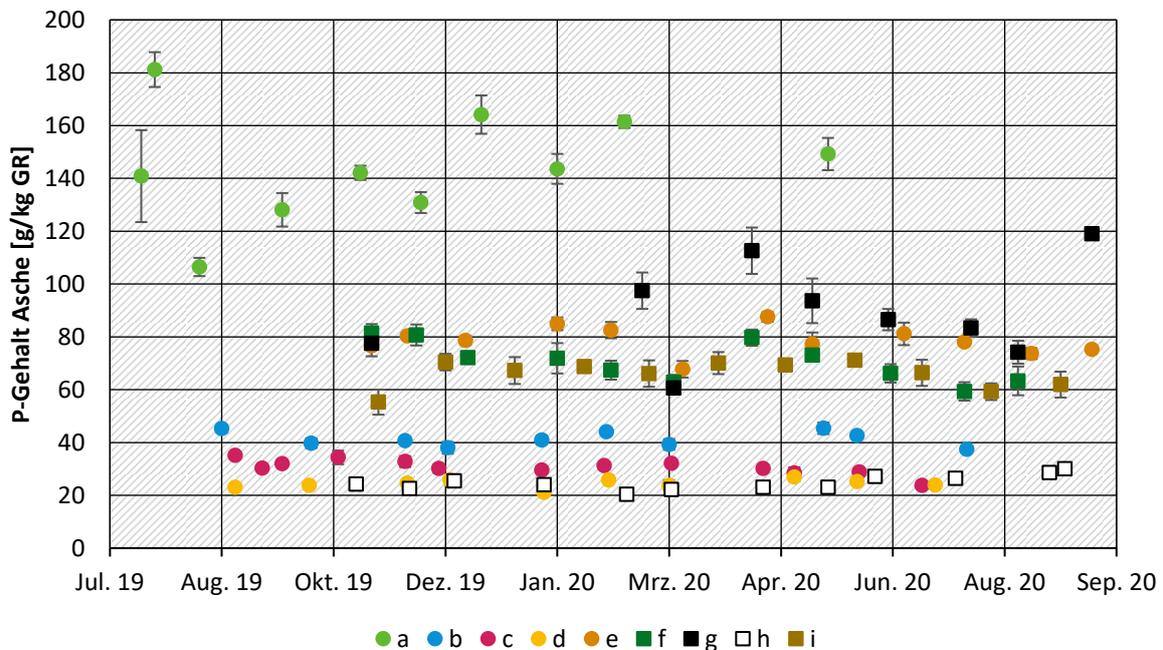


Von den 9 beprobten Abwasserbehandlungsanlagen zeigen 4 Anlagen einzelne oder mehrere Phosphorgehalte von über 25 g/kg TM. Die Anlage c zeigt einen abfallenden Verlauf zwischen Anfang und Ende der Messreihe von August 2019 bis Juli 2020 (vgl. Abbildung 35).

Mehrere Anlagen (e, f, g, h und i) zeigen tendenziell niedrigere Werte im Zeitfenster Januar bis März, während zwischen August und Oktober viele höhere Werte vorliegen. Die Herausrechnung des GV zeigt deutliche Unterschiede zwischen den Anlagen und dass die höchsten Phosphorgehalte mit deutlich über 100 g/kg in der KSA der Anlage a zu erwarten sind. Sie liegt damit nach Krüger and Adam (2014) im obersten Bereich, was die Phosphorgehalte kommunaler KSA betrifft. Als größte Anlage wird diese somit auch die höchsten Phosphorfrachten erzeugen. Hier zeigt sich, dass nur über den Phosphorgehalt in Klärschlamm kein Rückschluss auf die erwartbare Phosphormenge möglich ist.

Abbildung 36: Potenzielle Phosphorgehalte in der Klärschlammasche der beprobten Anlagen im Jahresverlauf

Hochrechnung mit Monatswerten der Phosphorgehalte und Glührückstand (550 °C) der 9 Anlagen a-i. Die Fehlerbalken setzen sich aus der Standardabweichung von Feuchtebestimmung, ICP-OES-Messung und Glührückstandbestimmung zusammen.



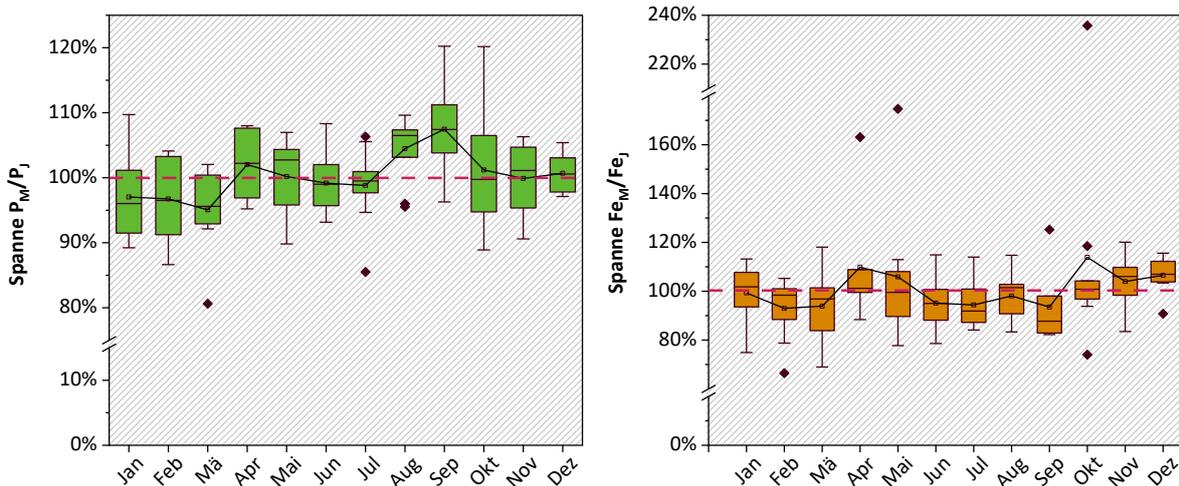
Die KSA der Anlagen e, f, g und i bewegen sich in einem mittleren Bereich mit erwartbaren Phosphorgehalten zwischen 60 und 90 g/kg in der KSA. Niedrige Gehalte von weniger als 50 g/kg sind in den Aschen aus den Anlagen b, c, d und h zu erwarten, die eine Kammerfilterpresse mit ausgeprägter Calciumzugabe betreiben und deren Klärschlamm-Probenmatrix zu 15-25 % aus Calcium besteht (vgl. Abbildung 33, S. 89).

Die qualitativ sichtbaren saisonalen Unterschiede im Phosphorverlauf lassen sich auch statistisch auswerten als monatliche Abweichung vom Jahresmittelwert. Die Spanne dieser monatlichen Abweichungen über alle Anlagen a-i bestätigt einen im Mittel um 7 % erhöhten Phosphorgehalt im September als Jahreshoch und einen im Mittel um 5 % erniedrigten Phosphorgehalt im März (vgl. Abbildung 37). Ein kleineres Hoch findet sich im April. Ein Blick auf den Verlauf der Fällimente Eisen bzw. Aluminium für Anlage f zeigt einige Ähnlichkeiten.

So ist auch hier der Gehalt in den Monaten Februar und März an vielen Anlagen etwas niedriger, während sich im April ein höherer Wert zeigt. Allerdings ist das starke Hoch im September hier nicht zu sehen. Dennoch kann zumindest für einige Anlagen eine Korrelation von Fällmittelseinsetz und Phosphorgehalt vermutet werden.

Abbildung 37: Saisonaler Verlauf von Phosphor- und Eisengehalt in beprobten Klärschlämmen

Spanne der monatlichen Abweichungen vom Jahresmittelwert (als Linie bei 100 %) über alle Anlagen a-i. Auswertung für den Phosphorgehalt und Eisengehalt bzw. Aluminiumgehalt für Anlage f (alleinige Phosphorelimination über Natriumaluminat)



Je nach Art der Phosphorelimination liegt Phosphor in Klärschlamm in unterschiedlichen Fraktionen vor. Nach Wilfert et al. (2018) können Vivianite ($Fe_2(PO_4)_3 \cdot 8H_2O$) 70-90 % der Phosphorfracht in Klärschlamm darstellen bei hohen molaren Fe:P-Verhältnissen von 2,5. Die innerhalb des Vorhabens untersuchten Klärschlämme wiesen zwar molare Fe:P-Verhältnisse von maximal 1,4 auf. Insgesamt ist der Anteil von Eisenphosphat-Verbindungen jedoch in vielen anaerob stabilisierten Klärschlämmen hoch mit Anteilen von 58-99 % (Zhang et al., 2019). Organisch gebundener Phosphor stellt in der Regel einen niedrigeren Anteil zwischen 10 und 30 %, während Polyphosphate in Abhängigkeit des Eliminationsschwerpunkt (biologisch) 30-80 % der Phosphatfracht im Klärschlamm ausmachen (Yu et al., 2021).

Deutlicher wird der Einfluss der Phosphorelimination beim Blick auf einzelne Anlagen.

Die Abwasserbehandlungsanlagen c und f betreiben eine rein chemische Phosphorelimination und zeigen einen ähnlichen Verlauf über das Jahr für den Phosphor- und Eisen- bzw. Aluminiumgehalt - Anlage f nutzt nur Natriumaluminat zur Fällung (vgl. Abbildung 37). Die Schwankungen der Phosphorgehalte hängen somit hier anscheinend vor allem mit den Schwankungen im Zulauf der Anlage zusammen, welche eine Anpassung der Fällmitteldosierung erfordern. Somit bewegt sich das Verhältnis von Phosphor und Eisen bzw. Aluminium im Klärschlamm in einem engen Rahmen.

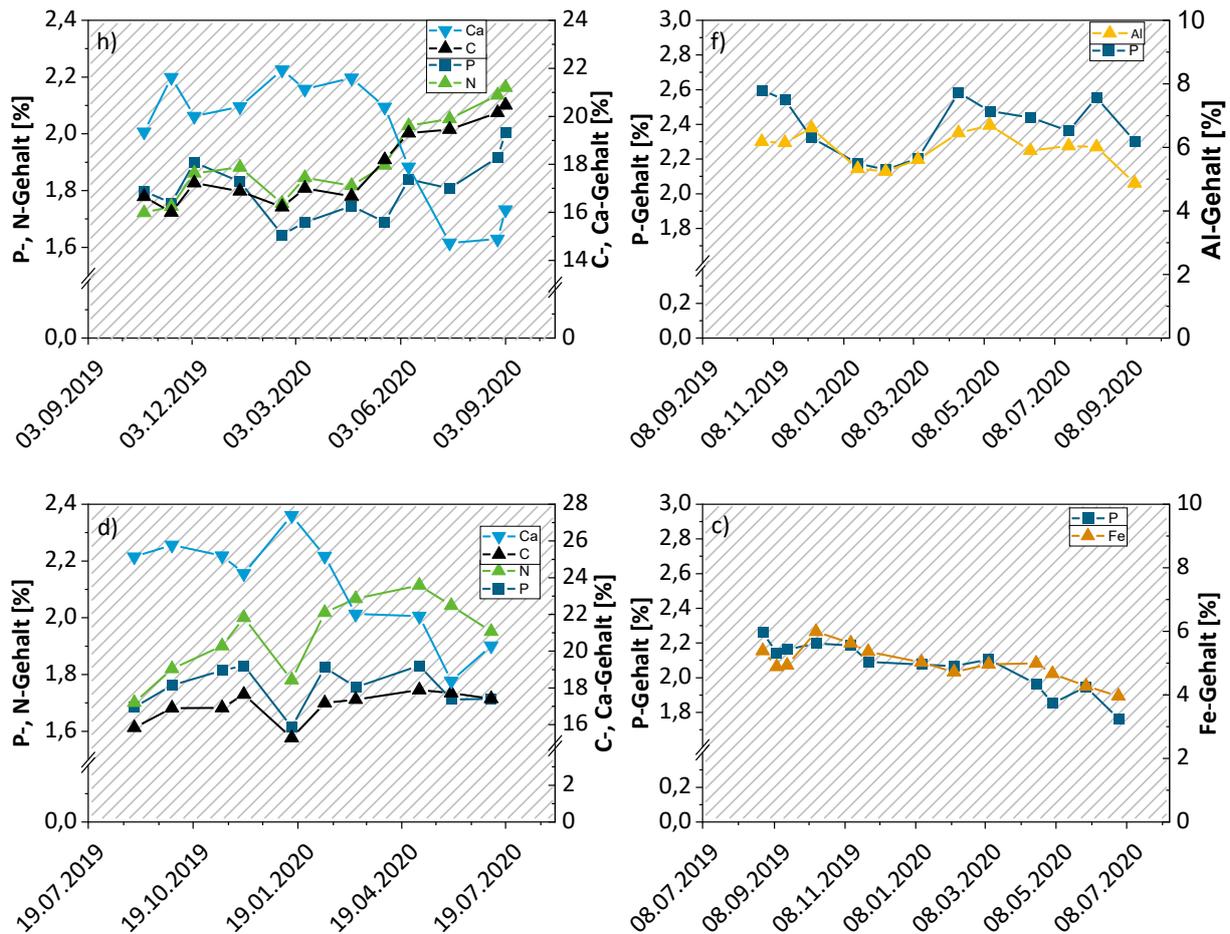
Allerdings ist dieser Effekt nicht an allen Anlagen zu sehen. Zum einen führen auftretende Ausfälle in der Zulaufmessung zu einer Überdosierung von Fällmitteln, um die Grenzwerte am Ablauf sicher einzuhalten.

Ein anderer Effekt zeigt sich an manchen Anlagen mit Kammerfilterpresse. Die Anlagen d und h betreiben eine Entwässerung über Kammerfilterpresse und zeichnen sich durch hohe Calciumgehalte $\gg 100$ g/kg TM aus. Beide Anlagen betreiben zudem eine Phosphorelimination mit biologischem Schwerpunkt.

Ein Blick auf die Verläufe von Stickstoff, Kohlenstoff und Phosphor zeigt für die beiden Anlagen eine ähnliche Tendenz im Jahresverlauf (vgl. Abbildung 38). Phosphor, der in diesem Fall organisch gebunden bzw. als Polyphosphat assoziiert mit der Organik bzw. den PAO vorliegt, scheint mit der Organik „verdünnt“ zu werden. Dieser Verdacht wird durch die Betrachtung der Calciumverläufe erhärtet, welche an diesen Anlagen eine gegensätzliche Tendenz aufweisen im Vergleich zu den Elementgehalten von Phosphor, Stickstoff und Kohlenstoff.

Abbildung 38: Phosphorgehalt im Jahresverlauf und ähnliche Tendenzen verschiedener Elemente

Angaben in Gewichtsprozent (bezogen auf TM) für 4 verschiedene Anlagen (c, d, f und h)



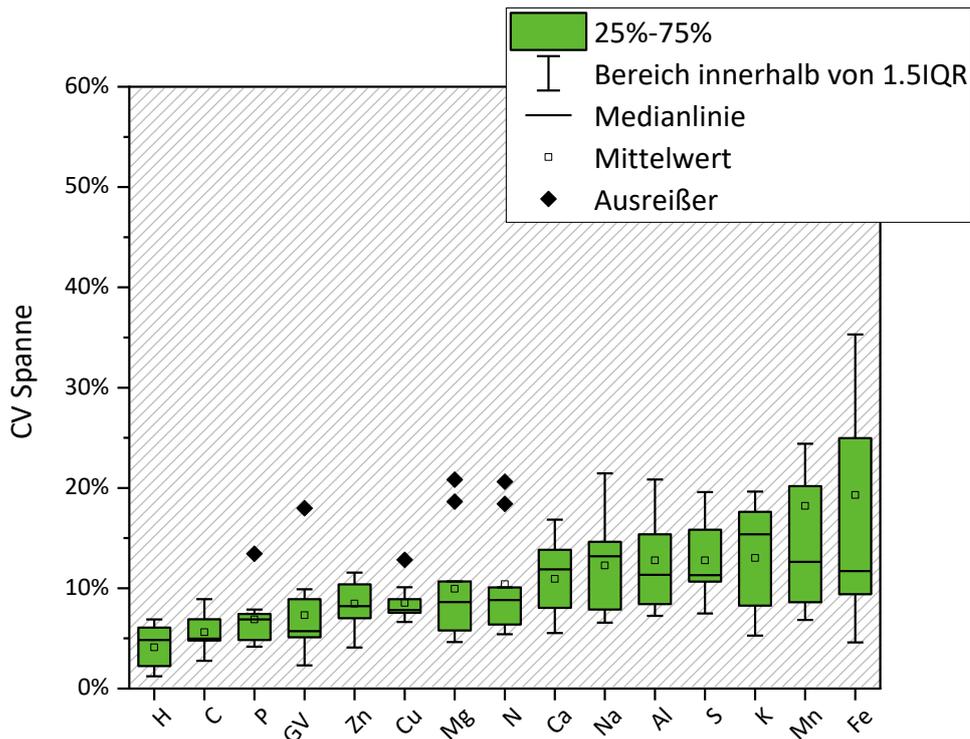
Insgesamt liegen die Phosphorschwankungen (als *CV* bzw. *RSD*) über alle Anlagen gemittelt bei 7 %. Diese Schwankungen sind gering im Vergleich zu vielen anderen Parametern (vgl. Abbildung 39). Im Mittel über alle 9 Anlagen sind lediglich die Elemente Wasserstoff und Kohlenstoff in ihren Gehalten konstanter über das Jahr gesehen. Die größten monatlichen Schwankungen wurden im Durchschnitt für Eisen und Mangan betrachtet mit mittleren *CV* von 18-19 %. Hier wirken sich jedoch übermäßige Schwankungen an einzelnen Anlagen mit *CV* > 50 % stark auf das Ergebnis aus. Nach Median sind die Schwankungen für Kalium und Natrium über alle Anlagen gesehen am größten mit *CV* zwischen 13 und 16 %.

In Anlage g sind die Phosphorschwankungen mit rund 13 % (Abbildung 34, S. 90) nicht nur am höchsten, hier weisen auch 7 andere Parameter (C, H, N, Mg, Zn, Ni, GV) deutlich (um mehr als einen Prozentpunkt) niedrigere Schwankungen auf. An Anlage a gilt dies für 4 Parameter (C, H, N und GV).

An allen anderen Anlagen wird CV_P nur von 2 Parametern (Anlagen c, f und i), einem (Anlagen d und h) oder keinem (Anlagen b und e) anderen Parameter um mehr als einen Prozentpunkt unterschritten. Eine Übersicht zu allen Monatsmesswerten und Jahres-Variationskoeffizienten (auch für die Spurenelemente) findet sich im Anhang in Tabelle 37 bis Tabelle 46 auf Seite 204-213.

Abbildung 39: Spanne der Schwankungen im Jahresverlauf als Variationskoeffizienten (CV) nach Parameter

Wertebetrachtung über alle 9 beprobten Anlagen (101 Proben mit Doppelbestimmung)



In einzelnen Monatsproben pro Anlage (1-3) wurde der NAC-lösliche Phosphorgehalt bestimmt, der je nach Probe zwischen 66 und 100 % (bezogen auf den Gesamtphosphorgehalt) liegt. Der NAC-Extraktion ist eine für Mineraldüngemittel verbreitete Bestimmung des pflanzenverfügbaren Phosphors, die sich nach Krüger and Adam (2017) auch für die Bewertung von KSA gut eignet.

Es gibt jedoch Hinweise darauf, dass sich diese Methode weniger eignet, um den pflanzenverfügbaren Phosphor in Klärschlamm zu bestimmen (Elliot et al., 2005; Steckenmesser et al., 2021). Bessere Übereinstimmungen mit den Pflanzversuchen liefern die molaren Fe:P- bzw. Fe:Al-Verhältnisse, welche bei hohen Werten oft eine niedrige Pflanzenverfügbarkeit bedeuten (Elliot et al., 2005). Auf stark kalkhaltigen Böden (insbesondere teilaride mediterrane Regionen) wird Vivianit nicht primär als Phosphordünger, sondern als Eisengabe genutzt zur Vermeidung von Chlorosen in verschiedenen Kulturen wie Zitrusfrüchten, Erdbeeren, Wein etc. (Ammari and Hattar, 2011; de Santiago et al., 2013; Diaz et al., 2009).

Ein Vergleich der P_{NAC} -Anteile 17 verschiedenen Proben mit den jeweiligen molaren Fe:P- bzw. Al:P-Verhältnissen zeigt keine durchgehend absinkende P_{NAC} -Werte bei steigenden Fällerelement-Verhältnissen (vgl. Tabelle 8Tabelle 1).

Tabelle 8: In Neutralammoniumcitrat extrahierbarer Phosphor (P_{NAC}) nach Anlage in ausgewählten Monatsproben

Vergleich zu molaren Verhältnissen von Phosphor und Fällelementen zur Phosphorelimination (Fe und Al)

ABA	Probe Nr.	Datum	P [g/kg]	P_{NAC} [g/kg]	Anteil P_{NAC} [%]	Fe:P molar	Al:P molar	(Fe+Al):P molar	P-Elimination
a	4	Sep 19	22,7	19,5	86	1,2	0,1	1,3	Bio-P, FeCl ₃
	5	Okt 19	20,6	15,7	76	1,0	0,2	1,2	
	8	Jan 20	23,1	19,4	84	1,0	0,2	1,2	
b	2	Okt 19	22,4	19,9	89	1,1	0,8	1,9	FeCl ₃ , AlCl ₃
	9	Jun 20	22,7	20,7	91	0,9	0,6	1,5	
c	1	Aug 19	22,6	20,3	90	1,2	0,3	1,5	FeCl ₃ , AlCl ₃
	13	Jul 20	17,6	16,7	95	1,3	0,3	1,6	
d	3	Nov 19	18,1	16,1	89	1,1	0,3	1,4	Bio-P, FeCl ₃
	9	Jun 20	17,1	17,1	100	1,2	0,2	1,4	
e	1	Okt 19	23,4	20,6	88	0,7	1,2	1,8	FeCl ₃ , Natriumaluminat
f	9	Jun 20	24,4	18,8	77	0,3	2,8	3,1	Natriumaluminat
	11	Aug 20	25,6	19,2	75	0,2	2,7	2,9	
g	2	Feb 20	17,4	11,5	66	0,5	0,6	1,1	Bio-P, FeCl ₃
	8	Aug 20	24,2	17,9	74	0,5	0,4	0,9	
h	2	Nov 19	17,6	16,7	95	1,4	0,5	2,0	Bio-P, FeCl ₃
i	2	Nov 19	22,9	19,7	86	0,8	1,0	1,9	FeCl ₃
	6	Mrz 20	22,1	17,9	81	0,6	1,0	1,6	

Der niedrigste Wert insgesamt von 66 % P_{NAC} (Anlage g, Probe 2) wurde vielmehr in der Anlage mit dem niedrigsten molaren Verhältnis von Eisen und Aluminium zu Phosphor (0,9-1,1) bestimmt. Anlage h weist zwar mit 1,4 das höchste Fe:P-Verhältnis auf. Dennoch ist P_{NAC} mit 95 % hier hoch.

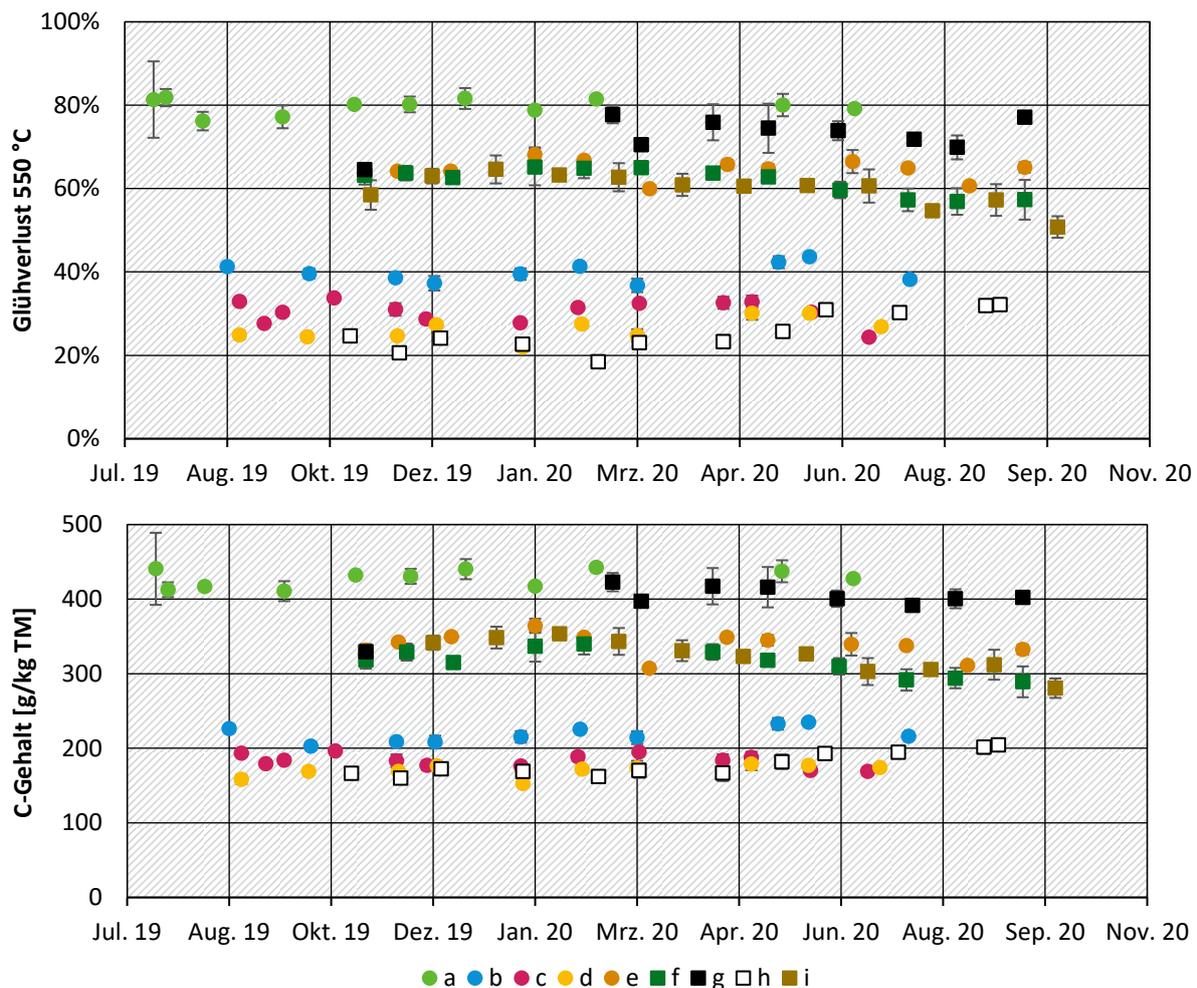
Auch wenn verschiedene Proben derselben Anlage verglichen werden, zeigt sich in vielen Fällen, dass P_{NAC} sich nicht vorhersehbar auf Basis der molaren Verhältnisse von Eisen, Aluminium und Phosphor verhält. Bei den Anlagen c, f, und i wurden in den untersuchten Proben mit höheren P_{NAC} -Werten auch höhere Fe:P- bzw. Al-P-Verhältnisse vor, obwohl hier eine verminderte Pflanzenverfügbarkeit zu erwarten wäre. Allgemein unterscheiden sich verschiedene Proben pro Anlage meist hinsichtlich des P_{NAC} stärker als hinsichtlich der molaren Verhältnisse von Eisen, Aluminium und Phosphor. Vor diesem Hintergrund und mit Berücksichtigung der Hinweise aus vorigen zuvor zitierten Studien scheint P_{NAC} kein geeigneter Parameter für die Überprüfung der Pflanzenverfügbarkeit von Phosphor in Klärschlamm zu sein.

5.3.2 Schwankungen von Glühverlust und Hauptelementen

Neben dem Phosphor wurden weitere Parameter in den Klärschlammproben bestimmt. In diesem Abschnitt werden die Schwankungen von GV und Kohlenstoff, den Makronährelementen Stickstoff, Calcium, Kalium und Magnesium sowie der Fällmittelelemente Eisen und Aluminium vorgestellt.

Abbildung 40: Glühverlust und Kohlenstoffgehalt im Klärschlamm der beprobten Anlagen im Jahresverlauf

Abgleich der monatlichen Werte für die 9 Anlagen a-i. Die Fehlerbalken setzen sich aus der Standardabweichung von Feuchtebestimmung und Elementaranalyse bzw. Glühverlustbestimmung zusammen.

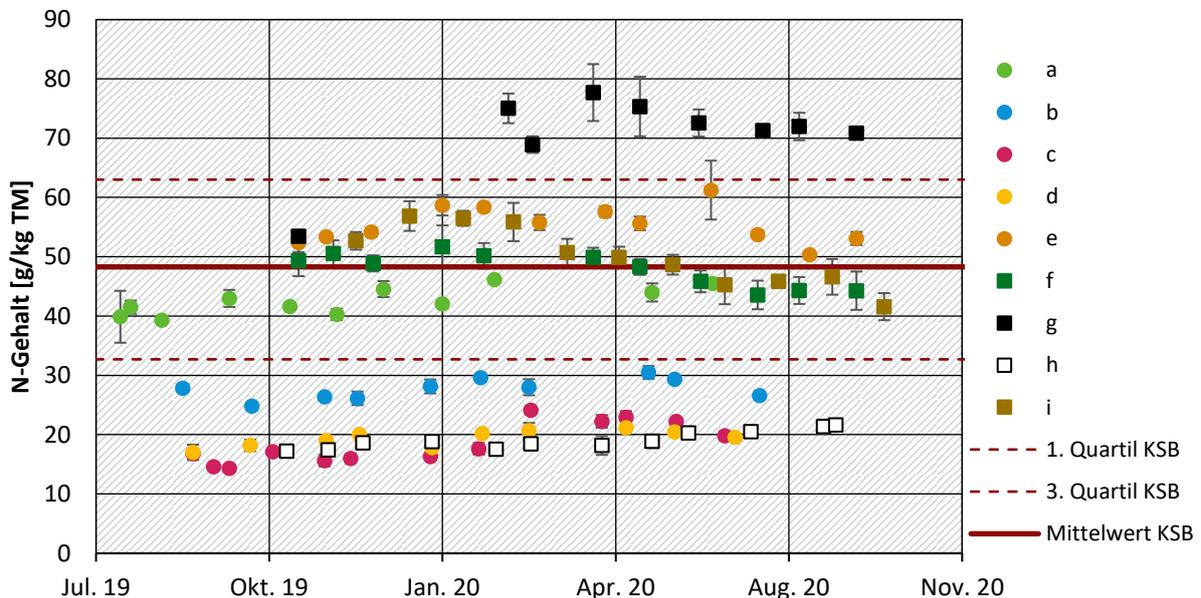


Eine Übersicht zu allen Monatsmesswerten und Elementschwankungen ist im Anhang hinterlegt (Tabelle 37-Tabelle 46, S. 204-213).

Der Kohlenstoff ist nach dem Wasserstoff der Parameter, der im Mittel die größte Konstanz im Jahresverlauf zeigte mit einer Gehaltsschwankung (als Variationskoeffizient CV ausgedrückt) von rund 6 % (vgl. Abbildung 39). Die höchsten Schwankungen zeigte hier Anlage h mit rund 9 % CV im Jahresverlauf. Eine Betrachtung des Kohlenstoffverlaufs im Vergleich zum Jahresverlauf des GV zeigt ein nahezu deckungsgleiches Bild (vgl. Abbildung 40). Als Folge sind auch die Schwankungen des GV insgesamt vergleichbar mit rund 7 % CV gemittelt über alle 9 Anlagen. Größere Unterschiede zeigen sich hier nur für die Anlagen c, d und h, bei denen der GV jeweils um den Faktor 2 stärker schwankt als der Kohlenstoffgehalt.

Abbildung 41: Stickstoffgehalte im Klärschlamm der beprobten Anlagen im Jahresverlauf

Monatliche Gehalte für die 9 Anlagen a-i. Die Fehlerbalken setzen sich aus der Standardabweichung von Feuchtestimmung und Elementaranalyse zusammen. Zur Einordnung sind statistische Kennwerte aus der Auswertung der Rohdaten der Klärschlammberichte (KSB) angegeben.



Alle diese Anlagen betreiben eine Entwässerung über Kammerfilterpresse mit einer hohen Calciumzugabe. Das mittlere Verhältnis von Kohlenstoff- und Glühverlustanteil liegt für alle Anlagen mit Ausnahme der Anlage h in einem kleinen Feld zwischen 48 und 54 %. Ausnahme h bildet hier die Ausnahme mit 62-88 %, im Mittel liegt dieses Verhältnis in Anlage h bei 71 %. In einzelnen Fällen (1-2 Proben pro Anlage) liegen Analysen des organischen Kohlenstoffgehalts vor, welche am Umweltbundesamt bestimmt wurden. Der Anteil des organischen Kohlenstoffs am Gesamtkohlenstoff lag lediglich für die Anlagen mit hohen Calciumgehalten (Nr. b, c, d und h) bei unter 90 %, für die Anlagen c, d und h zudem bei unter 80 %. Höhere Carbonat-Anteile in diesen Anlagen könnten den GV vom Kohlenstoffgehalt zumindest teilweise entkoppeln und so die größeren oder unterschiedlichen Schwankungen hervorrufen.

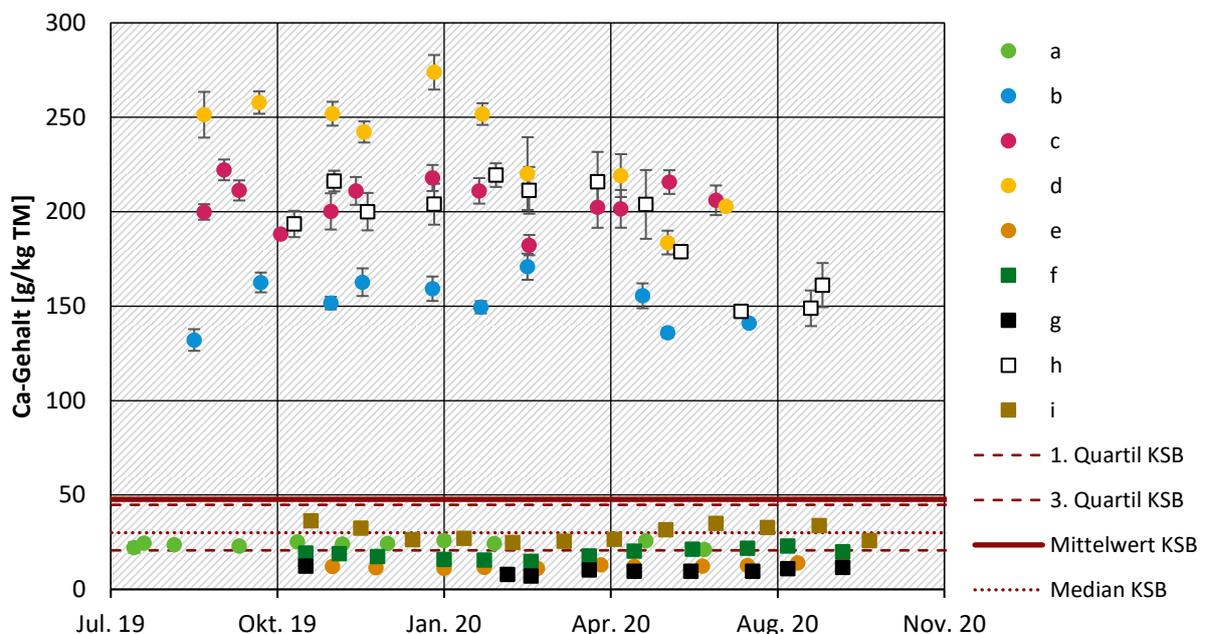
Die Gehalte an Makronährstoffen (Stickstoff, Calcium, Kalium und Magnesium) in Klärschlamm konnten bereits über die Rohdaten der Klärschlammberichte statistisch ausgewertet werden (vgl. Kapitel 4.2.2, S. 73ff.). Zur Einordnung der gemessenen Gehalte wurden deshalb das erste bis dritte Quartil (25-75 %) der Klärschlammbericht-Messwerte sowie der Mittelwert herangezogen.

Der Stickstoffgehalt liegt in den 9 Anlagen zwischen 15 und rund 80 g/kg TM und weist damit gegenüber den Daten der Klärschlammberichte überdurchschnittlich hohe und niedrige Werte auf. Auffällig ist, dass mit den Anlagen b, c, d und h 4 Anlagen zum Teil deutlich unterhalb des ersten Quartils liegen. Diese 4 Anlagen betreiben alle eine Entwässerung mit Kammerfilterpresse und weisen hohe Calciumgehalte von 15-25 % auf, sodass eine Verdünnung hier wahrscheinlich erscheint.

Anlage g betreibt eine simultan-aerobe Stabilisierung und zeichnet sich durch einen hohen verbleibenden GV von über 70 % aus. Der starke Anstieg des Stickstoffgehalts von Oktober zu Februar (Lücke ist durch Defekt an Zentrifuge und fehlende Probenahme in diesem Zeitfenster bedingt) korreliert mit einem starken Anstieg des GV und des Kohlenstoffgehalts (vgl. Abbildung 40, S. 97). Insgesamt liegen die Schwankungen des Stickstoffs bei etwa 9 % im Jahresverlauf über alle Anlagen. Besonders stark schwankt der Stickstoffgehalt in der Anlage c mit 18 % CV. Die größte Konstanz zeigt Anlage a (keine Stabilisierung) mit 5 % CV.

Abbildung 42: Calciumgehalte im Klärschlamm der beprobten Anlagen im Jahresverlauf

Monatliche Gehalte für die 9 Anlagen a-i. Die Fehlerbalken setzen sich aus der Standardabweichung von Feuchtebestimmung und ICP-OES-Messung zusammen. Zur Einordnung sind statistische Kennwerte aus der Auswertung der Rohdaten der Klärschlammberichte (KSB) angegeben.

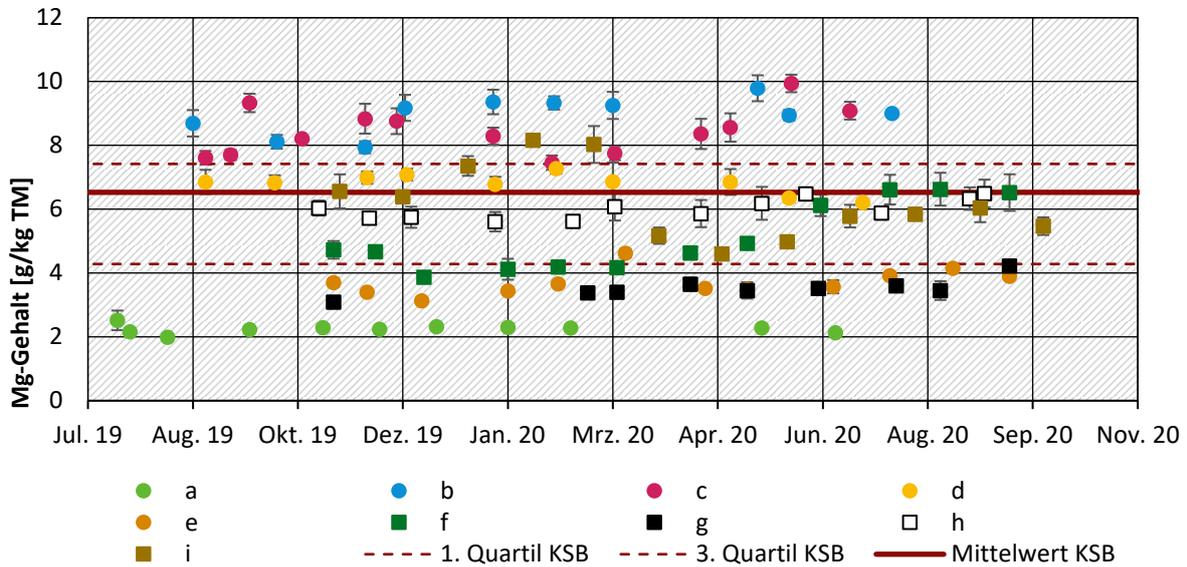


Neben dem Kohlenstoff bzw. GV ist das Calcium der Parameter, an dem sich die 9 Anlagen am stärksten unterscheiden. Hohe Calciumgehalte weisen die Anlagen b, c, d und h auf, die eine Kammerfilterpresse zur Entwässerung einsetzen. Diese Calciumgehalte übersteigen für die Anlage d teilweise die Grenze von 250 g/kg TM. Die Klärschlämme der erwähnten Anlagen liegen damit deutlich oberhalb von 75 % der Analysenwerte aus den Klärschlammberichten des Jahres 2016. Der Einfluss dieser hohen Werte auch auf die Bildung des arithmetischen Mittels wird hier deutlich durch den Mittelwert, der ebenfalls oberhalb der ersten 3 Quartile liegt (vgl. Abbildung 42). Der Calciumgehalt schwankt an den Anlagen im Mittel mit 11 % CV, am meisten in der Anlage g mit rund 17 % CV im Jahresverlauf.

Die Schwankungen des Magnesiumgehalts liegen mit durchschnittlich 10 % CV in einem ähnlichen Bereich, wobei insbesondere Anlage i und f mit großen Schwankungen von 19 bzw. 21 % CV auffallen.

Abbildung 43: Magnesiumgehalte im Klärschlamm der beprobten Anlagen im Jahresverlauf

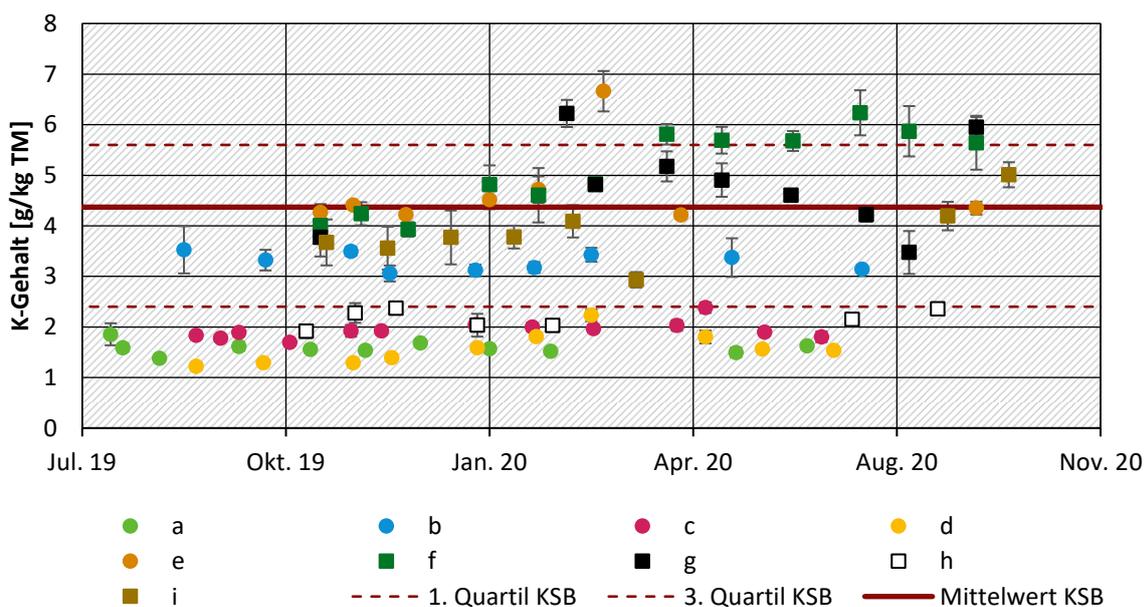
Monatliche Gehalte für die 9 Anlagen a-i. Die Fehlerbalken setzen sich aus der Standardabweichung von Feuchtebestimmung und ICP-OES-Messung zusammen. Zur Einordnung sind statistische Kennwerte aus der Auswertung der Rohdaten der Klärschlammberichte (KSB) angegeben.



Im Vergleich zu den statistischen Kenndaten nach Auswertung der Klärschlammbericht-Rohdaten aus dem Jahr 2016 zeigen die Anlagen c und b überdurchschnittliche Magnesiumgehalte von 8-10 g/kg TM (Abbildung 43). Dagegen liegen die Klärschlämme der Anlagen e, g und insbesondere a unterhalb des ersten Quartils.

Abbildung 44: Kaliumgehalte im Klärschlamm der beprobten Anlagen im Jahresverlauf

Monatliche Gehalte für die 9 Anlagen a-i. Die Fehlerbalken setzen sich aus der Standardabweichung von Feuchtebestimmung und ICP-OES-Messung zusammen. Zur Einordnung sind statistische Kennwerte aus der Auswertung der Rohdaten der Klärschlammberichte (KSB) angegeben.

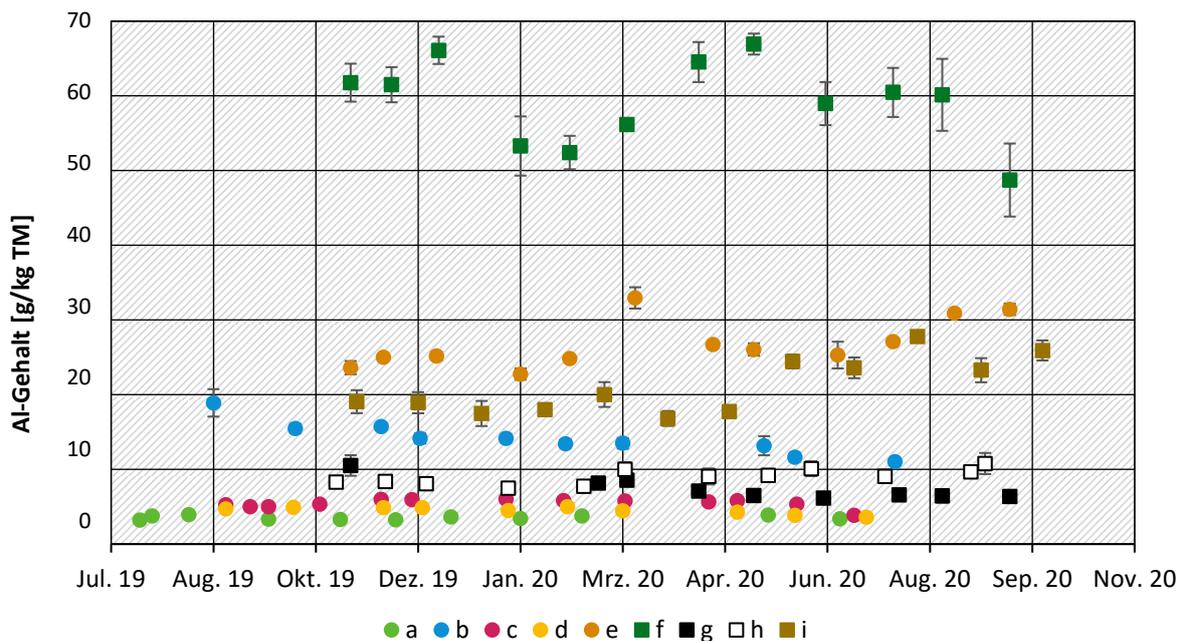
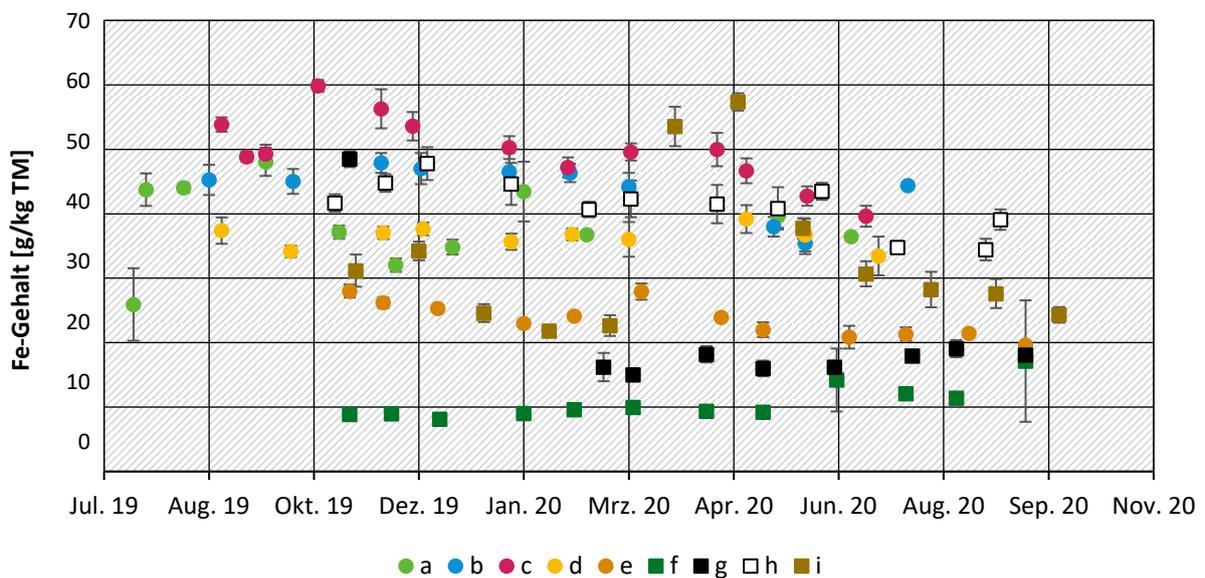


Besonders niedrige Werte zeigt die Anlage a mit rund 2 g/kg TM. Denkbar ist hier die Verdünnung des Magnesiumgehalts durch den hohen GV durch die fehlende Stabilisierung. Die Anlagen g und e führen eine simultan-aerobe Stabilisierung durch, nach der insbesondere Anlage g ebenfalls hohe GV > 70 % aufweist.

Kalium ist von den hier betrachteten Hauptnährelementen dasjenige mit den niedrigsten Gehalten in kommunalem Klärschlamm. Im Vergleich zur Auswertung der Klärschlammbericht-Rohdaten ist hier keine Anlage mit durchweg überdurchschnittlichen Werten vertreten.

Abbildung 45: Eisen- und Aluminiumgehalte im Klärschlamm der beprobten Anlagen im Jahresverlauf

Monatliche Gehalte für die 9 Anlagen a-i. Die Fehlerbalken setzen sich aus der Standardabweichung von Feuchtebestimmung und ICP-OES-Messung zusammen.



Die Anlagen a, c, d und h (Kammerfilterpresse bzw. keine Stabilisierung) zeichnen sich durch unterdurchschnittliche Gehalte aus. Insgesamt ist Kalium mit durchschnittlich 13 % CV starken Schwankungen im Klärschlamm unterworfen, dies gilt besonders auch für die Anlagen d, e und g mit 18-20 % CV im Jahresverlauf (Abbildung 44).

Noch stärkere Schwankungen im Jahresverlauf zeigen nur die Matrixelemente (Elemente mit Gehalten > 100 ppm) Mangan und Eisen mit durchschnittlich 18-19 % CV. Besonders hohe Werte zeigen die Anlagen i und g mit Schwankungen von 51 % bzw. 35 % CV im Jahresverlauf. Diese sehr hohen Schwankungen sind zum Teil abwassertechnischen Besonderheiten geschuldet. So gab es Anlagen, die auf Anfrage mitteilten, dass mitunter ein Defekt der Kontrollapparaturen für die Phosphorkonzentration im Abwasser auftrat und deshalb die Fällmittel im Überschuss zudosiert wurden, um die Ablaufwerte einzuhalten.

Im Mittel liegen die Eisengehalte nach Anlage zwischen 10 g/kg TM (f) und 50 g/kg TM. Die niedrigen Werte für Anlage f sind durch die Phosphorelimination nur auf Basis von Natriumaluminat (vgl. Tabelle 7, S. 86) bedingt, die stattdessen hohe Aluminiumgehalte von 60 g/kg TM aufweist.

Die Eisengehalte in diesem Klärschlamm sind somit nur das Ergebnis der Abwasserzusammensetzung. In 3 der 9 Anlagen kommen sowohl Eisen- als auch Aluminiumfällmittel zur Phosphorelimination zum Einsatz. Mit Ausnahme der erwähnten Anlage f setzen alle Anlagen (ggfs. auch) Eisen(III)-Chlorid ein.

Ein Zusammenhang zwischen niedrigen Eisengehalten und biologischer Phosphorelimination (Anlagen a, d, g und h) lässt sich zunächst nicht beobachten.

Allerdings sind Eisen- bzw. Aluminiumgehalt allein nicht aussagekräftig zur Beurteilung der Wichtigkeit für die Phosphorelimination. Einen besseren Einblick bietet hier das molare Verhältnis von Eisen zu Phosphor bzw. Eisen und Aluminium zu Phosphor im Klärschlamm, welches insgesamt zwischen 1,0 und 3,1 liegt. 3 der 4 Anlagen mit biologischer Phosphorelimination weisen hier tatsächlich die niedrigsten molaren (Fe+Al):P-Verhältnisse auf mit 1,0-1,4. Der höchste Wert mit 3,1 stammt von Anlage f, welche nur mit Natriumaluminaten fällt. In den Anlagen a-d, g und h macht das Eisen über 50 % des molaren Verhältnisses aus, in den Anlagen e, f und i das Aluminium.

5.3.3 Schwankungen von düngerechtlich relevanten Nebenelementen

Neben den Makronährstoffen gibt es Mikronährstoffe und Spurenelemente im Klärschlamm, die einer Begrenzung durch das Düngerecht unterliegen (vgl. Tabelle 9). Diese Elemente werden in diesem Zusammenhang als Nebenelemente zusammengefasst, da sie teilweise wegen der erhöhten Gehalte in kommunalem Klärschlamm (z. B. Cu, Zn >> 100 ppm oder mg/kg) hier nicht als Spurenelemente im klassischen Sinne gelten.

Mikronährstoffe oder essenzielle Spurenelemente sind nur in begrenzten Dosen dem Pflanzenwachstum förderlich und wirken ab einer bestimmten Schwelle schädlich bis toxisch. Mikronährstoffe für die Pflanzenernährung sind neben dem Eisen, das in Klärschlamm zu den Hauptelementen zählt, die Elemente Chlor, Mangan, Bor, Zink, Kupfer, Molybdän und Nickel. (iva, 2013)

Als weitere Nebenelemente enthält Klärschlamm Spurenelemente ohne Nährstoffwirkung wie Quecksilber, Blei, Cadmium und Arsen. Zum Schutz von Boden, Umwelt und Pflanzen sind für Klärschlamm Grenzwerte für verschiedene Nebenelemente nach Dünge- bzw. Abfallrecht vorgeschrieben (Tabelle 9). Als Folge der ambivalenten Bedeutung von Kupfer und Zink (als Mikronährstoffe) sind die Grenzwerte hoch mit Gehalten von mehreren 1.000 mg/kg TM.

Tabelle 9: Klärschlammbezogene Untersuchungsparameter (Novelle AbfKlärV 2017)

Grenzwerte für Metalle; im Rahmen des Vorhabens untersucht wurden Arsen, Blei, Kupfer, Nickel und Zink

Metall	Kürzel	Grenzwert [mg/kg TM]	Rechtsgrundlage
Arsen	As	40	§ 5, Abs. 1, Nr. 1 AbfKlärV; Anlage 2 Tab. 1.4 Nr. 1.4.1 DüMV
Blei	Pb	150	§ 5, Abs. 1, Nr. 1 AbfKlärV; Anlage 2 Tab. 1.4 Nr. 1.4.2 DüMV
Cadmium	Cd	1,5	§ 5, Abs. 1, Nr. 1 AbfKlärV; Anlage 2 Tab. 1.4 Nr. 1.4.3 DüMV
Chrom ^{VI}	Cr ^{VI}	2	§ 5, Abs. 1, Nr. 1 AbfKlärV; Anlage 2 Tab. 1.4 Nr. 1.4.5 DüMV
Kupfer	Cu	5.000	§ 5, Abs. 1, Nr. 1 AbfKlärV; Anlage 1 Absch. 4.1 Nr. 4.1.1 DüMV
Nickel	Ni	80	§ 5, Abs. 1, Nr. 1 AbfKlärV; Anlage 2 Tab. 1.4 Nr. 1.4.6 DüMV
Quecksilber	Hg	1	§ 5, Abs. 1, Nr. 1 AbfKlärV; Anlage 2 Tab. 1.4 Nr. 1.4.7 DüMV
Thalium	Th	1	§ 5, Abs. 1, Nr. 1 AbfKlärV; Anlage 2 Tab. 1.4 Nr. 1.4.8 DüMV
Zink	Zn	4.000	§ 5, Abs. 1, Nr. 1 AbfKlärV; Anlage 1(zu §8 Absatz 1) AbfKlärV; Anlage 1 Absch. 4.1 Nr. 4.1.1 DüMV

Die EU-Düngeproduktverordnung (2019/1009/EU, 2019) macht hier deutlich strengere Vorgaben von 1.500 mg/kg TM (Zn) bzw. 600 mg/kg TM (Cu). Auch für Nickel und Blei gibt es niedrigere Grenzwerte nach EU-Verordnung, weshalb in der grafischen Auswertung jeweils beide Grenzwerte angegeben sind.

Abbildung 46: Arsengehalte im Klärschlamm der beprobten Anlagen im Jahresverlauf

Monatliche Gehalte für die 9 Anlagen a-i. Die Fehlerbalken setzen sich aus der Standardabweichung von Feuchtebestimmung und ICP-OES-Messung zusammen. Achsenunterbrechung zwischen 12 und 38 mg/kg TM.

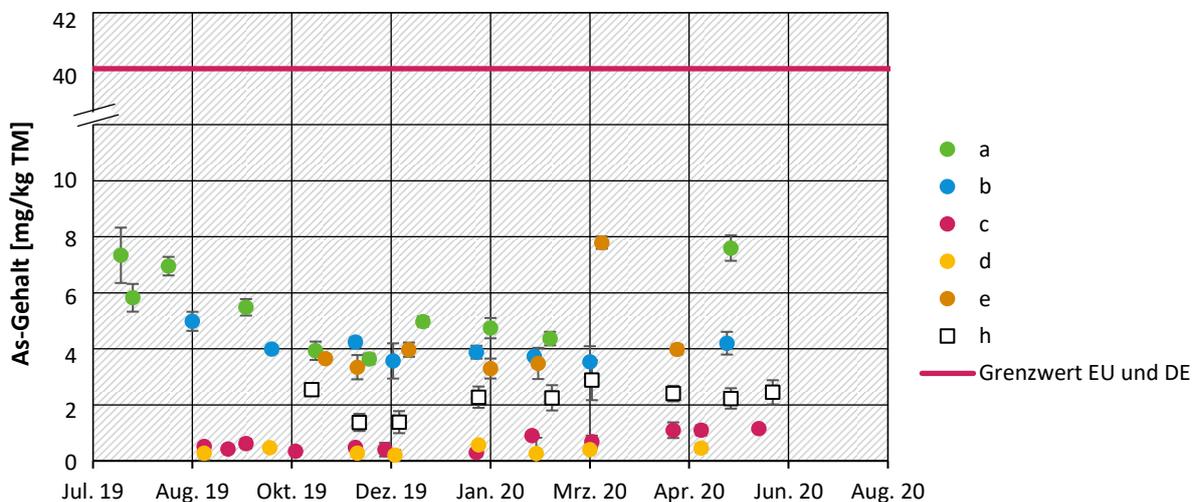
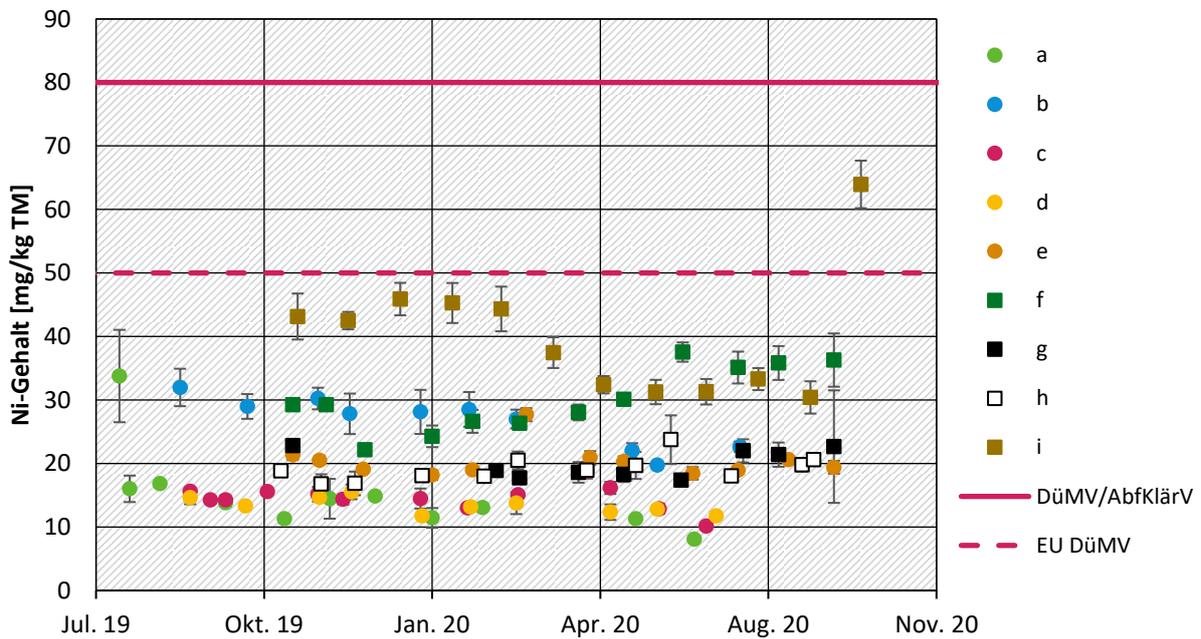


Abbildung 47: Nickelgehalte im Klärschlamm der beprobten Anlagen im Jahresverlauf

Monatliche Gehalte für die 9 Anlagen a-i. Die Fehlerbalken setzen sich aus der Standardabweichung von Feuchtebestimmung und ICP-OES-Messung zusammen.



Die Ausnahme stellt Arsen dar mit einem Grenzwert von 40 mg/kg TM nach europäischem und deutschem Recht. Dieser Grenzwert wird von allen Anlagen mit weniger als 9 mg/kg TM im gesamten Jahresverlauf eingehalten (vgl. Abbildung 46). Die höchsten Arsengehalte mit 4 mg/kg TM und mehr finden sich in Klärschlämmen der Anlagen a, b und e. Die Anlagen c und d liegen am niedrigsten mit Gehalten deutlich unter 2 mg/kg TM.

Abbildung 48: Bleigehalte im Klärschlamm der beprobten Anlagen im Jahresverlauf

Monatliche Gehalte für die 9 Anlagen a-i. Die Fehlerbalken setzen sich aus der Standardabweichung von Feuchtebestimmung und ICP-OES-Messung zusammen.

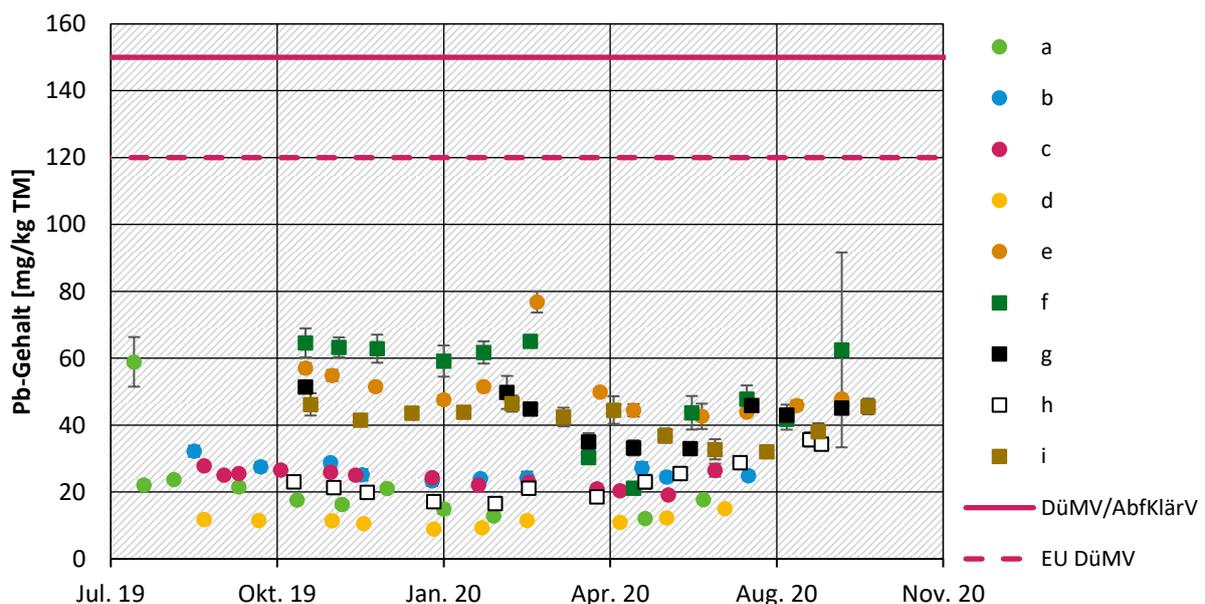
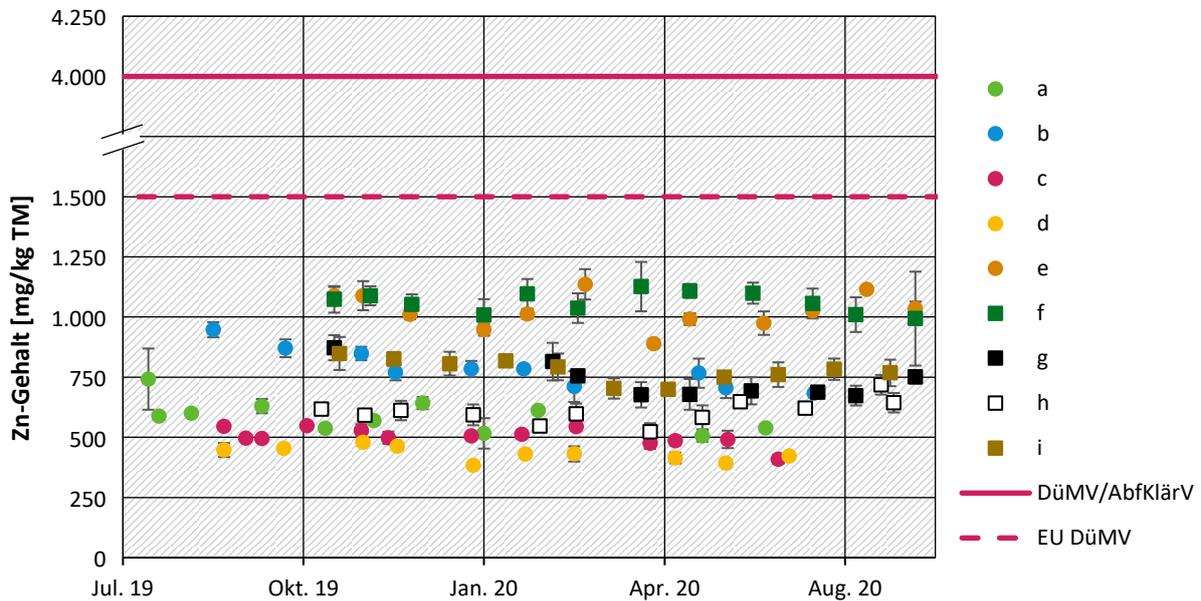


Abbildung 49: Zinkgehalte im Klärschlamm der beprobten Anlagen im Jahresverlauf

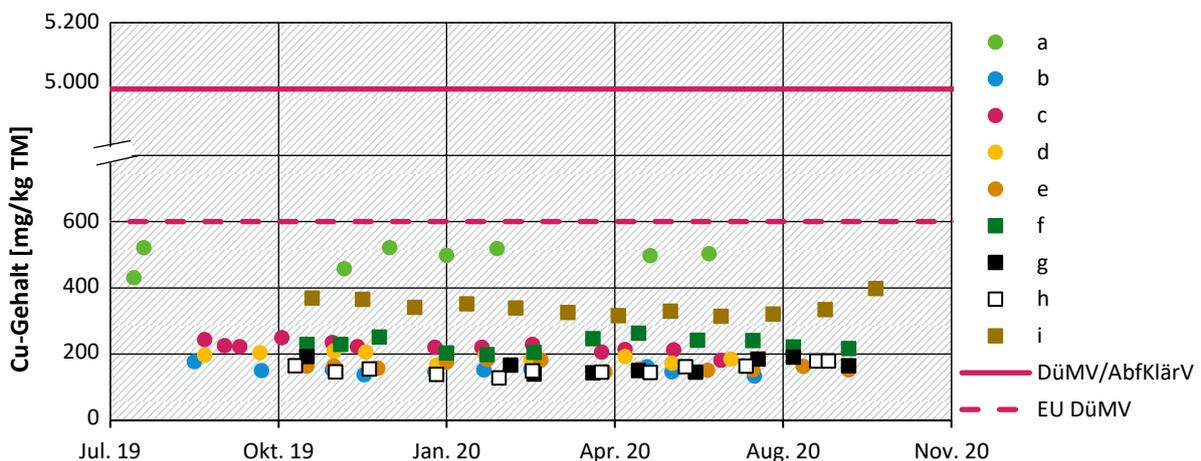
Monatliche Gehalte für die 9 Anlagen a-i. Die Fehlerbalken setzen sich aus Standardabweichung von Feuchtebestimmung und ICP-OES-Messung zusammen. Achsenunterbrechung zwischen 1.750 und 3.750 mg/kg TM.



Nickel ist in den Klärschlämmen der Anlagen b, f und i am höchsten konzentriert, allerdings mit Ausnahme eines einzelnen stark erhöhten Messwerts für Anlage i im gesamten Jahresverlauf unterhalb beider Grenzwerte (vgl. Abbildung 47). Die niedrigsten Werte mit stets weniger als 20 mg/kg TM wurden in Klärschlämmen der Anlagen a, c und d gemessen.

Abbildung 50: Kupfergehalte im Klärschlamm der beprobten Anlagen im Jahresverlauf

Monatliche Gehalte für die 9 Anlagen a-i. Achsenunterbrechung zwischen 800 und 4.800 mg/kg TM.



Die Bleigehalte der Klärschlämme sind in einem ähnlichen Bereich wie die Nickelgehalte. Wegen der höheren Grenzwerte ist die Unterschreitung hier deutlicher und für alle Messwerte aller Anlagen gegeben. Die höchsten Messwerte wurden in diesem Zusammenhang an den Anlagen e und f bestimmt mit teilweise über 60 mg/kg TM.

Die Anlagen a und d zeigen die niedrigsten Gehalte, wobei insbesondere der Klärschlamm aus Anlage d stets unterhalb eines Bleigehalts von 20 mg/kg TM liegt.

Zink ist in den Klärschlämmen der Anlagen e und f mit über 1.000 mg/kg TM am höchsten konzentriert, jedoch weit unterhalb des nach DüMV vorgeschriebenen Grenzwerts und auch unterhalb des Grenzwerts nach EU-Vorgaben (vgl. Abbildung 49). Die Anlagen c und d weisen die niedrigsten Gehalte auf mit rund 500 mg/kg TM. Zink schwankt im Klärschlamm über den Jahresverlauf und alle Anlagen betrachtet um 8 % CV mit höheren Werten von 11-12 % für die Anlagen a und i.

Beim Kupfer ist der Unterschied zwischen deutschem und EU-Grenzwert für bodenbezogen verwerteten Klärschlamm am größten. Auch hier halten alle Anlagen beide Grenzwerte für den gesamten Jahresverlauf ein (vgl. Abbildung 50). Fehlerbalken sind auch hier analog zu den anderen Grafiken enthalten, wegen der Achsenskalierung jedoch nicht im sichtbaren Bereich. Kupfer schwankt insgesamt in ähnlichem Umfang wie Zink mit rund 9 % CV im Jahresverlauf. Die Unterschiede an den Anlagen sind gering mit Minimalwerten von 7 % CV (Anlagen a und i) und einem Maximalwert von 13 % CV (Anlage g).

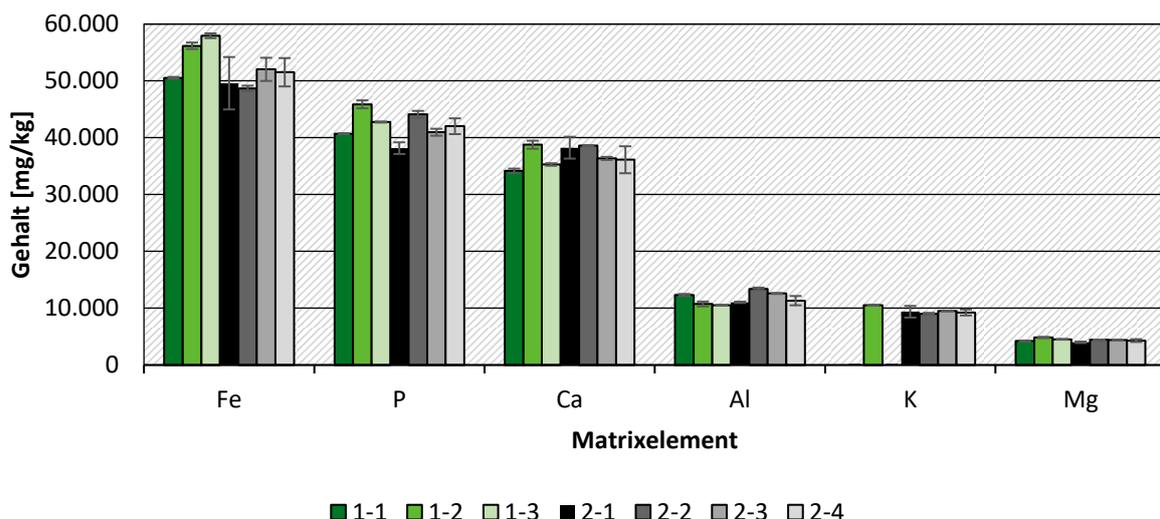
Mindestens 4 der 9 Anlagen haben zumindest in den Jahren 2016 und/oder 2017 ihren Klärschlamm bodenbezogen verwertet, da sie über die Rohdaten der Klärschlammberichte angesprochen wurden. Insgesamt liegen jedoch alle 9 Anlagen für die betrachteten Schadstoffe bzw. Mikronährstoffe in einem Bereich, der diese Verwertung erlaubt. Von den betrachteten 9 Anlagen überschritt lediglich eine mit einem Monatswert den niedrigeren EU-Grenzwert für Nickel.

5.4 Änderung der Schlammparameter in Anlage 2

Die Klärschlammdaten der Abwasserbehandlungsanlage Nr. 2 stammen nicht wie die der anderen Anlagen aus den Rohdaten der Klärschlammberichte, sondern aus einer DWA-Erhebung. Diese P-Gehalte waren jedoch fehlerhaft, sodass die Anlage fälschlicherweise in die Untersuchungen mit aufgenommen wurde. Tatsächlich liegt der P-Gehalt mit rund 40 g/kg TM deutlich über der Grenze von 20 g/kg TM.

Abbildung 51: Hauptelementgehalte in Proben der Abwasserbehandlungsanlage 2

Die Proben wurden nach den Probenahmetagen (1-2) nummeriert und nach Teilprobe (1-4)



An der Abwasserbehandlungsanlage 2 wurden 7 Proben an insgesamt 2 Probenahmetagen von verschiedenen Stellen und aus verschiedenen Tiefen des Schlammlagers genommen (vgl. Kapitel 5.1, S. 85ff.) im Abstand von 2 Monaten.

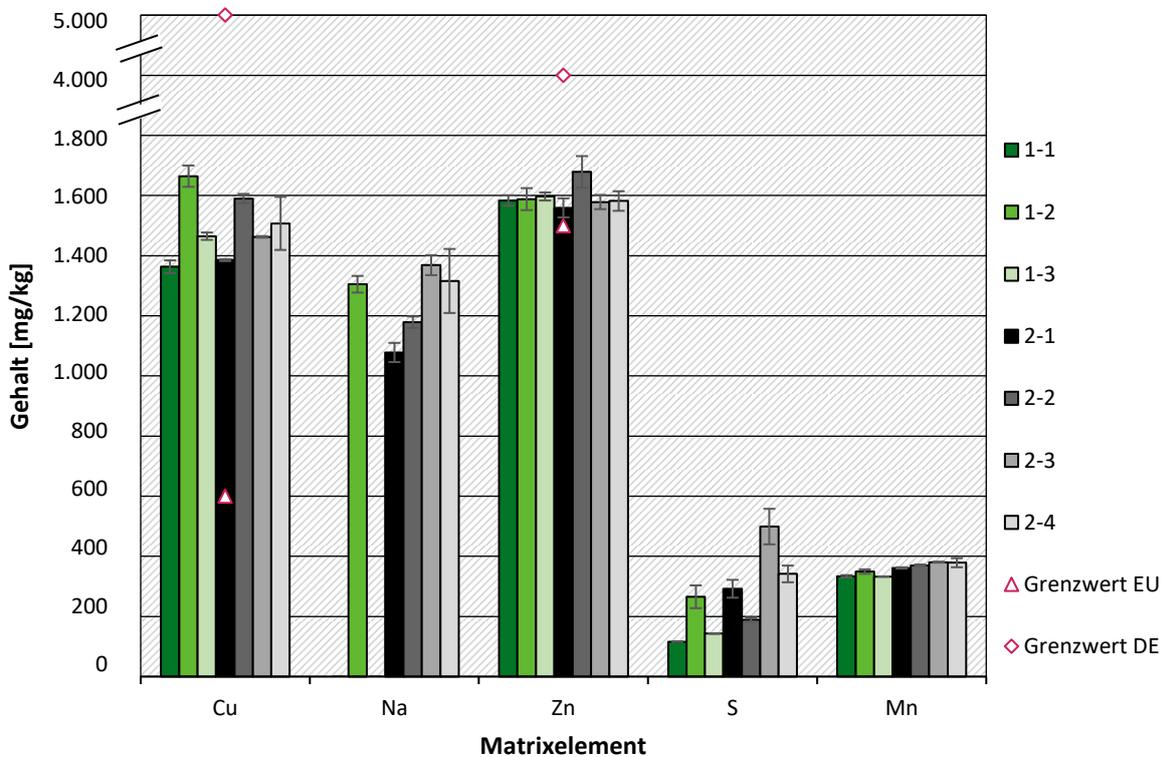
Ein Blick auf die Zusammensetzung des Klärschlamm zeigt keine deutliche Unterscheidung der Proben nach Datum oder Lagertiefe, die Schwankungen der Elemente scheinen in den Teilproben ähnlich hoch zu sein wie zwischen den verschiedenen Tagen.

Im Vergleich zu den im Jahresverlauf beprobten Anlagen liegen die Phosphorgehalte wie bereits erwähnt deutlich höher (vgl. Abbildung 51). Calcium liegt mit rund 35 g/kg im typischen Bereich für Anlagen ohne Kammerfilterpresse.

Eisen und Aluminium liegen mit rund 50 bzw. 10 g/kg TM in einem auch an den anderen Anlagen betrachteten üblichen Bereich. Während Magnesium eher niedrig zu bewerten ist, übersteigt Kalium mit Gehalten von rund 10 g/kg TM die in anderen Schlämmen gemessenen Gehalte deutlich.

Abbildung 52: Weitere Hauptelementgehalte in Proben der Abwasserbehandlungsanlage 2

Die Proben wurden nach den Probenahmetagen (1-2) nummeriert und nach Teilprobe (1-4)



Weitere, niedriger anteilige Matrixelemente (> 100 mg/kg) im Klärschlamm der Abwasserbehandlungsanlage 2 sind Kupfer, Natrium, Zink, Schwefel und Mangan. Für die Mikronährelemente Kupfer und Zink existieren Grenzwerte nach EU-Düngemittelverordnung (2019/1009/EU, 2019) und deutscher DüMV (2012), da die Elemente bei Überschreitung von Schwellenwerten negative Effekte auf die Pflanzen haben.

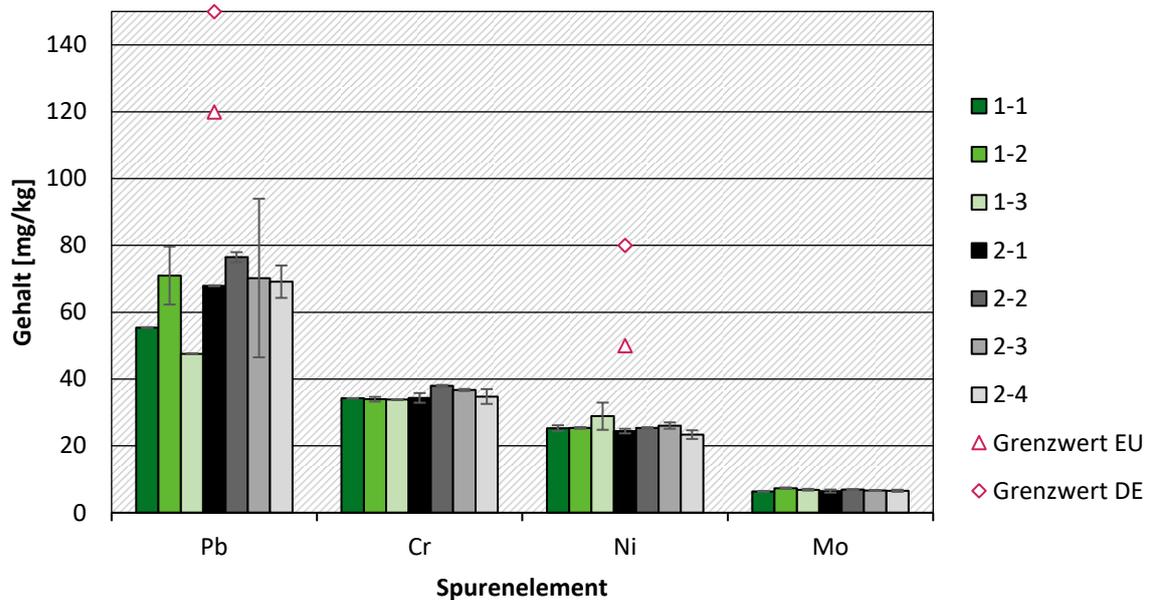
Der Klärschlamm der Anlage 2 überschreitet die strengeren EU-Grenzwerte für Kupfer deutlich und für Zink knapp, während die deutschen Grenzwerte in beiden Fällen eingehalten werden (vgl. Abbildung 52). Eine bodenbezogene Verwertung für diesen Klärschlamm ist somit zumindest nach EU-Düngemittelverordnung nicht möglich. Damit liegen beide Werte ebenfalls deutlich über den Messwerten der anderen monatlich beprobten Klärschlämme. Während der Schwefelgehalt im Vergleich zu den anderen Klärschlämmen niedrig ist, ist der Natriumgehalt hoch und wird lediglich von Anlage f in einigen Fällen überschritten (vgl. Anhang, Tabelle 43).

Die Mangengehalte sind vergleichbar mit den anderen Klärschlämmen. Bei den Spurenelementen liegen sowohl Blei- als auch Nickelgehalte deutlich unterhalb beider Grenzwerte (vgl. Abbildung 53).

Im Vergleich zu den restlichen Klärschlämmen sind die Bleigehalte als hoch einzustufen. Sie weisen zudem höhere Schwankungen auf als die anderen Elemente. Die Nickelwerte sind vergleichbar mit den anderen Klärschlämmen und auch Chrom und Molybdän sind nicht auffällig. Arsenwerte konnten im Klärschlamm der Abwasserbehandlungsanlage 2 wegen problematischer Standards (vgl. Kapitel 5.3.3, S. 102ff.) nicht bestimmt werden.

Abbildung 53: Spurenelementgehalte in Proben der Abwasserbehandlungsanlage 2

Die Proben wurden nach den Probenahmetagen (1-2) nummeriert und nach Teilprobe (1-4)



Insgesamt konnte keine deutliche Unterscheidung der Proben anhand des Probenahmezeitraums beobachtet werden. Eine Abreicherung von Schwermetallen oder anderen Elementen infolge von Auswaschungsprozessen durch die offene Lagerung des Klärschlammes ist somit innerhalb des Zeitraums von 2 Monaten anscheinend nicht aufgetreten.

Allerdings ist zu berücksichtigen, dass es sich um keine repräsentative Probenahme handelt, da diese angesichts des Aufwands innerhalb dieses Vorhabens nicht realisiert werden konnte. Eine Übersicht zu allen Messwerten nach Probe ist im Anhang (Tabelle 38, S. 205) zu finden.

5.5 Phosphorschwankungen in Klärschlamm: Schlussfolgerungen für die Umsetzung der AbfklärV

Abwasserbehandlungsanlagen, deren Klärschlamm weniger Phosphor als 20 g/kg TM enthält, sind von der ab 2029 greifenden Pflicht zur Phosphorrückgewinnung ausgenommen. In den aktuellen Vollzugshinweisen (LAGA, 2020) findet sich noch keine klare Anweisung zur Überprüfung von Klärschlämmen im angesprochenen Grenzbereich. Es war ein Ziel dieses Vorhabens, Empfehlungen für die Umsetzung der AbfklärV zu geben hinsichtlich einer geeigneten Probenahme-strategie zur Feststellung von Phosphorgehalten unterhalb dieses Grenzwerts.

Die monatlichen Beprobungen von Klärschlamm (mit nach Klärschlammberichten berichteten Phosphorgehalten zwischen 17 und 23 g/kg TM) von 9 Abwasserbehandlungsanlagen, die eine gute Auswahl verschiedener Entwässerungs-, Stabilisierungs- und Phosphoreliminationsverfahren darstellen, haben relative Phosphorschwankungen im Jahresverlauf von 4-13 % (als Variationskoeffizient) ergeben, im Mittel lagen diese bei rund 7 % (vgl. Kapitel 5.3.1, S. 90ff.).

4 der 9 Anlagen bewegen sich sowohl ober- als auch unterhalb der Rückgewinnungsgrenze. Bei einer Auswahl von 2 willkürlichen Messwerten würden von diesen 4 Anlagen 3 unter die Grenze fallen, vom Mittelwert eine und nach Median 2. Wenn man das 75. Perzentil betrachtet, liegt ebenfalls nur eine der 4 genannten Anlagen unter der Grenze (vgl. Abbildung 34, S. 90).

Die Schwankungen scheinen in erster Linie auch hinsichtlich saisonaler Effekte mit der Eisen- und Aluminiumdosierung als Reaktion auf schwankende Zulaufkonzentrationen zusammenzuhängen (vgl. Abbildung 37, S. 93). Aber auch Calciumdosierung vor der Entwässerung scheint einen Einfluss auszuüben.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich ableiten, dass eine ein- oder zweimalige Messung des Phosphorgehalts nicht ausreicht, um eine rechtssichere Unterschreitung der Rückgewinnungsgrenze im Klärschlamm festzustellen. Es wird empfohlen, dass Abwasserbehandlungsanlagen, die eine Ausnahme von der Rückgewinnungspflicht anstreben aufgrund niedriger Phosphorgehalte, ein Jahr lang Klärschlammmonatsproben untersuchen lassen. Stichpunktartige Wiederholungen wären anzuraten, auch wenn z. B. abwasserseitig Phosphor zurückgewonnen wird. Das Intervall von einem Monat ist auf Basis üblicher hydraulischer Aufenthaltszeiten (Schlammalter zuzüglich ggfs. Stabilisierungszeitraum) in der Abwasserbehandlung gewählt. So werden alle neuen Klärschlammströme erfasst. Der Zeitraum sollte nach Möglichkeit 12 aufeinander folgende Monate umfassen, um saisonale Effekte zu berücksichtigen.

Die Empfehlung aus den durchgeführten Untersuchungen im Rahmen dieses Vorhabens: Bei einer Unterschreitung der Grenze von 75 % der Messwerte könnte diese als rechtssicher gelten. Somit wären 3 von 12 Messwerten oberhalb der Rückgewinnungsgrenze von 20 g/kg TM zulässig.

6 Untersuchung zur Phosphorbestimmung in Klärschlamm – Abgleich der nach AbfKlärV gleichwertigen Verfahren

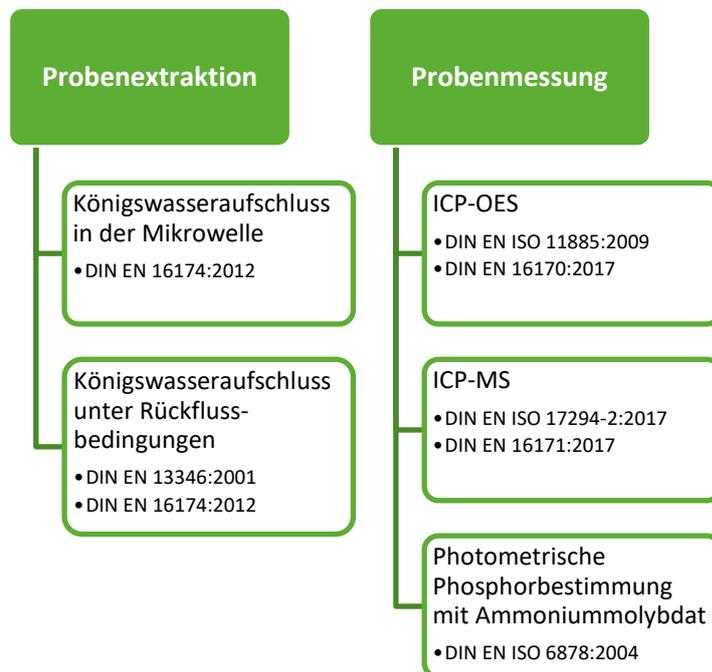
6.1 Motivation und Zielstellung des Analytikvergleichs

Nach novellierter AbfKlärV sind verschiedene Bestimmungsmethoden für Phosphor in Klärschlamm als gleichwertig eingestuft (vgl. Abbildung 54). Darunter sind 3 verschiedene Messmethoden nach 4 DIN-Standards: Es handelt sich um die DIN EN ISO 11885 zur P-Bestimmung mit ICP-OES, die DIN-Normen EN 16171 und EN ISO 17294-2 zur P-Bestimmung mit ICP-MS sowie die DIN EN ISO 6878 zur photometrischen P-Bestimmung mit Ammoniummolybdat. Nach Fachmodul Abfall ist zudem die DIN EN 16170 zur Phosphorbestimmung mit ICP-OES zugelassen. Als Aufschlussmethoden gemäß AbfKlärV sind Königswasseraufschlüsse in der Mikrowelle und unter Rückflussbedingungen nach DIN EN 16174 sowie der Königswasseraufschluss am Rückfluss nach DIN EN 13346, Teil A zulässig.

Innerhalb des Vorhabens soll die Gleichwertigkeit dieser Verfahren für die Matrix Klärschlamm überprüft werden. Eine Gleichwertigkeit der Verfahren ist aus mehreren Gründen wichtig. So wird über die Phosphorbestimmungen die Rückgewinnungsrate berechnet bzw. zunächst einmal der originäre Phosphorgehalt im Klärschlamm festgestellt. Auf dieser Basis fallen dann ggfs. Abwasserbehandlungsanlagen aus der Rückgewinnungspflicht heraus, wenn der Phosphorgehalt bei unter 20 g/kg TM liegt.

Abbildung 54: Zulässige Verfahren zur Phosphorbestimmung in Klärschlamm

Gleichwertig nach AbfKlärV 2017 und Fachmodul Abfall



In Kapitel 5 wurde bereits untersucht, welchen Schwankungen der Phosphorgehalt im Jahresverlauf unterworfen ist und mit welcher Häufigkeit daraus folgend eine Untersuchung durchgeführt werden sollte, um diese Unterschreitung rechtssicher festzustellen. Die Frage, ob alle Bestimmungsverfahren gleichwertige Ergebnisse liefern, ist demnach ein weiterer wichtiger Punkt zur Umsetzung der AbfKlärV und der Rückgewinnungspflicht.

In den jährlich stattfindenden Ringversuchen zur Elementbestimmung in Klärschlamm sind die Methoden zwar zugelassen, finden aber sehr unterschiedlich oft Anwendung. In den Verfahrenskenndaten der genannten Normen existieren keine Kenndaten für die Phosphorbestimmung in Klärschlammatrix, für die ICP-MS-Normen existieren gar keine Kenndaten zur Phosphorbestimmung.

Tabelle 10: Kürzel zur Bezeichnung der untersuchten Verfahrensklassen (Zusammenfassung) und Verfahrenskombinationen (detailliert)

Nach DIN-Standard und Wellenlänge; zur Untersuchung an 15 Klärschlämmen

Kürzel Verfahrensklasse	Kürzel Verfahrenskombination	Messmethode	Aufschlussmethode
A	A1: DIN EN ISO 11885:2009 A2: DIN EN 16170:2017	ICP-OES	Mikrowelle: DIN EN 16174:2012
B	B1: DIN EN ISO 11885:2009 B2: DIN EN 16170:2017	ICP-OES	Rückfluss: DIN EN 13346:2001
B*	B*1: DIN EN ISO 11885:2009 B*2: DIN EN 16170:2017	ICP-OES	Rückfluss mit extra HNO ₃ Zugabe: DIN EN 16174:2012
C	C1: DIN EN ISO 17294-2:2017 C2: DIN EN 16171:2017	ICP-MS	Mikrowelle: DIN EN 16174:2012
D	D1: DIN EN ISO 17294-2:2017 D2: DIN EN 16171:2017	ICP-MS	Rückfluss: DIN EN 13346:2001
D*	D*1: DIN EN ISO 17294-2:2017 D*2: DIN EN 16171:2017	ICP-MS	Rückfluss mit extra HNO ₃ Zugabe: DIN EN 16174:2012
E	E1: DIN EN ISO 6878:2004, 880 nm E2: DIN EN ISO 6878:2004, 700 nm	Photometrie	Mikrowelle: DIN EN 16174:2012
F	F1: DIN EN ISO 6878:2004, 880 nm F2: DIN EN ISO 6878:2004, 700 nm	Photometrie	Rückfluss: DIN EN 13346:2001
F*	F*1: DIN EN ISO 6878:2004, 880 nm F*2: DIN EN ISO 6878:2004, 700 nm	Photometrie	Rückfluss mit extra HNO ₃ Zugabe: DIN EN 16174:2012

Die photometrische Phosphorbestimmung mit Ammoniummolybdat wurde ursprünglich für Wasserproben mit niedrigen Phosphorkonzentrationen << 1 mg/l entwickelt (Woods and Mellon, 1941).

Die Kalibrierungslinearität ist abhängig von der Kaliumtartratkonzentration (Malý, 1985) und auf maximal 0,8 mg P/l begrenzt (Malá and Lagová, 2014; Silva et al., 2009). Im Hinblick auf die Wasserüberwachung bietet die photometrische Phosphorbestimmung mit Ammoniummolybdat Möglichkeiten für die grüne analytische Chemie (GAC), da die Geräte tragbar sind, der Chemikalienverbrauch gering ist und es sich um eine hochempfindliche und robuste Methode für Wasserproben handelt (Silva et al., 2009).

Klärschlamm ist jedoch eine gänzlich andere Probenmatrix, insbesondere im Hinblick auf hohe Elementkonzentrationen. Eine Aufschlusslösung von Klärschlamm mit geringem Phosphorgehalt (z. B. 15 g/kg TM) enthält noch 150 mg P/l (Mikrowellenaufschluss: 500 mg Einwaage auf 50 ml) oder 450 mg P/l (Rückflussaufschluss: 3.000 mg auf 100 ml). Malý (1985) empfahl die Methode auch für die Klärschlammanalyse und testete verschiedene Extraktionsmöglichkeiten für die Messung, allerdings keine Königswasserextraktion. Die Klärschlamm Lösungen lagen stark verdünnt vor auf Phosphorkonzentrationen von weniger als 0,1 mg/l.

Zur Untersuchung der Gleichwertigkeit der Verfahren wurden an der BAM 15 Klärschlämme mit sehr unterschiedlicher Zusammensetzung (verschiedene Arten der Stabilisierung, Entwässerung etc.) mit allen zulässigen Verfahrenskombinationen untersucht (Tabelle 10).

Für die ICP-OES und ICP-MS-Messverfahren gibt es vor diesem Hintergrund 2 zulässige Normen, die sich jedoch angesichts der Durchführung kaum unterscheiden. Bei der photometrischen Phosphorbestimmung ist die Messung auf den Wellenlängen 700 und 880 nm zulässig und wurde hier separat betrachtet, wobei die Messung bei 880 nm gängiger ist. Beim Aufschluss unter Rückflussbedingungen sind 2 Normen zulässig, wobei die jüngere Norm eine weitere Addition von Salpetersäure vorsieht für die Oxidation von mehr als 500 mg organischem Kohlenstoff. Es ergeben sich somit 9 zusammengefasste VK aus 18 Verfahrenskombinationen.

Mit einem Klärschlamm wurde zudem ein Ringversuch durchgeführt, an dem 28 Labore mit verschiedenen Verfahrenskombinationen (67 Mittelwerte nach Labor und Verfahren) teilnahmen. Die Auswertung im Ringversuch erfolgte nur nach VK und nicht nach Verfahrenskombination. Zudem wurde im Ringversuch auf den erweiterten Rückfluss verzichtet, sodass im Ringversuch die VK B*, D* und F* nicht betrachtet wurden.

6.2 Untersuchungen an 15 Klärschlämme

Zur Untersuchung der Gleichwertigkeit wurden an der BAM 15 Klärschlämme als Mikrowellen- und Rückflussaufschlüsse jeweils in Fünffachbestimmung mit den 4 zulässigen Messverfahren untersucht.

6.2.1 Probenauswahl

Für die Untersuchung wurden 15 Klärschlämme aus 11 Abwasserbehandlungsanlagen ausgewählt. Damit die Heterogenität von Klärschlamm im Versuch möglichst gut abgebildet wird, wurden Klärschlämme möglichst unterschiedlicher Herkunft ausgewählt. Die stärksten Unterschiede hinsichtlich der Probenmatrix lagen beim Calcium- und Kohlenstoffgehalt vor. Hier können 2 größere Gruppen Klärschlämme unterschieden werden analog zu den Klärschlämme aus der Betrachtung der Phosphorschwankungen in Klärschlamm (vgl. Abbildung 33, S. 89). Einerseits sind hier die calciumreichen Klärschlämme aus Anlagen mit Kammerfilterpresse zu nennen mit hohen Calciumgehalten von 15-25 % an der Trockenmassematrix und entsprechend niedrigen Kohlenstoffgehalten bis 15 %. Andererseits gibt es Klärschlämme mit mangelnder oder fehlender Stabilisierung, welche hohe Kohlenstoffgehalte aufweisen von rund 40 %. Eine detaillierte Charakterisierung aller 15 Klärschlämme ist im Anhang, Tabelle 48 (S. 215) zu finden und auch eine Übersicht zur Herkunft der Klärschlämme (Tabelle 47).

Tabelle 11: Spanne ausgewählter Parameter in den 15 untersuchten Klärschlämmen

Matrixelemente (Phosphor, Kohlenstoff, Calcium, Eisen und Aluminium) Glühverlust (GV) und Ausbaugröße

	P	GV	C	Ca	Fe	Al	Ausbaugröße
Minimum	1,5 %	24 %	15 %	< 1 %	1 %	< 1 %	14.700 EW
Maximum	3,7 %	80 %	40 %	25 %	5 %	6 %	> 500.000 EW

Neben der aeroben und anaeroben Stabilisierung sowie Klärschlämmen ohne Stabilisierung gibt es einen weiteren Klärschlamm aus einer Klärschlammvererdung. Neben unterschiedlichen Ausbaugrößen unterscheidet sich auch die Phosphorelimination auf der Abwasserbehandlungsanlage.

Hier gibt es Klärschlämme mit einer chemischen Fällung und mit einer biologischen Phosphorelimination. Durch diese breite Auswahl an Klärschlämmen sollte die Vielfalt der Abwasser- und Klärschlammbehandlungsmöglichkeiten widerspiegelt werden.

6.2.2 Probenvorbereitung und Messungen

Die Klärschlämme lagen aus den vorigen Untersuchungen (Kapitel 5.3, S. 89) bereits gefriergetrocknet und gemahlen vor. Es existierten zudem Messwerte aus früheren Untersuchungen (u. a. Jahresverlaufsmessungen vgl. Kapitel 5) für alle Klärschlämme. Diese Messungen waren nach Mikrowellenaufschluss an der ICP-OES durchgeführt worden, also nach VK A.

Alle 15 Klärschlämme wurden mit den nach AbfklärV und Fachmodul Abfall gleichwertigen Normen und den darauf basierenden möglichen Verfahrenskombinationen mit 5 unabhängigen Einwaagen pro Aufschluss untersucht (vgl. Abbildung 55). Für 11 Klärschlämme wurde der Rückflussaufschluss sowohl klassisch (DIN EN 13346:2001) als auch mit erweiterter Säurezugabe zur vollständigen Oxidierung der Organik durchgeführt (Erläuterungen weiter unten) nach DIN EN 16174:2012.

Die Königswasserextraktion in der **Mikrowelle** nach DIN EN 16174 wurde analog zu den vorigen Untersuchungen der P-Schwankungen im Klärschlamm über das Jahr durchgeführt (500 mg Einwaage mit 8 ml Königswasser 10 min. bei 175 °C, vgl. Kapitel 5.2, S. 87ff.).

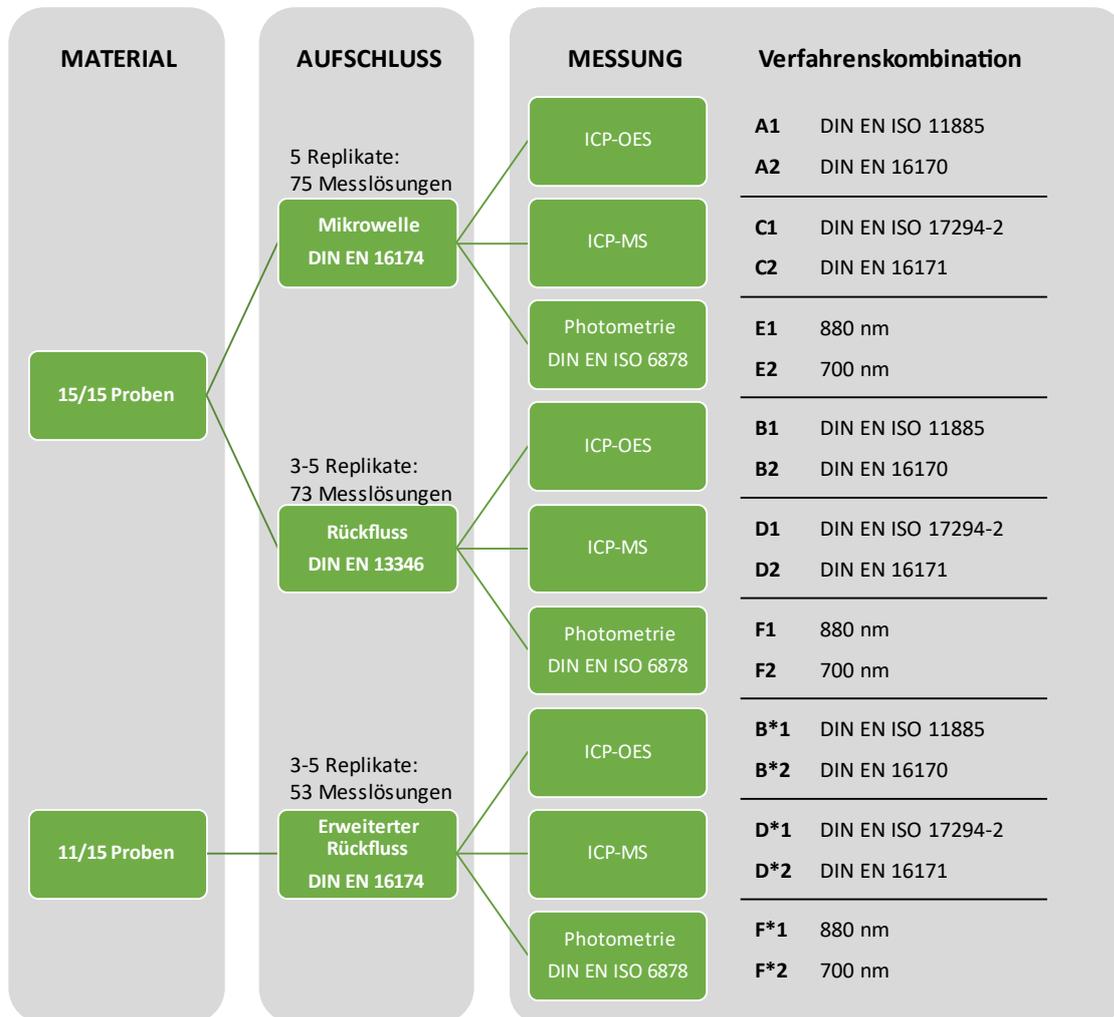
Die Königswasserextraktion am **Rückfluss** nach DIN EN 13346 wurde mit einer Einwaage von 3.000 mg und 21 ml Königswasser durchgeführt. Unter Zugabe gläserner Siedeperlen (Vermeidung eines Siedeverzugs mit Verpuffungen) wurden die Reaktionsgefäße anschließend in ein Siedebad gestellt und die Rückflusskühler angeschlossen. Die Proben wurden nun bis zum Einstellen der Rückflussbedingungen erhitzt (etwa 160 °C) und 2 Stunden am Rückfluss gekocht. Zur Abkühlung wurden die Proben etwa anderthalb Stunden im Siedebad belassen und anschließend über Faltenfilter (15 µm) filtriert.

Calciumreiche Klärschlämme (> 100 g/kg; Klärschlämme Nummern 4, 5, 6, 7, 12) mussten aufgrund starker Schaumentwicklung vor dem Aufschluss mehrere Stunden abreagieren und wurden über Nacht stehen gelassen. Denn auch nach einer Wartezeit von 2 Stunden kam es bei Erhitzung der Proben noch zum Übersäumen.

Bei anderen Klärschlämmen reichte in der Regel eine Wartezeit von einer Stunde. Nach jedem Aufschluss wurden die Reaktionsgefäße mit Ethanol gereinigt und anschließend mit Königswasser unter Rückflussbedingungen für 2 Stunden ausgekocht.

Abbildung 55: Untersuchung der Gleichwertigkeit von Phosphorbestimmungsverfahren an 15 Klärschlämmen

Schematische Darstellung der Durchführung hinsichtlich Aufschluss- und Messmethoden



Für den **erweiterten Rückflussaufschluss** nach DIN EN 16174 wurden 11 von 15 Klärschlämmen ausgewählt, die einen Kohlenstoffgehalt von mehr als 20 % aufwiesen. Nach DIN EN 16174 ist die Königswassermenge (21 ml auf 3.000 mg Probe) ausreichend, um 500 mg organischen Kohlenstoff aufzuschließen, das entspricht einem Anteil von etwa 17 %. Eine Bestimmung der organischen Kohlenstoffgehalte war erst zu einem späteren Zeitpunkt möglich, da es kein Gerät an der BAM gab und somit das Umweltbundesamt diese Messungen durchführte. Da die Klärschlämme mit einer Restfeuchte von 3-7 % aufgeschlossen wurden und auch ein gewisser Anteil anorganischen Kohlenstoffs in den Klärschlämmen angenommen wurde, wurde die Grenze bei 20 % Gesamtkohlenstoffgehalt gesetzt, das entspricht 600 mg Kohlenstoff auf 3.000 mg Einwaage. Pro 100 mg Kohlenstoff oberhalb der 500 mg wurde 1 ml zusätzliche Salpetersäure zugegeben, je nach Klärschlamm lag dies bei 1,2-7,2 ml (vgl. Anhang, Tabelle 48, S. 215).

An der ICP-OES wurde mit fünfstufiger täglicher Kalibrierung (30-600 mg P/l) gemessen. Die Messung war für die Mikrowellenaufschlüsse unverdünnt möglich.

Die Rückflussaufschlüsse wurden 1:5 verdünnt. Die Verdünnungen wurden mit einem Säuremix analog zur Säurematrix der Mikrowellenaufschlüsse angesetzt. Es wurde eine Messung von 3 Runs pro Messlösung durchgeführt.

Zur Überprüfung der Messungen wurden Königswasserextrakte von 2 Referenz-Klärschlämmen mitgemessen. Ein Kontrollstandard wurde alle 10 (DIN EN ISO 11885) bis 25 Proben (DIN EN 16170) gemessen. Zur Überprüfung auf Matrixeffekte wurden 2 Methoden angewandt nach DIN EN 16170. Einerseits wurde aus jedem Klärschlamm (n=15) und von jedem Aufschluss (n=3) eine Bestimmung um den Faktor 5 höher verdünnt (Mikrowelle 1:5, Rückfluss/erweiterter Rückfluss 1:25) gemessen und die Wiederfindungsrate kontrolliert. Des Weiteren wurde aus jedem Klärschlamm (n=15) und von jedem Aufschluss (n=3) eine Bestimmung dotiert, also eine definierte Menge Phosphorstandard (100 µl mit 10.000 mg P/l) hinzugegeben und die Wiederfindungsrate kontrolliert.

An der ICP-MS wurde mit fünfstufiger täglicher Kalibrierung (20-1.000 µg P/l) gemessen. Alle Aufschlüsse wurden manuell 1:100 vorverdünnt und dann über ein prepFAST-Ventil automatisiert um einen weiteren Faktor 10 (Mikrowelle) bzw. 20 (Rückfluss) verdünnt. Die Rückflussaufschlüsse wurden somit in einer Verdünnung von 1:2.000 gemessen, die Mikrowellenaufschlüsse mit einer Verdünnung von 1:1.000. Die Verdünnungen wurden mit einem niedriger konzentrierten Säuremix (50,0 ml HCl und 23,5 ml HNO₃ auf einen Liter) hergestellt, um die Salzfracht zu reduzieren und da insbesondere Stickstoff für die Phosphorbestimmung an der MS störend wirken kann. Auch an der ICP-MS wurden 3 Runs pro Messlösung durchgeführt und Königswasserextrakte von 2 Referenz-Klärschlämmen mitgemessen (vgl. Anhang Tabelle 36, S. 203). Ein Kontrollstandard wurde alle 10 (DIN EN ISO 17294-2) bis 25 Proben (DIN EN 16171) gemessen. An der ICP-MS wurde mit einem internen Standard (100 µg/l Ruthenium, Rhenium und Indium) gearbeitet, der vollautomatisch über ein Ventil zugemischt wurde. Auch an der ICP-MS wurden Matrixeffekte überprüft anhand zweier Methoden nach DIN EN 16171 (analog zu 16170). Die höhere Verdünnung um den Faktor 5 lag somit bei 5.000 (Mikrowelle) bis 10.000 (Rückfluss) und wurde über das prepFAST-Ventil eingestellt (alle Proben lagen bereits manuell verdünnt vor mit dem Faktor 100). Für die Dotierung wurden 10-50 µl (1.000 mg/l) zugegeben je nach Aufschluss und P-Konzentration. Wegen der geringen Volumina wurde eine Vorverdünnung des Standards angesetzt von 1:10, sodass für die Dotierung je 100 µl Probe und verdünnter Standard auf 10 ml Säuremix gegeben wurden vor der automatisierten Verdünnung.

Für die photometrischen Messungen nach DIN EN ISO 6878 wurde nach Teil 4 verfahren, die Königswasserextrakte wurden somit direkt auf Orthophosphat untersucht und es wurde kein weiterer Norm-interner Aufschluss durchgeführt. Es wurde zweimalig zehnstufig kalibriert (80-800 µg P/l). Die Aufschlüsse wurden zunächst um den Faktor 1.000 (Mikrowelle) bzw. 2.000 (Rückfluss) manuell verdünnt. Durch die hohe Verdünnung waren die Lösungen klar und im zulässigen pH-Bereich (3-10), es musste also keine weitere Vorbehandlung der Lösungen nach DIN erfolgen. Dann wurden die Reagenzien zugegeben und nach Einstellung der Farbreaktion im zulässigen Zeitfenster 10-30 min. nach der Zugabe bei 700 und 880 nm gemessen. Wegen anfänglicher Schwierigkeiten (ungewöhnlich starke manuelle Verdünnung, Gefäßaufwand, zeitliche Beschränkungen für die Messung, Reagenzienhandhabung etc.) mussten einige photometrischen Messungen öfter wiederholt werden.

Für alle Messungen (ICP-OES, ICP-MS, Photometrie) wurden jeweils 8-9 Messtage benötigt. Mit 12 Stellplätzen konnten in Mikrowelle und Siedebad nur wenige Proben (Fünffachbestimmung) pro Durchlauf aufgeschlossen werden. Wegen der geringen Extraktionsdauer in der Mikrowelle war dennoch ein Aufschluss aller Proben an 6 Tagen möglich. Wegen der langen Reinigungs- und Extraktionszeiten sowie erweiterter Wiederholungen mit mehr Säurezugabe nahmen die Rückflussaufschlüsse die meiste Zeit ein mit 24 Tagen.

6.2.3 Qualitative Auswertung der Ergebnisse

Unabhängig von den Unterschieden der Messwerte nach Methode sind die nachfolgend beschriebenen qualitativen Unterschiede der Verfahren sowohl für die Mess- als auch für die Aufschlussmethoden festzuhalten. Dazu gehören etwa unterschiedlich vorhandene Ausweichmöglichkeiten bei der Messung (je nach Methode Wellenlänge oder Massenzahl), Komplexität der Messung (Verdünnungsfaktoren, Chemikalienverbrauch etc.), Störungen durch Interferenzen mit anderen Elementen und weiteres.

6.2.3.1 Besonderheiten nach Messmethode

Die **ICP-OES** bietet für den Parameter Phosphor verschiedene gut geeignete Emissionslinien mit unterschiedlicher Sensitivität. Innerhalb der Untersuchungen an den 15 Klärschlämmen wurde bei 213,6 nm, 177,5 nm und 178,3 nm gemessen. Meistens wurden die Ergebnisse der Linie 213,6 nm für die Auswertung berücksichtigt, die auch im Ringversuch in 70 % der Fälle genutzt wurde (vgl. Anhang, Tabelle 56, S. 224) Die ICP-OES ist für die Phosphorbestimmung in Klärschlamm weit verbreitet und wurde im Ringversuch von allen teilnehmenden Laboren genutzt.

Die **photometrische Phosphor-Bestimmung** mit Ammoniummolybdat bietet die Extinktionsmessung bei 700 nm und 880 nm an, wobei letztere weiterverbreitet ist. Im Ringversuch haben alle Labore auf dieser Linie (880 nm) gemessen (vgl. Tabelle 56). Laut Norm ist die Messung bei 700 nm zulässig, wenn ein Empfindlichkeitsverlust akzeptiert werden kann. Dies ist für die Matrix Klärschlamm möglich, da hier Konzentrationen in den Königswasserextrakten von über 200 mg P/l vorliegen. Der Arbeitsbereich der DIN EN ISO 6878 umfasst jedoch maximal 0,8 mg/l. Die Messung bei 700 nm liefert in allen Fällen höhere Ergebnisse als die Messung bei 880 nm. Im Mittel ist der Unterschied mit + 5 % gering, in einzelnen Fällen jedoch deutlich höher mit maximal + 14 %.

Die DIN EN ISO 6878 „legt Verfahren zur Bestimmung verschiedener Arten von Phosphorverbindungen, die in Grund-, Oberflächen- und Abwässern in verschiedenen Konzentrationen in gelöster und ungelöster Form vorliegen können, fest“. Sie ist somit eine Norm aus den Bereichen „Wasserbeschaffenheit“ und „Wasseranalytik“ und nicht originär zur Messung von Klärschlammproben oder Königswasserextrakten entwickelt. Innerhalb der Norm gibt es verschiedene Aufschlüsse abhängig von jeweiligen Phosphorsummenparametern, darunter ist jedoch keine Königswasserextraktion. Nach AbfKlärV ist jedoch zur Probenvorbereitung für die Phosphormessung lediglich die Königswasserextraktion zulässig (nach DIN EN 16174 oder DIN EN 13346, Teil A). Die korrekte Vorgehensweise nach Verordnung ist also eine Messung der Königswasserextrakte nach Kapitel 4 der Norm (Bestimmung von Orthophosphat), obwohl dieser Aufschluss in der Norm nicht vorgesehen ist. Die photometrische Bestimmung mit Ammoniummolybdat bietet zudem keine Möglichkeit, andere Parameter neben Phosphor zu bestimmen, wie es mit der ICP-MS und ICP-OES möglich ist. Für die Messung ist eine entsprechend hohe Verdünnung vom Faktor 1.000 und mehr nötig, da der Arbeitsbereich der Norm bei maximal 0,8 mg/l liegt.

Ähnliche Verdünnungen müssen auch an der **ICP-MS** erfolgen, allerdings bieten viele Geräte hier eine automatische Verdünnung über prepFAST-Ventile. Die Kalibrierung an der ICP-MS ist von beiden Seiten eingeschränkt. Im oberen Kalibrierbereich von 1,0 mg/l wird eine erhöhte Zählrate von annähernd 10.000 Counts per second erreicht, die zur Schonung des Geräts und der Messsicherheit nicht kontinuierlich überschritten werden sollte. Im unteren Bereich von 0,02-0,2 mg/l ist die interne Varianz erhöht.

Jede Messlösung wird in 3 Runs angesaugt und separat gemessen. Während die relative Standardabweichung dieser Mehrfachmessung innerhalb derselben Messlösung für die ICP-OES in der Regel bei < 1 % liegt, werden am unteren Ende der ICP-MS-Kalibrierung für den Phosphor Werte von > 10 % erreicht. Es gibt Hinweise darauf, dass der niedrigste Punkt dieser ICP-MS-Kalibrierung für Phosphor (20 µg/l) bereits die Nachweisgrenze berührt, die für die verbreiteten Quadrupol-Massenspektrometer in früheren Studien im zweistelligen µg-Bereich lag (Becker et al., 2003; Esslemont et al., 2000). Die ICP-MS bietet zudem keine Ausweichmassenzahl analog zu verschiedenen Wellenlängen bei ICP-OES und Photometrie, da Phosphor keine natürlich vorkommenden Isotope bildet.

6.2.3.2 Besonderheiten nach Aufschluss

Probleme am Rückfluss traten vor allem durch die große Probenmenge von 3.000 mg auf. Eine homogene Durchfeuchtung und Mischung mit der Säure waren durch das starke Schäumen schwer möglich. In vielen Fällen musste mit einem Glasrührstab manuell nachgearbeitet werden. Weitere Probleme traten auf, wenn Probenmaterial durch starkes Hochschäumen bei der Säurezugabe nach oben geschleudert wurde und somit während der Wartezeit unzureichend abreagierte. Auch ein Verbleib von Probenmaterial an der oberen Gefäßwand durch unzureichende Trocknung der Gefäße hatte diesen Effekt.

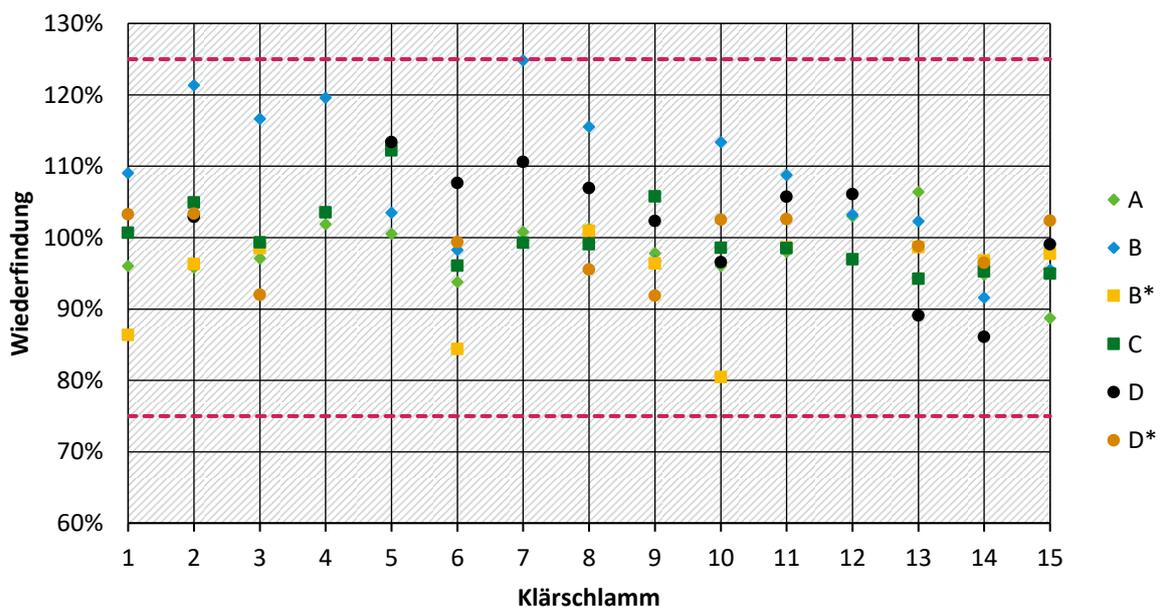
In einzelnen Fällen kam es deshalb zum Überschäumen am Rückfluss. Der Aufschluss in der Mikrowelle bietet den Vorteil einer geringen Extraktionsdauer und wegen der geringeren Einwaage von 500 mg eine ausreichende Befeuchtung und Durchmischung vor dem Aufschluss.

6.2.3.3 Prüfung auf Matrixeffekte

Die Prüfung auf Matrixeffekte an der ICP-OES und ICP-MS (vgl. Kapitel 6.2.2, S. 113ff.) lieferte in den meisten Fällen Ergebnisse im tolerablen Bereich und zeigte somit keine Hinweise auf systematische Störungen der Phosphormessungen an beiden Geräten.

Abbildung 56: Wiederfindungsraten der Probendotierung nach Verfahrensklasse

Der Toleranzbereich liegt zwischen den rot gestrichelten Linien. Alle Werte sowie Dotierungsfaktoren und Standardzugabe sind im Anhang, Tabelle 49 (S. 216) zu finden. Erklärung der Verfahrensklasse in Tabelle 10



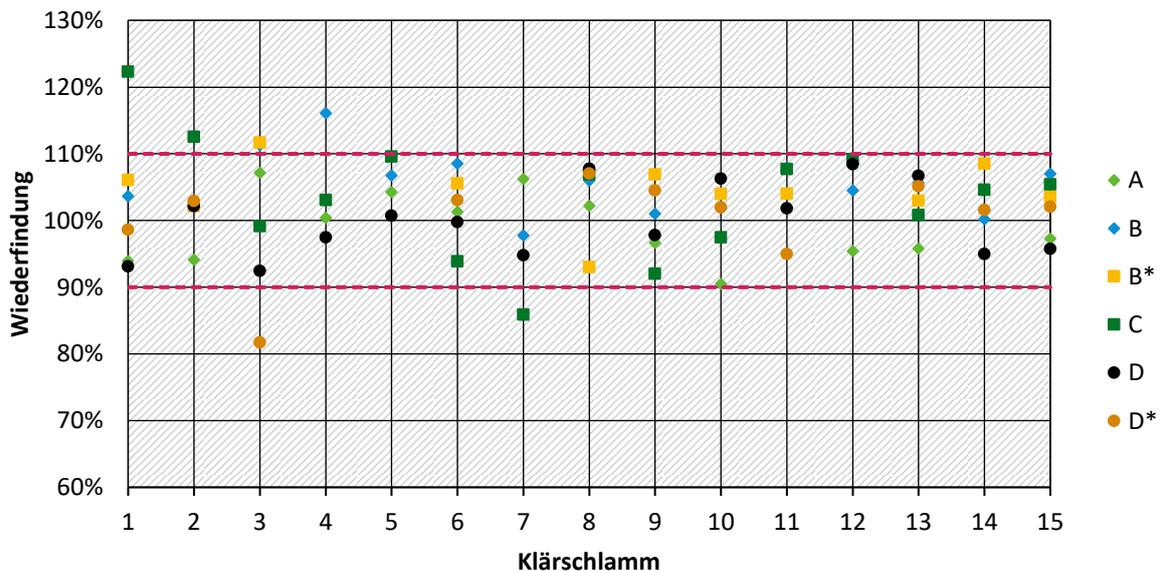
Es wurde von jeder der 15 Klärschlämme je ein Replikat aus Mikrowellen-, Rückfluss- und erweitertem Rückflussaufschluss an der ICP-OES und an der ICP-MS dotiert und verdünnt. Bei der Dotierung ist nach DIN EN 16170/16171 ein höherer Toleranzbereich gegeben von 75-125 % Wiederfindung. Dieser Bereich wird von allen Proben an ICP-OES und ICP-MS eingehalten (vgl. Abbildung 56). Es wurde mit Dotierungsfaktoren zwischen 0,5 und 1,1 gearbeitet (zulässiger Bereich reicht von 0,4-2,0).

Allerdings liefern insbesondere Rückflussaufschlüsse an der ICP-OES hohe Raten > 110 % Wiederfindung in mehreren Fällen (Klärschlämme 2,3, 4, 7, 8, 10). Niedrige Raten < 90 % liefern in mehreren Fällen der erweiterte Rückflussaufschluss mit mehr Säurezugabe an der ICP-OES. Allgemein liegen insbesondere für die Klärschlämme 5,9, 11, 12, 14 und 15 die Wiederfindungsraten eng beieinander.

Für die Wiederfindung bei 1:5 höher verdünnten Proben ist dieser Toleranzbereich stärker eingeschränkt und umfasst nach Norm 90-110 % Wiederfindung (vgl. Abbildung 57). Dieser Bereich wird in 4 Fällen überschritten (Klärschlamm 1 und 2, Mikrowelle ICP-MS; Klärschlamm 3, erweiterter Rückfluss ICP-OES und Klärschlamm 4, Rückfluss ICP-OES) und in 2 Fällen unterschritten (Klärschlamm 3, erweiterter Rückfluss ICP-MS und Klärschlamm 7, Mikrowelle ICP-MS).

Abbildung 57: Wiederfindungsraten der Probenverdünnung nach Verfahrensklasse

Der Toleranzbereich liegt zwischen den rot gestrichelten Linien. Alle Werte sind im Anhang, Tabelle 49 (S. 216) zu finden. Erklärung der Verfahrensklasse in Tabelle 10



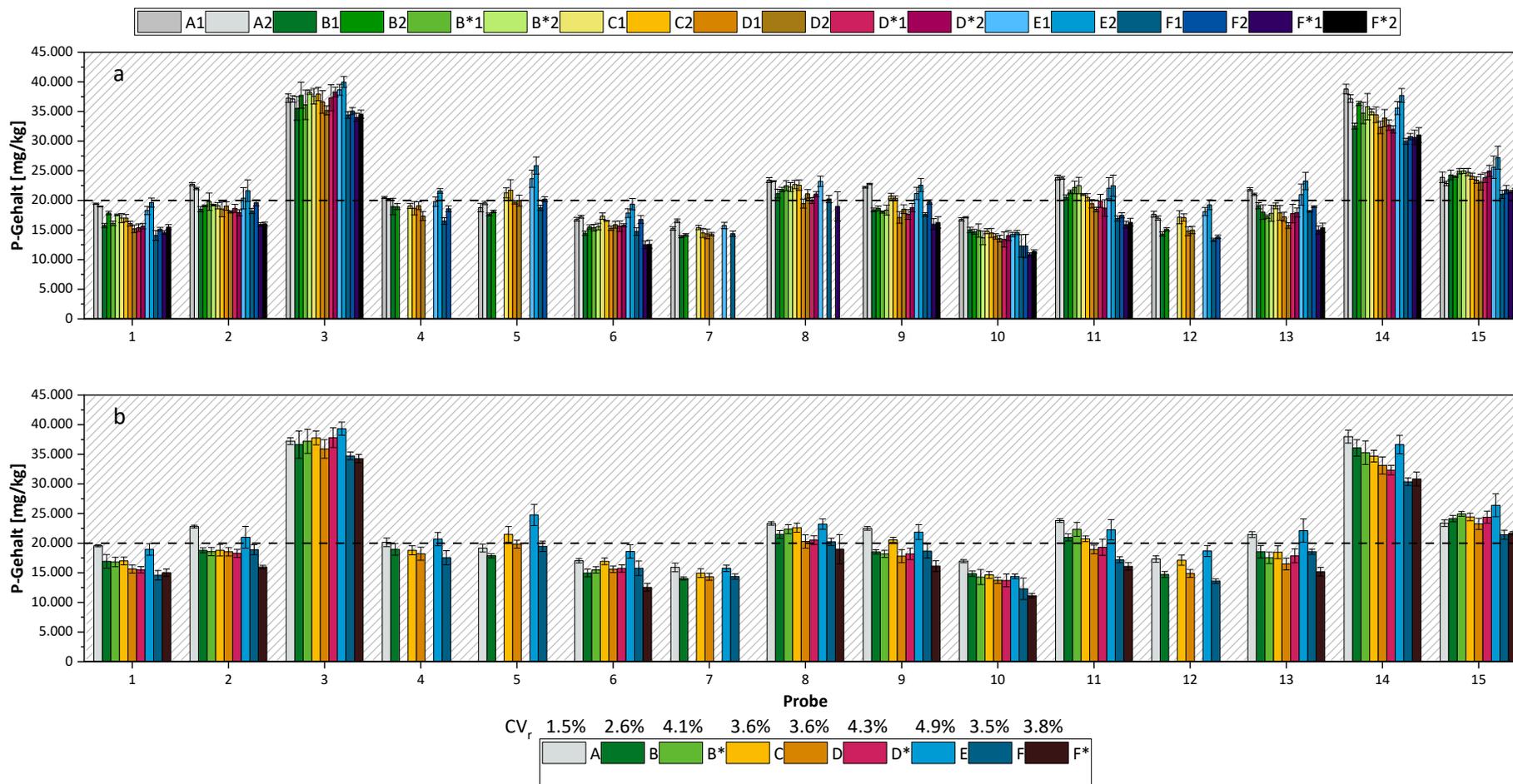
6.2.4 Quantitative Auswertung der Ergebnisse

Abbildung 58 zeigt alle gemessenen Phosphorgehalte nach Klärschlamm und Methodenkombinationen im Detail sowie zusammengefasst nach VK. Die Gesamtwerte sind auch im Zusatzmaterial (Anhang Tabelle 50) zu finden. Die Phosphorrückgewinnungsgrenze von 20 g/kg TM ist als gestrichelte Linie markiert. Es ist zu erkennen, dass bei vielen Klärschlämmen (1, 2, 4, 5, 8, 9, 11, 13) die Bestimmungsmethode den Unterschied für diese Grenze ausmacht.

In vielen Fällen scheint die ICP-OES-Bestimmung nach Mikrowellenaufschluss (VK A) die höchsten oder zweithöchsten Ergebnisse zu liefern.

Abbildung 58: Phosphorgehalte in 15 Klärschlämmen nach Verfahrenskombination und Verfahrensklasse

Die Rückgewinnungsgrenze ist als gestrichelte Linie eingezeichnet. Fehlerbalken markieren die Vergleichsstandardabweichung (CV_r) zwischen den Fünffachbestimmungen ($n=5$); die mittlere CV_r ($n=15$) ist außerdem zusammengefasst nach Verfahrensklasse über der Legende dargestellt



Diese VK zeichnet sich zudem durch eine geringe relative Standardabweichung von durchschnittlich 1,5 % aus. Alle anderen VK weisen höhere Standardabweichungen auf (Abbildung 58). Einerseits kann die ICP-MS-Präzision bei Spuren- oder sogar Matrixelementen wie Aluminium deutlich höher sein als die ICP-OES (Baralkiewicz et al., 2007). Allerdings wurden in früheren Studien bereits Schwierigkeiten bei der Phosphorbestimmung mittels ICP-MS festgestellt wie hohe Blindwertkonzentrationen (Yakimovich and Alekseev, 2018) oder Hintergrundinterferenzen mit Stickstoff (Becker et al., 2003); zudem scheint die Kalibrierung im unteren Bereich die Nachweisgrenze zu tangieren (Kapitel 6.2.3.1). Neben dem Phosphornachweis scheint auch die Probenvorbereitung die Ergebnisse des Phosphorgehalts zu beeinflussen. Der Mikrowellenaufschluss liefert eine höhere Ausbeute als der Rückflussaufschluss, was bereits von (Nieuwenhuize et al., 1991) für Cd, Cu, Pb, Mn, Fe und Zn berichtet wurde, allerdings nicht signifikant.

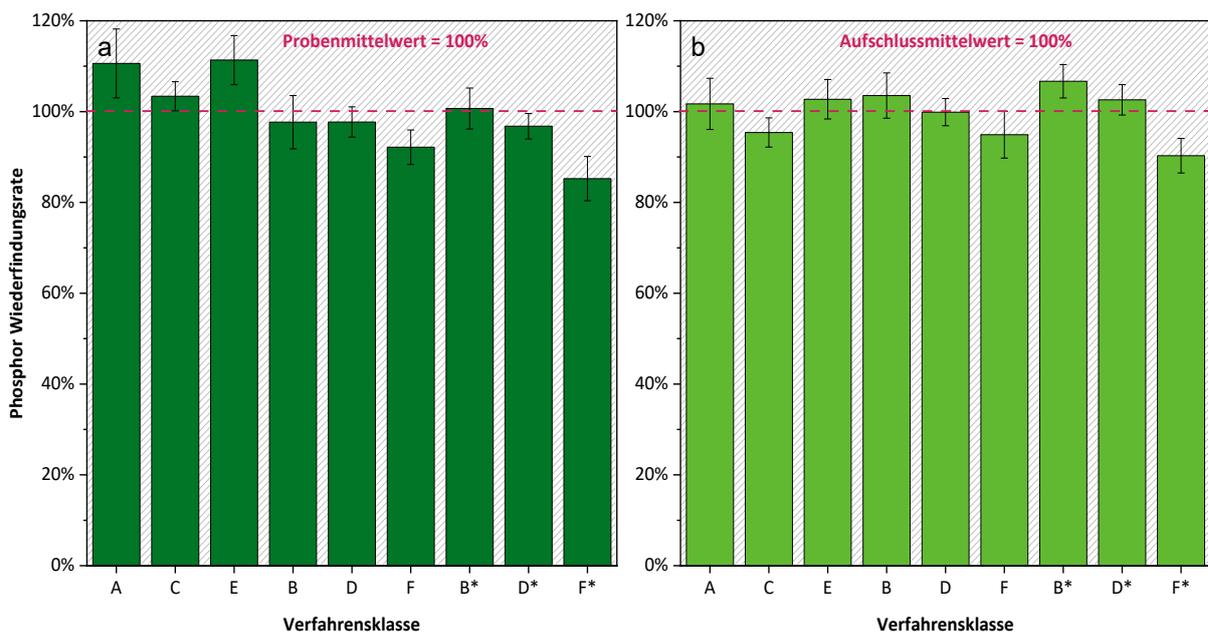
Im Vergleich zu anderen Formen des Aufschlusses (z. B. Heizblock) zeigt der Mikrowellenaufschluss trotz geringerer Einwaagen eine höhere Präzision für Phosphor und andere Elemente (Esslemont et al., 2000). Generell genießt die Mikrowellenextraktion heute im Bereich der Analyse von Klärschlamm, KSA oder recycelten Produkten eine hohe Akzeptanz und weite Verbreitung (Herzel et al., 2016; Krüger and Adam, 2014; 2017).

6.2.4.1 Normierung der Ergebnisse

Die 15 Klärschlämme weisen unterschiedliche Phosphorgehalte auf, sodass ein direkter Vergleich der absoluten Messwerte wenig übersichtlich ist. Die Ergebnisse können für eine bessere Vergleichbarkeit normiert werden. Für einen Vergleich aller Verfahrenskombinationen kann eine Normierung auf den Probenmittelwert erfolgen. Für eine Betrachtung der Messverfahren kann eine Normierung auf den Mittelwert nach Aufschlussverfahren erfolgen. So werden die Ergebnisse vergleichbar. Abbildung 59 stellt beide Normierungsformen einander gegenüber.

Abbildung 59: Mittlere Phosphor-Wiederfindungsraten von 15 Klärschlämmen der Verfahrensklassen nach Normierung

Normierung auf den Phosphor-Gesamtmittelwert nach Probe (a) und nach Aufschluss (b), da kein „wahrer“ Wert bekannt ist. Die Standardabweichung nach Verfahrensklasse (n=15) ist als Fehlerbalken dargestellt. Zur Erklärung der VK-Kürzel vgl. Tabelle 10



Zu sehen ist die mittlere Wiederfindungsrate pro VK von allen 15 Klärschlämmen normiert auf den Gesamtmittelwert nach Klärschlamm bzw. den Mittelwert nach Aufschluss.

Hier ist deutlicher sichtbar, dass in der Regel die ICP-OES höhere Ergebnisse liefert als die ICP-MS, welche wiederum höhere Ergebnisse liefert als die photometrische Bestimmung. Ausnahme ist der Mikrowellenaufschluss, wo ICP-OES und Photometrie annähernd gleichauf sind. Dabei ist jedoch der Unterschied bei der ICP-OES nach Klärschlamm und damit die Standardabweichung am größten, das heißt, die Ergebnisse liegen je nach Klärschlamm unterschiedlich stark über den Mittelwerten.

Tabelle 12: Wiederfindungsrate nach Verfahrensklasse und Klärschlamm nach Normierung auf Phosphor-Gesamtmittelwert nach Klärschlamm

Klärschlämme (KS) 1-15, Verfahrensklasse nach Aufschluss sortiert (Erklärung der Kürzel in Tabelle 10, S. 111)

KS	A	C	E	B	D	F	B*	D*	F*
1	117%	102%	113%	102%	101%	87%	101%	93%	90%
2	120%	99%	110%	97%	100%	95%	97%	96%	84%
3	101%	103%	107%	97%	101%	95%	101%	103%	93%
4	106%	99%	109%	99%	100%	89%			
5	94%	105%	121%	86%	93%	95%			
6	107%	107%	117%	91%	97%	97%	98%	99%	79%
7	107%	101%	106%	93%	96%	97%			
8	108%	105%	108%	98%	96%	96%	104%	95%	88%
9	117%	107%	114%	96%	93%	94%	95%	95%	84%
10	121%	105%	103%	107%	102%	92%	102%	98%	80%
11	118%	103%	110%	102%	101%	88%	111%	96%	80%
12	108%	107%	116%	89%	93%	88%			
13	116%	100%	120%	103%	95%	92%	95%	97%	82%
14	111%	102%	107%	105%	101%	94%	103%	95%	90%
15	107%	109%	109%	99%	96%	85%	101%	99%	88%
MW	111%	103%	111%	98%	98%	92%	101%	97%	85%
SD	8%	3%	5%	6%	3%	4%	5%	3%	5%

Des Weiteren liefert der Aufschluss über die Mikrowelle etwas höhere Ergebnisse als der Aufschluss unter Rückflussbedingungen. Die Normierung auf den Aufschlussmittelwert schließt diese Effekte aus und erlaubt einen klareren Blick auf die Messverfahren. Hier zeigt sich am deutlichsten der Unterschied nach Messverfahren beim erweiterten Rückflussaufschluss (B*, D* und F*), also dem Rückflussaufschluss mit erhöhter Salpetersäurezugabe proportional zum Kohlenstoffgehalt (vgl. Kapitel 6.2.2, S. 113).

Insgesamt liegen die Abweichungen jedoch bei weniger als $\pm 15 \%$, wenn die Standardabweichung nicht berücksichtigt wird, für die Normierung nach Aufschluss bei weniger als $\pm 10 \%$. Eine detailliertere Übersicht zur Wiederfindungsrate in allen Proben findet sich in Tabelle 12.

Der Mittelwert über alle 15 Klärschlämme stellt die Daten für die Probennormierte in Abbildung 59 und die Standardabweichung (*SD*) die Daten für die zugehörigen Fehlerbalken. Eine Übersicht zu den einzelnen Wiederfindungsraten nach Aufschlussnormierung ist analog in Tabelle 13 zu finden. Es ist ersichtlich, dass die Abweichung nach VK hier teilweise höher ausfällt als im Mittel. Die größte Spannweite weist Klärschlamm 10 auf mit $\pm 20 \%$ von dem erweiterten Rückfluss in Verbindung mit der Photometrie als Minimum, zur ICP-OES in Verbindung mit der Mikrowelle als Maximum. Auch die Klärschlämme 2, 6, 11 und 13 weisen eine Spannweite von annähernd $\pm 20 \%$ auf. Bei den Klärschlämmen 6 und 13 wird das Maximum durch die Photometrie in Verbindung mit der Mikrowelle gestellt.

Von diesen Klärschlämmen mit den maximalen Spannweiten zeichnen sich die Nummern 2, 10 und 11 durch besonders hohe Kohlenstoffgehalte aus und entsprechend hohe Säurezugaben (6,7 ml und mehr) für den erweiterten Rückflussschluss. Sie gehören zu den 4 Klärschlämmen mit den deutlich höchsten Kohlenstoffgehalten. Es ist denkbar, dass sich die Säurematrix hier störend auf die Photometrie auswirken könnte trotz hoher Verdünnungsfaktoren. Dieser Verdacht erhärtet sich teilweise durch einen Blick auf die Aufschlussnormierung (Tabelle 13): Für die Klärschlämme 10 und 11 sind hier nach erweitertem Rückfluss in der gleichen Messlösung mit den unterschiedlichen Messverfahren Ergebnisse mit Abweichungen von bis zu $\pm 16 \%$ gemessen worden (Klärschlamm 11). Der kohlenstoffreiche Klärschlamm 2 weist hingegen eine deutlich geringere Schwankung auf von weniger als $\pm 10 \%$.

Klärschlämme mit erhöhtem Kohlenstoffgehalt wurden mit erweiterter Säurezugabe erneut unter Rückflussbedingungen aufgeschlossen, um organisch gebundenen Phosphor möglichst vollständig aufzuschließen. Ein Abgleich der mittleren Wiederfindungsrate über alle 15 Klärschlämme nach Gesamtmittelwertnormierung zeigt geringfügig höhere Ergebnisse nach erweitertem Rückflussschluss im Vergleich zum vorigen Rückflussschluss für die ICP-OES (3 Prozentpunkte), annähernd gleiche Ergebnisse für die ICP-MS und deutlich geringere Ergebnisse (6 Prozentpunkte) für die Photometrie (Tabelle 12). Am größten ist der Unterschied für den Klärschlamm 11, der nach erweitertem Rückflussschluss an der ICP-OES um 9 Prozentpunkte höher liegt als mit dem unveränderten Rückflussschluss. Es lässt sich hier jedoch kein Muster erkennen, dass Klärschlämme mit besonders hohen Kohlenstoffanteilen auch höhere Phosphorwerte nach dem erweiterten Rückflussschluss aufweisen.

Die Klärschlämme mit der kleinsten Spannweite insgesamt (Gesamtmittelwertnormierung, Tabelle 12) von weniger als $\pm 10 \%$ sind die Klärschlämme mit den Nummern 3 und 7. Auch die Klärschlämme 4, 8 und 14 liegen im Vergleich niedrig mit Abweichungen von rund $\pm 10 \%$. 3 dieser 5 Klärschlämme (3, 4 und 7) zeichnen sich durch geringe Kohlenstoffgehalte aus. Sie gehören zu den 6 Klärschlämmen mit den niedrigsten Kohlenstoffgehalten. Die Klärschlämme 4 und 7 wiesen derart geringe Kohlenstoffgehalte auf, dass kein erweiterter Rückflussschluss durchgeführt wurde – für den Klärschlamm 3 wurden 2,5 ml zusätzliche HNO_3 zugegeben.

Ohne dass sich diese Ergebnisse auf alle Klärschlämme übertragen lassen, gibt es Hinweise darauf, dass eine Säurematrix mit erhöhtem Salpetersäureanteil die photometrische Phosphorbestimmung mit Ammoniummolybdat zu stören scheint. Die DIN EN ISO 6878 sieht keinen Königswasseraufschluss vor, sondern eine Oxidation (mit Kaliumperoxodisulfat) oder Extraktion mit organischen Lösungsmitteln oder anorganischen Säuren (Schwefelsäure oder Salpetersäure und Schwefelsäure kombiniert).

Der Königswasseraufschluss ist jedoch die einzige per Verordnung zugelassene Probenextraktion, so dass die Königswasserextrakte nach Abschnitt 4 (Nachweis von Orthophosphat) der Norm gemessen werden. Es ist daher möglich, dass die in diesem Zusammenhang ungewöhnliche Königswasser-Säure-Matrix die photometrische Phosphorbestimmung mit Ammoniummolybdat beeinflusst.

Die ICP-OES in Verbindung mit einem Mikrowellenaufschluss liefert in 14 von 15 Fällen Wiederfindungsraten von 100 % und mehr normiert auf den Probengesamtmittelwert. Bei Klärschlamm 5 wurden niedrigere Werte gemessen, wo der Maximalwert bei der Photometrie in Verbindung mit der Mikrowelle gemessen wurde. Bei einer Prüfung der Werte über die Aufschlussnormierung werden die Unterschiede in Klärschlamm 5 besonders deutlich: Die ICP-OES liefert in diesem Fall nur 88 % des Aufschlussmittelwerts, die Photometrie 114 %.

Dieses Extrembeispiel kann nicht durch besondere Eigenschaften des Klärschlammes erklärt werden. Es handelt sich um einen calciumreichen (aber nicht den calciumreichsten) kohlenstoffarmen Klärschlamm aus der gleichen Abwasserbehandlungsanlage wie der Klärschlamm 6. Zwar werden auch in diesem Klärschlamm die höchsten Ergebnisse mit der Photometrie nach Mikrowellenaufschluss erreicht. Die Unterschiede sind jedoch deutlich niedriger mit 9 gegenüber 26 Prozentpunkten. Klärschlamm Nummer 5 ist zudem der einzige, bei dem die ICP-OES-Messung niedrigere Ergebnisse liefert als die ICP-MS-Messung. Ein systematischer Messfehler an der ICP-OES ist nicht naheliegend, da alle 5 Wiederholungen mit 2 Normen gemessen wurden und auch die Dotierung und Fünffachverdünnung für diesen Klärschlamm keine Abweichungen und Hinweise auf Matrixeffekte geliefert hat (vgl. Abbildung 56 und Abbildung 57, S. 117). Dennoch ist das Ergebnis in seiner Ausprägung (besonders starke und untypische Unterschiede zwischen ICP-OES, ICP-MS und Photometrie) mit Vorsicht zu behandeln.

In früheren Studien zur Phosphorbestimmung mit Ammoniummolybdat wurde eine störende Wirkung von Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen festgestellt (Malá and Lagová, 2014; Malý, 1985). Diese potenziellen Redoxpartner unterbrechen die Reduktion von Molybdatphosphorsäure bereits ab Konzentrationen von 1,5 mmol/l bzw. 0,08 mg/l (Malá and Lagová, 2014). Die Klärschlämme in dieser Studie enthalten jedoch Eisengehalte zwischen 10 und 50 g/kg - dies entspricht deutlich höheren Eisenkonzentrationen in den Messlösungen von 0,10-0,75 mg/l (Berechnung auf Basis von Aufschlusseinwaagen und Verdünnungsfaktoren). Zwar kann Ascorbinsäure diese Effekte minimieren, jedoch sind für die Eisenreduktion höhere Temperaturen oder längere Reaktionszeiten erforderlich (Malý, 1985) als nach DIN EN ISO 6878. Eine Eisenstörung würde sich jedoch auch auf die Mikrowellenaufschlüsse auswirken, deren photometrische Bestimmung jedoch oft vergleichbar oder höher als die ICP-OES (Tabelle 13).

Höhere (5 Prozentpunkte und mehr) Photometrie- als ICP-OES-Ergebnisse nach Mikrowellenaufschluss weisen neben den genannten Klärschlämmen 5 und 6 nur Klärschlamm 3 und 12 auf. Für die Klärschlämme 5 und 6 bestätigt sich die Tendenz der niedrigeren ICP-OES-Werte auch im Rückflussaufschluss. Hier ist jedoch die Photometrie deutlich niedriger, stattdessen liefert die ICP-MS in diesen Fällen die höchsten Werte mit Abweichungen zur ICP-OES zwischen 4 und 10 Prozentpunkten (Tabelle 13). Auch hier verhält sich Klärschlamm 5 auffällig mit besonders starken Unterschieden.

Klärschlamm Nummer 15 wurde später im Ringversuch von den anderen Laboren mit untersucht. Er weist über die Probennormierung den höchsten Wert (109 %) mit der photometrischen Bestimmung nach Mikrowellenaufschluss auf und den niedrigsten Wert (88 %) für die photometrische Bestimmung nach Aufschluss unter Rückflussbedingungen. Bei einem Vergleich der aufschlussnormierten Wiederfindungsrate fällt auf, dass für den Mikrowellenaufschluss alle Messverfahren annähernd gleiche Ergebnisse liefern.

Für den Rückflussschluss liefert die ICP-OES sowohl im erweiterten als auch im nicht erweiterten Fall höhere Ergebnisse als die ICP-MS (2-4 Prozentpunkte) und die Photometrie (9-17 Prozentpunkte).

Tabelle 13: Wiederfindungsrate nach Verfahrensklasse und Klärschlamm nach Normierung auf Phosphor-Aufschlussmittelwert nach Klärschlamm

Klärschlämme (KS) 1-15; Verfahrensklasse nach Aufschluss sortiert (Erklärung der Kürzel vgl. Tabelle 10, S. 111)

KS	A	C	E	B	D	F	B*	D*	F*
1	106%	92%	102%	110%	98%	96%	107%	98%	95%
2	109%	90%	101%	100%	99%	94%	105%	104%	91%
3	98%	99%	103%	102%	100%	94%	102%	104%	94%
4	101%	95%	104%	104%	100%	96%			
5	88%	99%	114%	94%	104%	84%			
6	97%	97%	106%	97%	101%	88%	106%	108%	86%
7	103%	97%	102%	99%	101%	95%			
8	101%	98%	101%	104%	98%	99%	107%	98%	91%
9	104%	95%	101%	101%	97%	94%	104%	104%	92%
10	111%	96%	94%	109%	101%	104%	109%	105%	85%
11	107%	93%	100%	110%	100%	97%	116%	100%	84%
12	98%	97%	105%	102%	103%	88%			
13	104%	89%	107%	104%	92%	97%	104%	106%	90%
14	104%	95%	101%	109%	100%	101%	107%	99%	94%
15	99%	100%	100%	108%	104%	98%	105%	103%	92%
MW	102%	95%	103%	104%	100%	95%	107%	103%	90%
SD	6%	3%	4%	5%	3%	5%	4%	3%	4%

Insgesamt ist zu beachten, dass die Normierung der Ergebnisse Risiken der Fehlerverschleppung birgt. Einzelne hohe oder niedrige Ergebnisse (sowohl einzelne Messwerte als auch Methodenergebnisse) beeinflussen den Mittelwert und damit die Normierung. Diese Effekte können jedoch durch die Vielzahl der unterschiedlichen Klärschlämme (n=15) reduziert werden. Des Weiteren wurden verschiedene Ansätze betrachtet und verglichen: So kann die Aufschlussnormierung mögliche Verzerrungen durch die Probenvorbehandlung reduzieren.

6.2.4.2 Statistische Auswertung

Für die erhobenen Messwerte wurde mit den Faktoren Messverfahren und Aufschlussverfahren eine zweifaktorielle Varianzanalyse (ANOVA) durchgeführt (Tabelle 14). Diese ANOVA ergab sowohl für den Faktor Aufschluss als auch für den Faktor instrumentelle Analytik einen p -Wert $< 0,01$ und einen F -Wert deutlich über dem kritischen F -Wert.

Über alle 15 Klärschlämme gemittelt scheinen sich somit sowohl Aufschluss als auch instrumentelle Analytik signifikant auf die Ergebnisse auszuwirken, auch gibt es nach ANOVA eine Wechselwirkung. Dieses Ergebnis lässt jedoch noch keine gerichtete Aussage zu. Zudem ist auf diese Weise nicht klar, für welchen Klärschlamm welche VK vergleichbare, und welche VK signifikant unterschiedliche Ergebnisse liefern.

Da es für jeden Klärschlamm nur 5 Messwerte gab und die Phosphorgehalte unterschiedlich hoch sind (vgl. Abbildung 58), ist eine einfache Prüfung der Werte auf Normalverteilung nicht möglich. Es sind jedoch keine grundsätzlich nicht normalverteilten Daten (z. B. bimodale, Log-Verteilung oder schiefe Verteilung) zu erwarten: In allen Messlösungen liegt die Phosphorkonzentrationen weit über der Bestimmungsgrenze der eingesetzten Geräte und Kalibrierungen; Messungen nahe dieser Grenze begünstigen schiefe Verteilungen. Die Materialien wurden über die Vermahlung in der Scheibenschwingmühle homogenisiert, es wird deshalb eine ausreichende Homogenisierung des Materials für normalverteilte Messwerte angenommen.

Tabelle 14: ANOVA zum Einfluss von Messverfahren und Aufschlussverfahren auf die P-Bestimmung in Klärschlamm

Zweifaktorielle Varianzanalyse über 15 Klärschlämme nach Normierung auf Probenmittelwert

Streuungsursache	Quadratsummen SS	Freiheitsgrade <i>df</i>	Mittlere Quadratsumme MS	Prüfgröße <i>F</i>	<i>p</i> -Wert	kritischer <i>F</i> -Wert
Stichprobe (Aufschluss)	0,47	1	0,47	145,91	< 0,01	3,91
Spalten (instrumentelle Analytik)	0,09	4	0,02	6,92	< 0,01	2,44
Wechselwirkung	0,06	4	0,02	4,67	< 0,01	2,44
Fehler	0,46	140	0,00			
Gesamt	1,08	149				

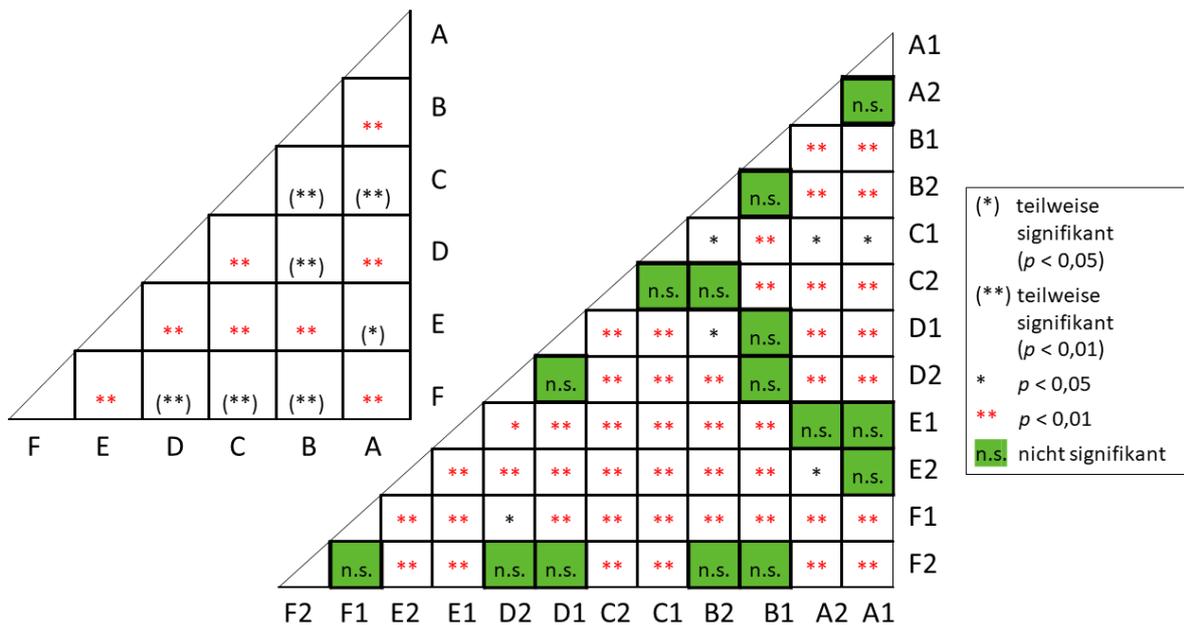
Der *t*-Test über alle 15 normierten Klärschlämme (ohne erweiterten Rückfluss) zeigt, dass sich die Ergebnisse von Methodenkombinationen der gleichen Klasse nicht signifikant unterscheiden, mit Ausnahme von E1 und E2: Die photometrische Bestimmung bei 700 nm liefert in allen Fällen höhere Phosphorwerte (durchschnittlich +5%, maximal +14%) als die gängige Bestimmung bei 880 nm (Labore aus dem Ringversuch haben nur Messungen bei 880 nm durchgeführt: vgl. Anhang Tabelle 56, S. 228ff.). Bei den Mikrowellenaufschlüssen sind diese Unterschiede signifikant mit $p < 0,01$. Eine Übersicht über alle verglichenen Methodenkombinationen und -klassen ist in Abbildung 60 zu finden.

Zudem wurden kaum signifikante Unterschiede zwischen VK A und E (ICP-OES und photometrische Bestimmung nach Mikrowellenaufschluss) festgestellt. Auch die ICP-OES- und ICP-MS-Bestimmung lieferte keine signifikant unterschiedlichen Ergebnisse für die Methodenkombinationen B1 und D1 bzw. D2 sowie B2 und C2. Darüber hinaus sind diese ICP-OES- und ICP-MS-Bestimmungen nach Rückflussaufschluss (B1, B2, D1, D2) hinsichtlich des *t*-Tests mit der photometrischen Bestimmung bei 700 nm nach Rückflussaufschluss (F2) vergleichbar.

Bei anderen Methodenkombinationen (überwiegende Fälle) wurden signifikant unterschiedliche Ergebnisse auf einem Konfidenzniveau von 95 oder 99 % festgestellt ($p < 0,05$ bzw. $p < 0,01$). Die Ergebnisse der VK E (Photometrie nach Mikrowellenaufschluss) unterscheiden sich signifikant von B-F mit $p < 0,01$. Dabei ist jedoch zu beachten, dass t -Tests stark von den jeweiligen Varianzen abhängig sind und es nur 5 Wiederholungen pro Klärschlamm und Verfahrenskombination gibt. Durch die Normierung und die gemeinsame Betrachtung aller 15 Klärschlämme werden diese Effekte jedoch reduziert.

Abbildung 60: Signifikante Unterschiede der Phosphorergebnisse nach Verfahrenskombination und Verfahrensklasse

Über alle 15 Klärschlämme gemittelt. Nach Normierung auf Probenmittelwert und t -Tests mit Annahme unterschiedlicher Varianzen, für Erklärung der Methodenkürzel vgl. Tabelle 10, S. 111



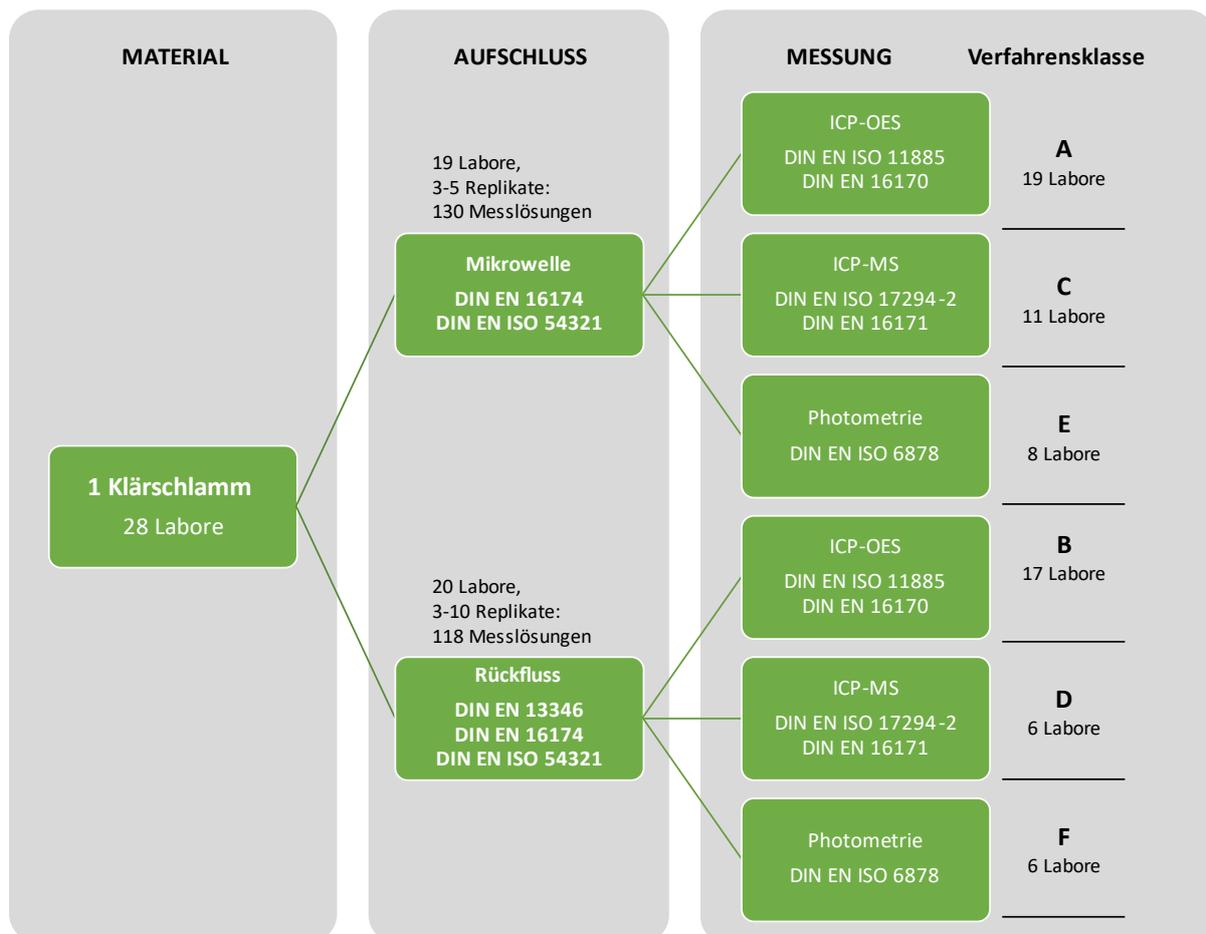
6.3 Ringversuch

Mit einem einzelnen Klärschlamm (Nummer 15 aus den zuvor untersuchten Klärschlämmen vgl. Kapitel 6.2) wurde ein Ringversuch veranstaltet. Im Ringversuch lag der Schwerpunkt auf dem Vergleich der beiden Aufschlussverfahren Rückfluss und Mikrowelle und dem ICP-OES- und dem ICP-MS-Messverfahren. Wegen der begrenzten Laborzahl (28 Labore zur Auswertung) wurde nicht nach Verfahrenskombination (mit Bezug auf die jeweiligen Mess- und Aufschlussnormen) sondern zusammengefasst nach VK ausgewertet (Abbildung 61). Für einen Vergleich zum Untersuchungsumfang der 15 Klärschlämme an der BAM kann Abbildung 55 (S. 114) herangezogen werden.

Dabei ist festzuhalten, dass etwa 20 Labore jeweils einen Mikrowellen- und Rückflussaufschluss durchgeführt haben. Es war eine Mindestanalyse von 3 unabhängigen Einwaagen bzw. Triplikaten vorgeschrieben, dies wurde zum Teil übererfüllt mit bis zu 10 Replikaten. Auch für die VK A und B (ICP-OES-Messung) gab es annähernd 20 Labore jeweils. Alle Labore haben auch mit ICP-OES gemessen, viele Labore haben zudem mehrere VK durchgeführt.

Abbildung 61: Untersuchung der Gleichwertigkeit von Phosphorbestimmungsverfahren an einem Klärschlamm im Ringversuch

Schematische Darstellung der Durchführung hinsichtlich Aufschluss- und Messmethoden



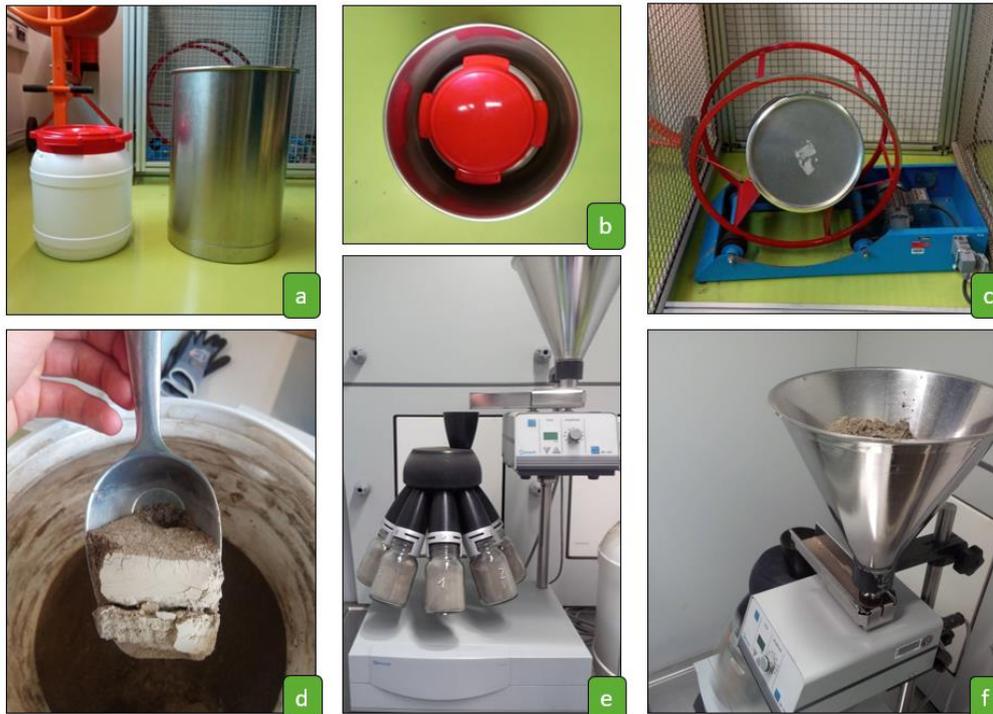
Der erweiterte Rückflussaufschluss mit mehr Säurezugabe (VK B*, D* und F*) war ausdrücklich nicht erwünscht, um die Auswertung nicht zu erschweren und angesichts des engen Zeitrahmens für den Ringversuch sowie der begrenzten Laborzahl.

6.3.1 Probenvorbereitung

Die 15 Klärschlämme aus dem Analytikvergleich zeichnen sich durch hohe Kohlenstoff-, Calcium- oder Phosphorgehalte aus. Um eine in ihrer Probenmatrix weniger auffällige Ringversuchsprobe von ausreichender Menge zu erhalten, fand eine Mischung von mehreren Klärschlämmen aus verschiedenen Anlagen statt. Diese Monatsproben wurden gemischt, um eine repräsentativen Klärschlamm zu erhalten mit einem mittleren Phosphorgehalt < 30 g/kg bei gleichzeitig nicht zu hohem Calciumgehalt (< 100 g/kg) und Kohlenstoffgehalt (< 35 g/kg). Der Ringversuchsklärschlamm wurde aus 16 Einzelproben (vgl. Anhang, Tabelle 52, S. 220) von 3 verschiedenen Abwasserbehandlungsanlagen (Anlage h und i) angemischt. Es handelt sich um jeweils 6 bzw. 9 gefriergetrocknete in der Scheibenschwingmühle vermahlene Monatsproben der Abwasserbehandlungsanlagen aus dem Jahresmonitoring (Nr. 9 und 10) sowie um eine umfangreichere, ältere getrocknete vermahlene Einzelprobe aus einer weiteren Anlage.

Abbildung 62: Probenmischung und Probenkonfektionierung für den Ringversuch

Schraubgefäß mit Mischprobe neben dem Fass (a) und im Fass (b) sowie eingespanntes Fass im Rhönradmischer (c). Die Mischprobe (d) wurde nach Homogenisierung im Rhönradmischer über einen Achter-Rotationsprobenteiler (e) geteilt. Bild f zeigt die Draufsicht auf Trichter und Schüttrinne



Die 16 Einzelproben aus 3 Abwasserbehandlungsanlagen von insgesamt etwa 3.500 g wurden auf eine Partikelgröße von $200 \mu\text{m}$ gesiebt und für 12 Stunden im Rhönradmischer gemischt. Dazu wurde die Mischprobe in ein 10 l PE-Schraubgefäß gegeben und in dem Fass des Mixers eingespannt (vgl. Abbildung 62).

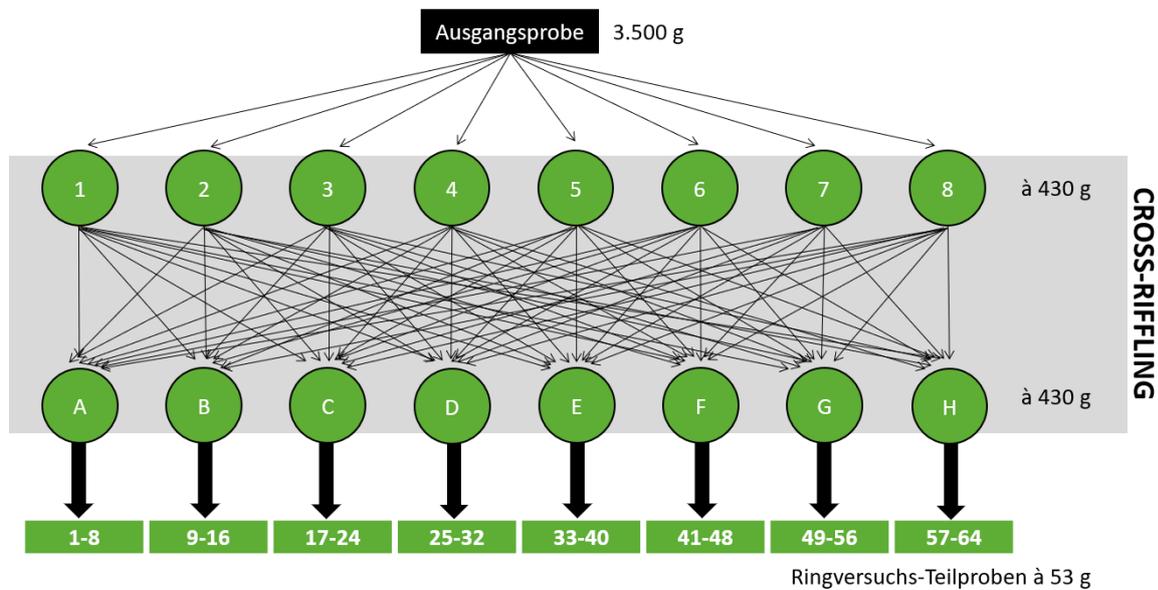
Die erhaltene Mischprobe wurde anschließend mit Cross-Riffing-Schritt über einen Achter-Rotationsprobenteiler in 100 ml Braunglasflaschen⁶ konfektioniert. Das Cross-Riffing beinhaltet einen weiteren Teilungsschritt, sodass der Klärschlamm möglichst homogen auf alle Flaschen verteilt wird (Abbildung 63).

⁶ Die in Abbildung 62 gezeigten Flaschen (e) wurden im Zuge des Cross-Riffing eingesetzt und stellen nicht die Aufbewahrungsgefäße dar.

Zu diesem Zweck wurde der Klärschlamm über den Rotationsprobenteiler zunächst auf 8 1000-ml Braunglasflaschen aufgeteilt (Flaschen 1-8). Danach wurde jeweils ein Achtel jedes Flascheninhalts auf 8 neue 1000-ml Braunglasflaschen aufgeteilt (Flaschen A-H). Der Inhalt dieser 8 neuen Flaschen wurden jeweils auf 8 100-ml Braunglasflaschen aufgeteilt (Flaschen 1-64). Nach der Konfektionierung lagen 64 Proben bzw. Flaschen zu je 51-59 g vor. Im Mittel lag der Flascheninhalt bei 53 g, die Schwankung zwischen den Flaschen lag bei etwa 2,8 % relativer Standardabweichung.

Abbildung 63: Probenteilung zur Konfektionierung der Ringversuchsproben

Schematische Darstellung des Cross-Riffpling mit jeweiligen mittleren Probenmassen



6.3.2 Homogenitätsstudie

Die Homogenität wurde an der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) untersucht. Dazu wurden Schüttgutproben von 10 Flaschen aus allen Teilungsschritten verteilt über die Gesamtprobenanzahl (jede siebente Probe) untersucht. Es wurden 3 Schüttgutproben pro Flasche zu je 1,5 g vorbereitet.

Nach einer ersten Messung wurden die Schüttgutproben aufgeschüttelt, um eine neue Messfläche zu generieren und erneut analysiert. Dies ist möglich, da die RFA nur an der Probenoberfläche misst. Mit einer maximalen Eindring- bzw. Austrittstiefe⁷ der charakteristischen Strahlung (h) von 0,1 mm, dem Radius (r) der Probenhalter von 13,5 mm und einer mittleren Proben-schüttdichte (ρ_{Sch}) von 500 g/l ergibt sich ein rechnerisches Untersuchungsgewicht (m) von etwa 25-30 mg. Ein erneutes Aufschütteln der Faktor 50 größeren Einwaage (1.500 mg) generiert somit eine ausreichend neue Oberfläche.

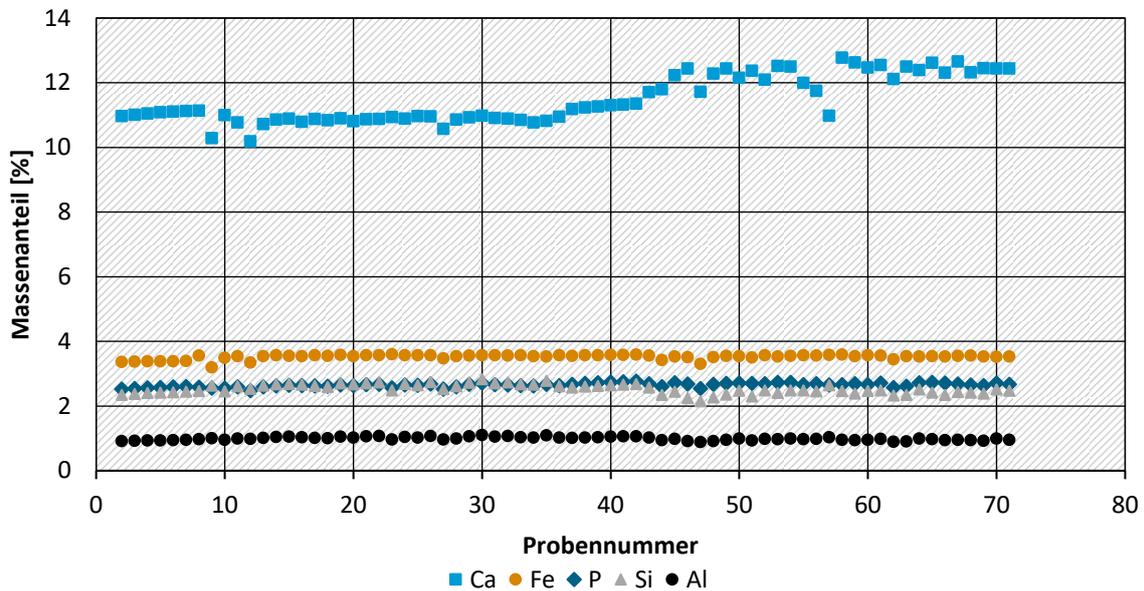
$$m = \pi \cdot r^2 \cdot h \cdot \rho_{Sch}$$

Gemessen wurden die Matrixelemente Eisen, Aluminium, Calcium, Silizium und Phosphor nach einer Einpunkt-Kalibrierung anhand der ersten Probe. Für alle Elemente wurde ein Messintervall von 30 Sekunden (Peakfläche) zuzüglich 4 Sekunden (Hintergrund) gewählt.

⁷ Die Eindring- oder Austrittstiefe der charakteristischen Strahlung bei der Röntgenfluoreszenzanalytik ist abhängig von der Probenmatrix und nimmt mit steigender Ordnungszahl zu

Abbildung 64: Ergebnisse der RFA-Messung an der Ringversuchsprobe

Homogenitätsuntersuchung an Proben aus 10 Flaschen mit jeweils 6 Wiederholungen. Zunächst Messung von 3 Proben pro Flasche, ab Probe 42 wurde neu aufgeschüttelt und erneut gemessen



Die Schüttgutproben wurden einfach gemessen mit Ausnahme der ersten Probe. Um den Einfluss einer möglichen Gerätedrift zu reduzieren, wurden zunächst alle Proben pro Flasche hintereinander gemessen und nachfolgend die jeweiligen Wiederholungen. Zur internen Überprüfung der Gerätedrift wurde die erste Probe 1-1 zu Beginn der Messreihe und nach dem Aufschütteln sechsfach gemessen.

Die Ergebnisse der RFA-Messung an der Ringversuchsprobe (Abbildung 64) zeigen für Phosphor eine gleichbleibende niedrige relative Standardabweichung von 2,3 %. Starke Unterschiede zeigen sich bei Calcium und Silizium ab Probennummer 42, nach dem Aufschütteln der Proben. Hier könnte es sich um Fraktionierungseffekte handeln. Zudem gibt es wenige einzelne Proben, in denen niedrigere Gehalte für mehrere Parameter gemessen wurden.

Ein Vergleich der Mehrfachmessung der Probe 1 ergab erhöhte Werte für alle gemessenen Elemente im zweiten Durchlauf. Diese Werte lagen für Calcium, Eisen und Phosphor um 2-6 % höher, bei Aluminium und Silizium deutlich höher mit 9-12 %.

Wegen der Fraktionierungseffekte wurden für die statistische Auswertung lediglich die ersten 3 Wiederholungen pro Flasche berücksichtigt, dies entspricht den Probennummern 7-36 in Abbildung 64. Die statistische Auswertung über einfaktorielle Varianzanalyse ergab keine signifikanten Unterschiede zwischen den Gruppen (Tabelle 15). Der p -Wert liegt mit einem Wert von 0,5 deutlich oberhalb von 0,05 (entspricht einem Konfidenzniveau von 95 %). Der F -Wert liegt deutlich unterhalb des kritischen F -Werts und bestätigt damit die Nullhypothese: Die Streuung innerhalb der Gruppen (Wiederholungen pro Flasche) ist höher als die Streuung zwischen den Gruppen (verschiedene Flaschen der Ringversuchsprobe).

Im Vergleich zur Streuung innerhalb der Flaschen sind somit keine Inhomogenitäten zwischen den Proben oder Flaschen sichtbar. Dennoch kann auf Basis der mittleren Quadratabweichung nach ISO-Guide 35 der Unsicherheitsbeitrag U_{bb} (uncertainty between the bottles) berechnet werden, dies ist jedoch nach der aktuellen Version (ISO, 2017) nur noch optional. Die der Varianzanalyse zugehörige Wertezusammenfassung mit Gruppeneinteilung ist im Anhang zu finden (Anhang, Tabelle 54) sowie eine Übersicht zu allen Messwerten (Tabelle 53).

Nach Kalkulation aus den RFA-Werten liegt U_{bb} bei 0,17 g P/kg und damit anteilig bei etwa 0,6 % des arithmetischen Mittels. Aufgrund der gegenüber der Homogenitätsuntersuchung (25-30 mg rechnerisches Messgewicht an der RFA) deutlich höheren Einwaage für den Ringversuch (500 mg für Mikrowellenaufschlüsse und 3.000 mg für Rückflussaufschlüsse) ist der Einfluss von U_{bb} jedoch vernachlässigbar. Denn die Homogenität in größeren Probenmengen ist höher als in den geringen über RFA analysierten Mengen. Dennoch wurde die RFA für die Homogenitätsuntersuchung gewählt insbesondere wegen der fehlenden Probenvorbereitung (keine Aufschlüsse nötig).

Tabelle 15: ANOVA zur Homogenitätsuntersuchung der Ringversuchsprobe

Einfaktorielle Varianzanalyse der ersten 3 Wiederholungen der 10 Flaschen

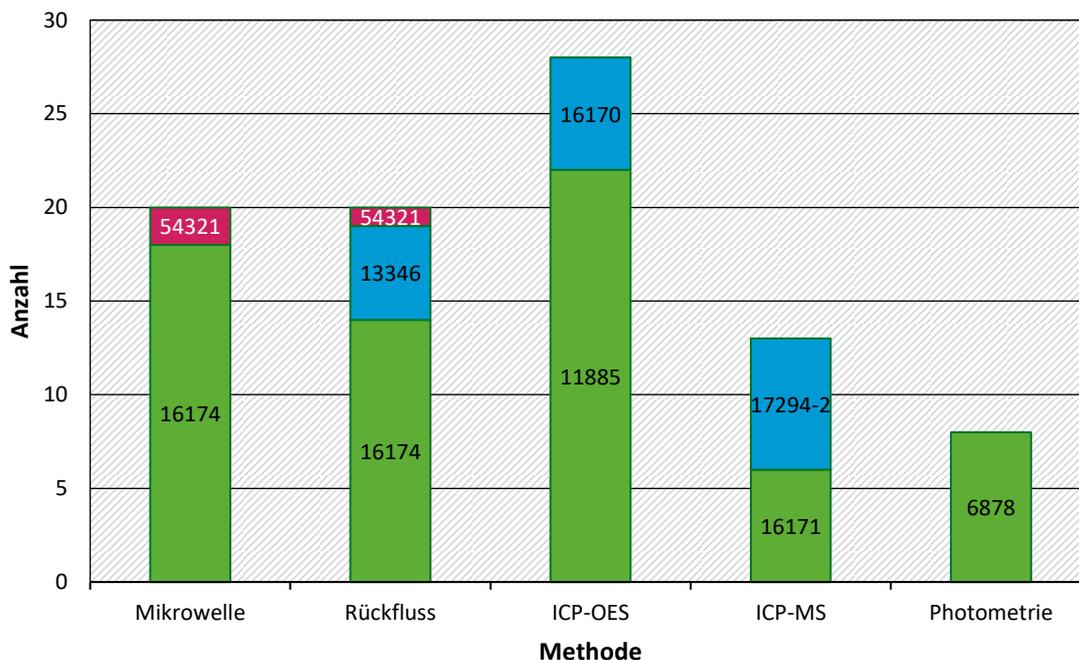
Streuungsursache	Quadratsummen <i>SS</i>	Freiheitsgrade <i>df</i>	Mittlere Quadratsumme <i>MS</i>	Prüfgröße <i>F</i>	<i>p</i> -Wert	Kritischer <i>F</i> -Wert
Unterschiede zwischen den Gruppen	0,013	9	0,002	0,5	0,8	2,4
Innerhalb der Gruppen	0,056	20	0,003			
Gesamt	0,069	29				

6.3.3 Vorgaben für den Ringversuch und Teilnehmende

In der Homogenitätsstudie haben sich nach dem Probenaufschütteln Fraktionierungseffekte angedeutet. Als Konsequenz wurde in das Probenbegleitschreiben eine Aufforderung zur Umfüllung der Probe in größere Gebinde aufgenommen mit dem Hinweis, die Probe vor jeder Teilentnahme händisch über Kopf zu schütteln (analog zur Homogenisierung im Rhönradmischer).

Abbildung 65: Teilnehmende Labore am Ringversuch nach DIN-Norm

Häufig mehrere Methoden pro Labor; DIN-Nr. in der Datenbeschriftung



Es wurde eine Bestimmung von mindestens 3 unabhängigen Einwaagen (Triplikate) gefordert. Die Ergebnisse waren auf die Originalprobe und nicht auf die Trockenmasse zu beziehen. Die Feuchtebestimmung an mindestens 2 Einwaagen sollte unabhängig erfolgen und angegeben werden. Im Geräteparameterblatt wurden Säureverhältnisse, Extraktionszeiten, angewendete Normen, Kalibrierpunkte und -bereich, Verdünnung sowie andere Parameter abgefragt.

Zulässige Methoden für die Teilnahme am Ringversuch waren als Probenvorbereitung die Königswasserextraktion in der Mikrowelle und unter Rückflussbedingungen. Für diesen Schritt war die Arbeit nach DIN EN 16174:2012 oder DIN EN 13346:2001 (nur für Rückfluss zulässig) erforderlich. Als neue vereinheitlichte Norm für die Königswasserextraktion wurde außerdem auf ausdrücklichen Wunsch einzelner Labore die DIN EN ISO 54321:2021 neben den oben genannten nach AbfKlärV 2017 gleichwertigen Normen für den Ringversuch zugelassen.

Die Messung konnte über ICP-OES (DIN EN ISO 11885:2009), ICP-MS (DIN EN ISO 17294-2:2017 oder DIN EN 16171:2017) sowie photometrisch (DIN EN ISO 6878:2004) erfolgen. Neben den nach Verordnung zulässigen Normen wurde für die Arbeit an der ICP-OES zudem die DIN EN 16170:2017 freigegeben, welche aufgrund der späten Fertigstellung im September 2017 nicht mehr in die Novellierung der AbfKlärV aufgenommen werden konnte.

Die Labore wurden ungezielt über verschiedene Verteiler (DIN-Ausschüsse, Ausrichter des jährlichen länderübergreifenden Ringversuchs Klärschlamm, Bund-Länder-Arbeitsgruppe Abfall) angeschrieben sowie gezielt über die Deutsche Akkreditierungsstelle gesucht und angeschrieben.

Insgesamt gab es 32 Anmeldungen zur Teilnahme am Ringversuch. 2 Labore wendeten jedoch andere Methoden an und 2 weitere Labore lieferten keine Ergebnisse (unter anderem in Folge eines längeren Gerätedefekts). Letztendlich standen somit Daten von 28 Laboren für die Auswertung zur Verfügung. Viele Labore wendeten mehrere Methoden parallel an. Alle 28 Labore führten eine Messung mit ICP-OES durch, 13 Labore führten eine Messung an der ICP-MS durch. Nur 8 Labore wendeten die photometrische Phosphorbestimmung mittels Ammoniummolybdat an.

Nach AbfKlärV sind Klärschlammbeprobung und Analyse nur durch notifizierte Stellen zulässig. 13 der 28 Labore wiesen eine Notifizierung im entsprechenden Bereich auf. 5 Labore waren für einzelne durchgeführte Methoden nicht akkreditiert, 6 Labore hatten keine Akkreditierung. Auch die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) und das Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen als Vorhabenbearbeiter waren mit insgesamt 4 Laboren am Ringversuch beteiligt.

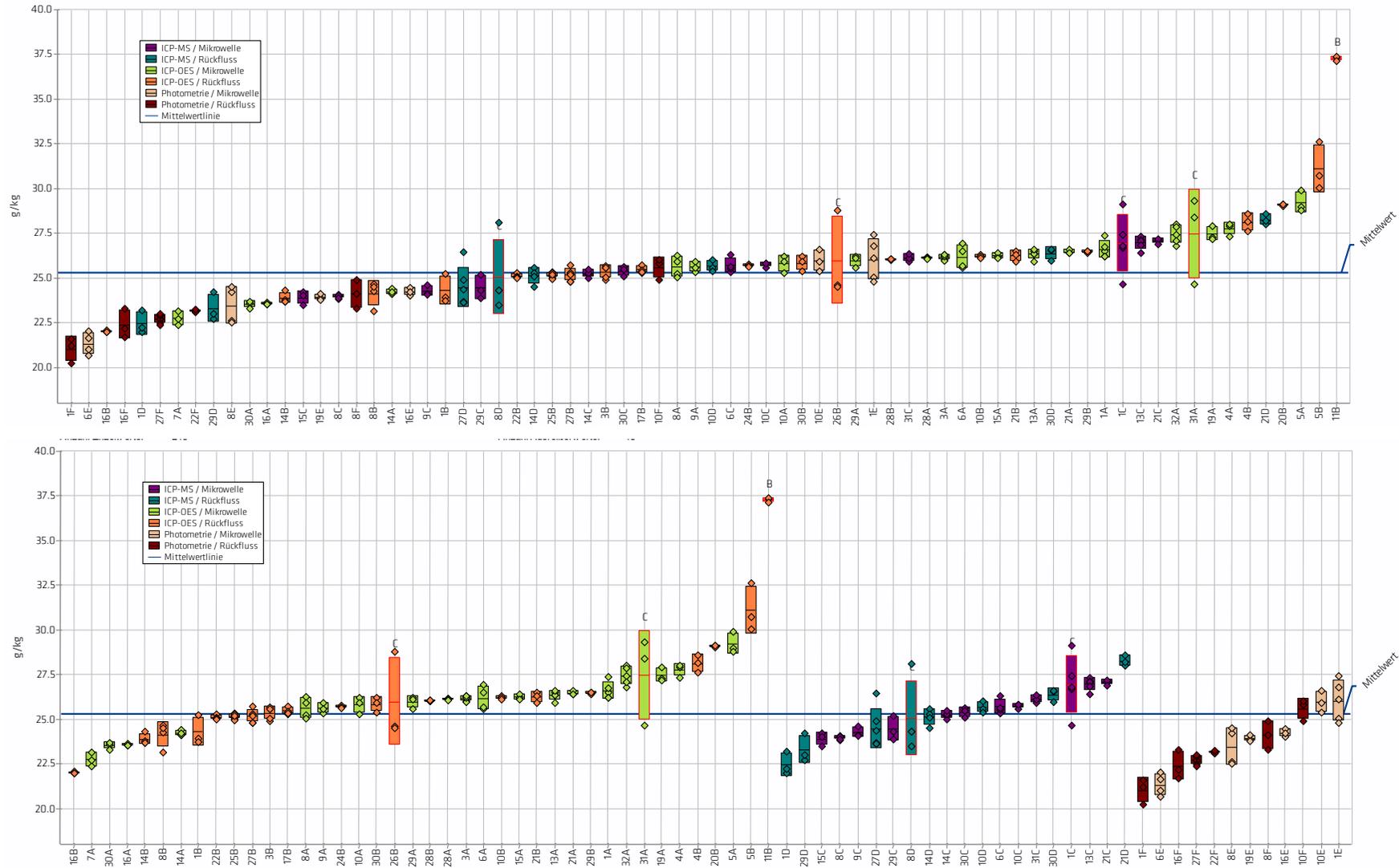
6.3.4 Ringversuchsergebnisse

Der Ringversuch lief vom 23. April 2021 bis zum 26. Juli 2021. 2 Labore lieferten ihre Ergebnisse erst nach Ablauf der Frist, wurden jedoch noch in die Auswertung einbezogen.

Da viele Labore mit mehreren Methodenkombinationen am Ringversuch teilgenommen haben, wurde die Labornummer (1-32) und der Buchstabe nach VK (A-F) zum Verfahrensklasse-Laborcode kombiniert. Das Labor 1 hat z.B. mit den Methoden A-F teilgenommen, in der Grafik werden diese Nummern 1A-1F auf der x-Achse als unterschiedliche Labore angezeigt (vgl. Abbildung 66).

Abbildung 66: Ringversuchsergebnisse zum Phosphorgehalt aufsteigend nach Labormittelwert und sortiert nach Analysemethode

Auswertung mit PROLab Plus nach ISO 5725-2. Auf der x-Achse wird der Verfahrensklasse-Laborcode angezeigt



6.3.4.1 Auswertung nach ISO 5725-2

Die 28 Labore, welche in der Auswertung berücksichtigt wurden, führten insgesamt 67 Verfahrensklassen durch, was einer Anzahl von 248 Werten entspricht. Die statistische Auswertung des Ringversuchs erfolgte mit dem Programm PROLab Plus anhand der ISO 5725-2. Es handelt sich um eine nicht robuste Methode, Ausreißer werden somit von den Auswertungen ausgeschlossen. Insgesamt wurden 5 Ausreißer identifiziert, welche 5 verschiedenen Laboren zuzuordnen sind; das entspricht 18 Einzelwerten. 4 der 5 Ausreißer waren vom Typ C (Cochran-Ausreißer), sie wurden demnach wegen ihrer erhöhten Wiederholstandardabweichung identifiziert. Es handelt sich um die VK A, B, C und D (ICP-OES und ICP-MS). Ein Ausreißer war vom Typ B (Grubbs-Ausreißer), er wurde durch die Abweichung des Labormittelwerts vom Gesamtmittelwert festgestellt.

Ein erster qualitativer Blick auf die Gesamtheit der Werte (vgl. Abbildung 66) zeigt tendenziell höhere Messwerte bei der ICP-OES, mittlere bei der ICP-MS und niedrigere Werte für die Photometrie. Der Gesamtmittelwert im Ringversuch lag bei einem Phosphorgehalt von 25,30 g/kg mit einem Unsicherheitsbeitrag u von $\pm 0,43$ g/kg. Der minimale Labormittelwert lag bei 21,02 g/kg (VK F: Photometrie/Rückfluss) und der maximale nicht als Ausreißer ausgeschlossene Labormittelwert lag bei 31,11 g/kg (VK B: ICP-OES/Rückfluss). Der als Grubbs-Ausreißer identifizierte Maximalwert lag bei 37,28 g/kg (VK B: ICP-OES/Rückfluss).

Tabelle 16: Ringversuchsergebnisse nach Verfahrensklasse (VK), Methodik und gesamt

Auswertung mit PROLab Plus nach ISO 5725-2

VK/Methodik	\bar{x}	u	l	n	CV_R	CV_r	s_r	HorRat
	[g/kg]	[g/kg]			[%]	[%]	[g/kg]	
A	26,01	0,34	67	19	5,8	1,5	0,38	1,7
B	25,44	0,34	59	17	5,7	1,3	0,33	1,6
C	25,40	0,34	33	11	4,6	1,3	0,33	1,3
D	25,02	0,58	29	8	7,5	4,1	1,04	2,2
E	24,17	0,75	22	6	8,1	3,3	0,80	2,3
F	23,09	0,58	22	6	6,5	2,3	0,53	1,8
ICP-OES	25,73	242	138	36	5,8	1,4	0,35	1,7
ICP-MS	25,25	328	63	18	5,8	2,1	0,53	1,7
Photometrie	23,63	479	44	12	7,5	2,9	0,68	2,1
Mikrowelle	25,02	259	130	36	6,3	1,8	0,47	1,8
Rückfluss	24,17	352	118	31	8,0	2,1	0,52	2,3
gesamt	25,30	0,43	248	67	7,2	1,9	0,48	2,2

VK: Verfahrensklasse; \bar{x} : Arithmetisches Mittel; u : Unsicherheitsbeitrag; l : Anzahl Werte; n : Anzahl Labore; s_r : Vergleichsstandardabweichung; CV_r : relative Vergleichsstandardabweichung; CV_R : relative Wiederholstandardabweichung; HorRat: Horwitz-Verhältnis

Die Wiederholstandardabweichung CV_r beschreibt die laborinterne relative Standardabweichung bzw. den laborinternen Variationskoeffizienten. Sie gibt die prozentuale Streuung der Messwerte der Wiederholungen an und lag im Mittel bei 1,9 %. Bei den 4 Cochran-Ausreißern lag CV_r bei 5,9 % (Laborverfahrenscode 1C) bzw. oberhalb von 8,0 % (restliche 3 Werte).

Aufgrund der niedrigen berichteten CV_r sollten Cochran-Ausreißer sorgfältig betrachtet werden. Allerdings weisen 3 der 4 C-Ausreißer auch eine deutlich höhere CV_r von mehr als 8 % auf. Sie liegen zudem vom Mittelwert her nicht in Extrembereichen, sodass eine starke Änderung der Auswertung durch ihre Einbeziehung unwahrscheinlich ist (Abbildung 66).

Die Vergleichsstandardabweichung CV_R entspricht der externen Streuung, also dem Variationskoeffizienten zwischen den verschiedenen Labormittelwerten. Sie lag im Mittel bei 7,2 %. Ein Maß für die Einordnung von CV_R ist das Horwitzverhältnis (HorRat), das beschreibt, ob die Ergebnisse auf der Horwitzkurve liegen. Diese Kurve der erwartbaren Vergleichsstandardabweichung pCV_R ist eine Funktion mit exponentiellem Bezug zur Konzentration (Horwitz and Albert, 2006). Geringe Konzentrationen haben somit eine höhere relative Vergleichsstandardabweichung zur Folge.

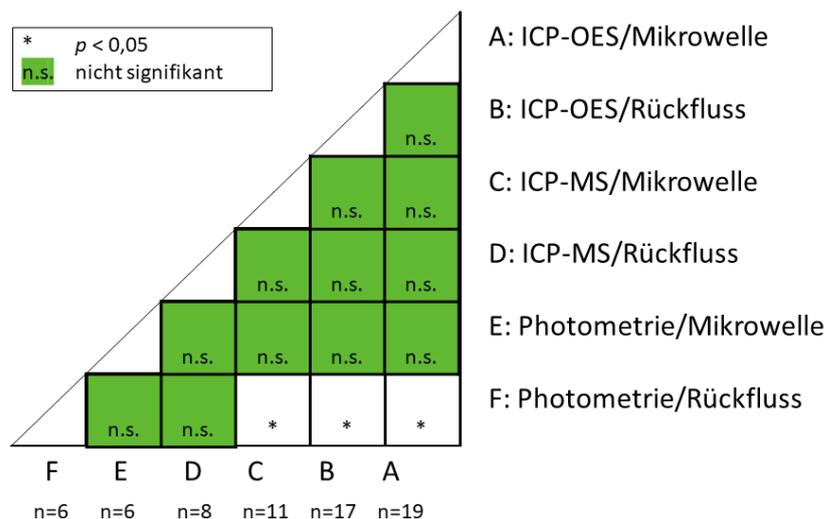
$$pCV_R = 2^{(1-0,5 \log C)}$$

Das resultierende Horwitz-Verhältnis (HorRat) liegt für alle VK zwischen 1,3 und 2,3 (Tabelle 16). Bei den Analyse- und Aufschlussmethoden ist es am niedrigsten für ICP-OES, ICP-MS und Mikrowelle (1,7-1,8) und am höchsten für Photometrie und Rückflussaufschluss (2,1-2,3). HorRat liegt für die meisten Kombinationen nahe der Horwitz-Kurve ($\leq 2,0$), was auf eine Routinewanwendung hindeutet.

Auf der anderen Seite ist die Wiederholstandardabweichung CV_r sehr niedrig, die nach Horwitz (1982) 50-66% im Vergleich zum CV_R betragen sollte.

Abbildung 67: Signifikante Unterschiede der Phosphorergebnisse im Ringversuch

Nach Verfahrensklasse. t-Tests mit Annahme unterschiedlicher Varianzen



Allerdings liegt nur die VK D in diesem Bereich und keine Aufschluss- oder Analysemethode (Tabelle 16). Die anderen Werte sind sehr niedrig und liegen zwischen 22 und 41 %. Es ist nicht auszuschließen, dass mehrere Laboratorien CV_r zu niedrig angegeben haben. Die Homogenitätsstudie an der RFA ergab eine Standardabweichung für Phosphor von 2,3 %. Die oben genannten VK A-C zeigen niedrigere Werte von 1,3-1,4%.

Bei den Untersuchungen von 15 Klärschlämmen wurde lag CV_r nur in der VK A im Mittel unter 2,0% (Tabelle 16). Es ist jedoch zu beachten, dass diese Unterschiede nicht auf Signifikanz geprüft wurden. Die VK A-F weisen in der Tendenz (nicht unbedingt signifikant) unterschiedliche Mittelwerte auf mit dem höchsten Ergebnis für die ICP-OES und dem niedrigsten für die Photometrie. Zudem sind die Ergebnisse für die Rückflussaufschlüsse niedriger als die der Aufschlüsse mit der Mikrowelle.

Der t -Test (Konfidenzniveau von 95 % oder $p < 0,05$) lieferte nur für die VK F (Photometrie/Rückfluss) im Vergleich zu den VK A, B und C (ICP-OES und ICP-MS mit Mikrowelle) signifikant verschiedene Ergebnisse (Abbildung 67). Für eine robuste Aussage ist die Teilnehmendenzahl von 8 Laboren jedoch nicht ausreichend. Auch ein allgemeiner Vergleich von ICP-OES (40 Mittelwerte nach VK) und Photometrie (12 Mittelwerte nach VK) ergibt signifikant verschiedene Ergebnisse.

6.3.4.2 Auswertung der Geräteparameter und Feuchteanteil

Für die Teilnahme am Ringversuch gab es strenge Vorgaben bezüglich der anzuwendenden Normen. Dennoch haben viele Labore einzelne Parameter geändert. Eine Übersicht zu allen Laboren mit Informationen zu Notifizierung, Akkreditierung und verwendeten Normen findet sich im Anhang (vgl. Tabelle 56) und zudem eine Übersicht zu den Abweichungen von Normen bzw. Vorgaben nach Labor (vgl. Tabelle 57, S. 233 und Tabelle 58, S. 234). 7 Labore arbeiteten mit abweichender Einwaage.

Insgesamt 6 Labore haben die Säurezugabe variiert. 3 Labore haben die Säuremenge um 50 % oder mehr erhöht, ein Labor hat die Säurezugabe halbiert. 2 Labore haben das Säureverhältnis abgeändert und einen inversen Königswasseraufschluss durchgeführt ($HCl:HNO_3 = 1:4$ bzw. $1:5$). Beide Labore wendeten den inversen Königswasseraufschluss nur für ihre Mikrowellenaufschlüsse an. Diese Anwendung zielt möglicherweise darauf ab, einen hohen Chlorgasdruck zu verhindern und das Mikrowellengerät zu schonen. Die Extraktionsdauer wurde von 5 Laboren deutlich abgeändert. 4 Labore haben die Dauer um 500 % und mehr erhöht (vor allem Mikrowellenaufschlüsse, hier ist nach DIN EN 16174:2012 eine Dauer von 10 Minuten ausreichend). Ein Labor hat die Dauer beim Rückflussaufschluss um annähernd 60 % reduziert (50 min statt 120 min).

Die Kalibrierung war je nach Verfahren unterschiedlich. Für die Photometrie wurden im Schnitt 10 Kalibrierpunkte verwendet, für die ICP-OES und die ICP-MS im Mittel 5. 2 Labore haben mutmaßlich nur zwei- oder einstufig kalibriert, da ein Minimum von 0,0 mg/l angegeben wurde. Hier ist also wahrscheinlich der Blindwert als eigener Kalibrierpunkt gewertet worden. 6 Labore mit insgesamt 44 Messwerte lagen nach Berechnung oberhalb ihrer angewendeten Kalibrierung.

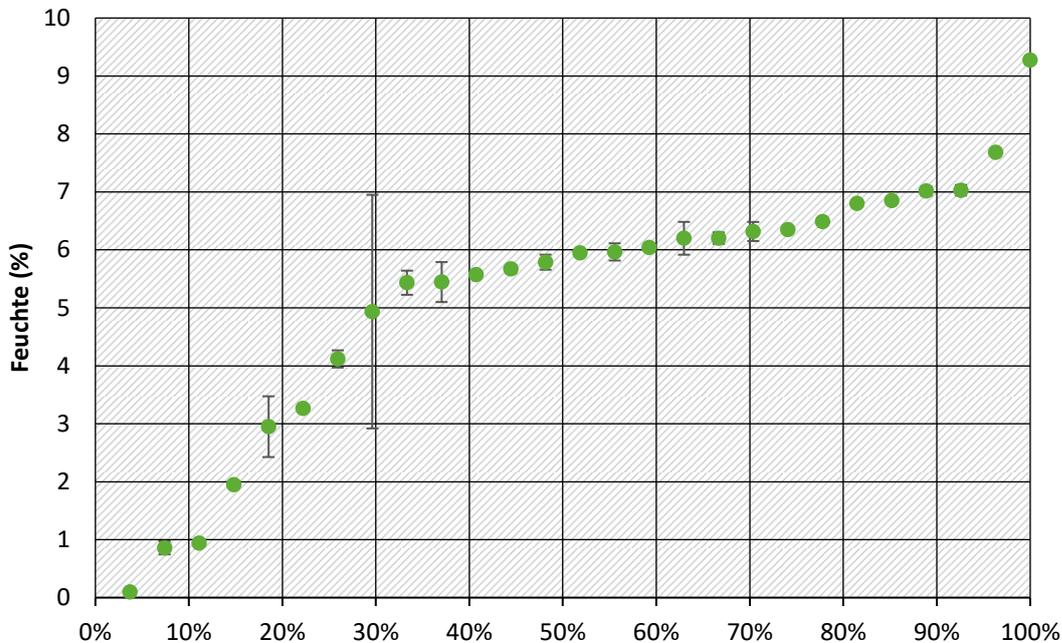
Eine eindeutige Korrelation zwischen abweichenden Parametern oder einer Überschreitung des Kalibrierbereichs und den Ausreißern konnte nicht festgestellt werden. Der B-Ausreißer (VKL 11B) hat zwar die Säuremenge und Extraktionsdauer stark reduziert. Hier wurde jedoch ein stark erhöhter Phosphorwert von 37,3 g/kg gemessen, was einem z-score von 8,2 (Abweichung in Standardabweichungen vom arithmetischen Mittel \bar{x}) entspricht. Die Ausreißer vom Typ C (erhöhte Wiederholstandardabweichung) waren hinsichtlich der Geräteparameter größtenteils unauffällig. Eine Ausnahme stellt VKL 8D dar, welcher nach inversem Königswasseraufschluss und außerhalb des angesetzten Kalibrierbereichs gemessen wurde. Allerdings ist zu beachten, dass alle anderen Messwerte des Labors 8 (8A, 8B, 8C) unauffällig waren.

An der ICP-OES wurde teilweise auf mehreren Emissionslinien gemessen, zu 70 % war die Linie 213,618 nm beteiligt. Bei der photometrischen Bestimmung mittels Ammoniummolybdat wurde von den Laboren im Ringversuch nur die Linie bei 880 nm für die Auswertung berücksichtigt.

Als Mindestanzahl war nach Vorgaben des Probenbegleitschreibens eine P-Bestimmung von mindestens 3 unabhängigen Einwaagen erforderlich. Alle Labore haben diese Vorgabe befolgt. 29 von 248 Messwerte wurden durch eine höhere Anzahl (maximal 10) von Replikaten bestimmt.

Abbildung 68: Feuchtegehaltergebnisse der Ringversuchsprobe

Summenkurve der bestimmten Feuchtegehalte



Für die separate Bestimmung des Feuchtegehalts sollten mindestens Duplikate bestimmt werden. Im Mittel wurden auch hier Triplikate bestimmt, maximal 6 unabhängige Einwaagen. Allerdings lieferte ein Labor auch auf Nachfrage keine Werte. Die Feuchtebestimmung erfolgte größtenteils über Gravimetrie, also Bestimmung im Trockenschrank bei 105 °C. In 5 Fällen wurde eine Feuchtwaaage eingesetzt.

Der gemessene Feuchtegehalt lag im Mittel bei 5,2 %, der Maximalwert bei 9,3 %. Durch suboptimale Lagerungsbedingungen können solche Extremwerte auftreten. Allerdings müsste sich dieser hohe Wasseranteil auch durch einen niedrigeren gemessenen P-Gehalt im Ergebnis niederschlagen. Das Labor 28 wies jedoch für beide durchgeführten VK A und B einen positiven z-Score von 0,1 bzw. 0,4 auf – es lag also leicht über dem jeweiligen VK-Mittelwert.

Die Wahrscheinlichkeit eines Fehlers bei der Bestimmung ist bei niedrigen Werten < 2 % groß, da organisches Material wie Klärschlamm hygroskopisch ist und die Ringversuchsproben vor Versand eine Restfeuchte von etwa 4 % aufwiesen. Zu dieser Vermutung passt, dass die 3 Labore 14, 26 und 30 (welche weniger als 1 % Feuchte gemessen hatten) mit ihren Messwerten nicht deutlich oberhalb des Mittelwerts lagen. 2 dieser 3 Labore waren notifizierte Stellen und somit für die künftige Klärschlammuntersuchung nach AbfklärV zugelassen. Eine Übersicht zu den gemessenen Feuchteanteilen und den eingesetzten Messmethoden sowie allen Phosphorgehalten nach Labor und VK findet sich im Anhang (Tabelle 55, S. 224).

Die Entscheidung, den Feuchtegehalt aus der Messwertberechnung auszuschließen war angesichts der schwankenden Feuchtwerte richtig. Bezogen auf den Gesamtmittelwert des Ringversuchs von 25,3 g/kg würde der Feuchtegehalt von maximal 9,3 % eine Änderung des Werts um bis zu 2,6 g/kg bewirken, also mehr als 10 %.

Für die Entscheidung, ob der Klärschlamm die Rückgewinnungsgrenze unterschreitet, hängt jedoch vom Phosphorgehalt bezogen auf die Trockenmasse ab. Es ist somit wichtig, die korrekte Bestimmung des Wassergehalts in den Laboren hervorzuheben, da sich fehlerhafte Werte für die Matrix Klärschlamm spürbar auf die Resultate auswirken.

6.4 Diskussion Analytikvergleich Phosphorbestimmung in Klärschlamm: Schlussfolgerungen für die Umsetzung der AbklärV

In der Untersuchung an 15 verschiedenen Klärschlämmen wurde festgestellt, dass die VK nach ANOVA und *t*-Test signifikant unterschiedliche Phosphorergebnisse liefern. Hier scheinen sich sowohl Aufschluss als auch experimentelle Analytik signifikant auszuwirken. Hohe Ausbeuten liefern die ICP-OES nach Mikrowellenaufschluss und die photometrische Bestimmung nach Mikrowellenaufschluss.

Die niedrigsten Ergebnisse liefert die photometrische Bestimmung nach erweitertem Rückflussaufschluss und hier insbesondere Proben mit hohen Kohlenstoffgehalten und entsprechend höherer HNO₃-Zugabe. Insgesamt gibt es die Tendenz, dass die ICP-OES höhere Ergebnisse liefert als die ICP-MS und die Photometrie und der Mikrowellenaufschluss höhere Ergebnisse als der Rückflussaufschluss. Über alle Klärschlämme gemittelt liegen die maximalen Schwankungen zwischen den VK jedoch bei weniger als $\pm 15\%$, einzeln nach Klärschlamm maximal bei $\pm 21\%$. Die VK A (Mikrowelle und OES) zeichnet sich zudem durch die tendenziell (keine Prüfung auf Signifikanz) niedrigste Vergleichsstandardabweichung aus, die gemittelt über alle Klärschlämme als einzige VK bei unter 2 % lag.

Die Ergebnisse werden im Ringversuch mit einem Klärschlamm insofern bestätigt, dass auch hier die ICP-OES höhere Ergebnisse liefert als die anderen Messverfahren und der Mikrowellenaufschluss höhere Ergebnisse als der Aufschluss unter Rückflussbedingungen. Signifikante Unterschiede wurden jedoch nur für die VK F im Vergleich zu den VK A-C festgestellt oder im Methodenvergleich Photometrie und ICP-OES. Dies liegt daran, dass durch die erhöhte Vergleichsstandardabweichung zwischen den Laboren der *t*-Test hier weniger schnell anschlägt.

Allgemein haben die ICP-MS und die photometrische Bestimmung mit Ammoniummolybdat einige strukturelle Nachteile (je nach Messmethode z. B. keine Ausweichmassenzahl, hohe Verdünnungen, größerer Zeitaufwand, unterschiedliche Ergebnisse nach Wellenlänge, wenig Anwendung für Phosphormessung in Klärschlamm, nur ein Parameter messbar) gegenüber der ICP-OES-Messung von Phosphor.

Die Photometrie wurde originär für wässrige Proben entwickelt und nicht für Klärschlamm, zudem stellt der Königswasseraufschluss keine für diese Methode geprüfte Extraktion dar. Im Ringversuch haben alle Labore die ICP-OES als Messmethode angewandt.

Beim Rückflussaufschluss haben sich calciumreiche Klärschlämme als schwierig in der Handhabung erwiesen, da besonders lange Wartezeiten nötig waren und die Proben bei der Säurezugabe besonders stark hochschäumten.

Da im Ringversuch nur mit einem Klärschlamm gearbeitet wurde, sind die Ergebnisse als Grundlage für Verfahrenskenndaten hinsichtlich der betrachteten Normen nicht ausreichend. Hinzu kommt, dass für einzelne VK und hier insbesondere für die Photometrie die Erfahrung im Klärschlambereich fehlt.

Auch mit gezielter Ansprache von Laboren, die in diesem Bereich akkreditiert sind, war nur eine Teilnahme von 8 teilweise nicht akkreditierten Laboren möglich. Im Ringversuch hat sich auch der Einfluss der Trockenmassebestimmung gezeigt. Eine fehlerhafte Handhabung der Proben

und erniedrigte Feuchtegehalte können den Phosphorgehalt bezogen auf die Trockenmasse so künstlich erhöhen.

Zusammenfassend können die im Vorhaben betrachteten Methoden als vergleichbar, aber nicht äquivalent oder gleichwertig im engeren Sinne angesehen werden.

Aus diesen Gründen empfehlen die Vorhabennehmer*innen für die Phosphorbestimmung in Klärschlamm den Mikrowellenaufschluss mit anschließender Messung über ICP-OES, im Vorhaben als VK A gekennzeichnet. Bestimmte Methoden auszuschließen ist schon rechtlich nicht möglich, da sie als gleichwertig in der Verordnung gelistet sind. Dennoch ist eine Empfehlung denkbar beispielsweise im Rahmen der rechtssicheren Überprüfung, ob eine Anlage unter die Rückgewinnungsgrenze von 20 g P/kg TM fällt. Denn hier sind besonders genaue Messungen wichtig, während bei Kalkulation der Rückgewinnungsrate (50 % und mehr vorgeschrieben) die prozentualen Schwankungen der Phosphorwerte insgesamt kaum ins Gewicht fallen dürften.

Themenschwerpunkt: Nährstoffpotenziale in Abwässern und Klärschlämmen der Lebensmittelindustrie

7 Einleitung zu industriellen Quellen

7.1 Anfall betrieblicher Abwässer und Klärschlämme

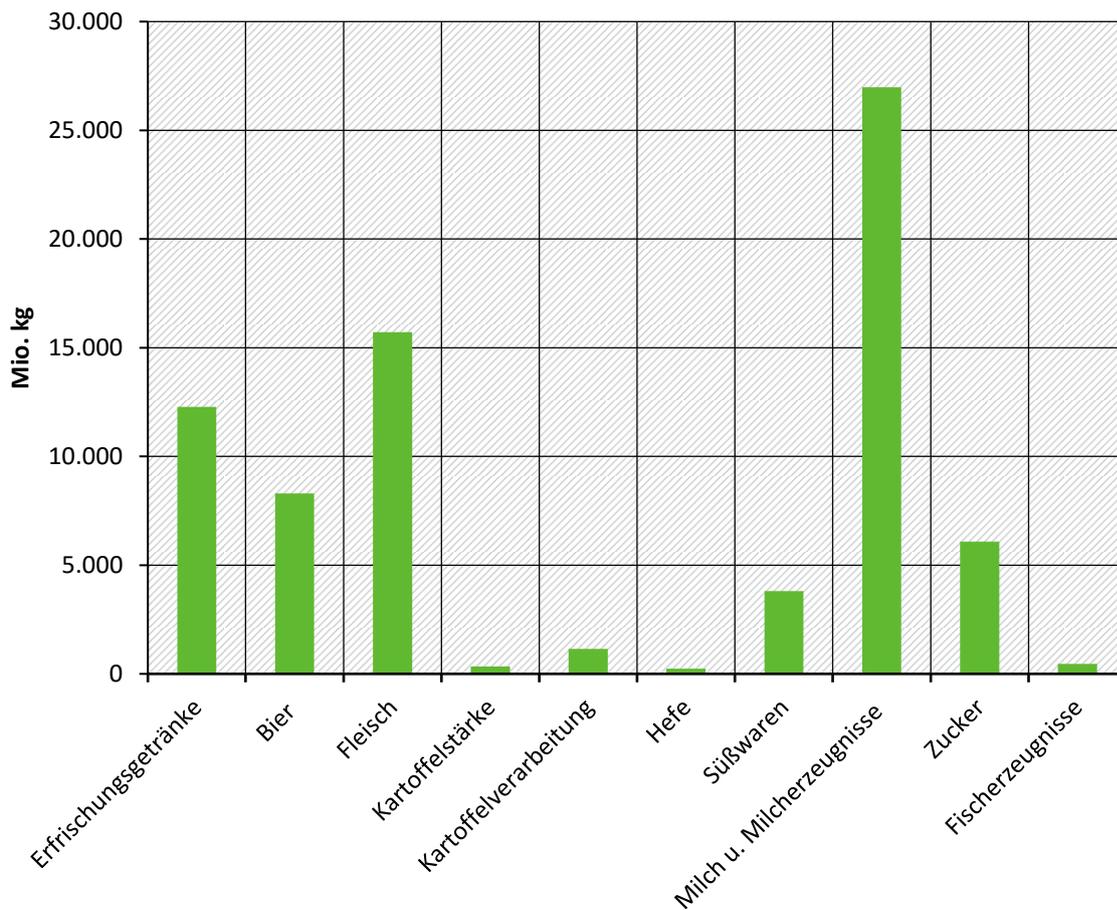
In der öffentlichen Abwasserbehandlung wurden im Jahr 2016 rund 9,6 Mrd. m³ Abwasser in über 9.000 kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen behandelt. Davon sind mit über 500 Mio. m³ rund 5 % Indirekteinleitungen aus Betrieben (DeStatis, 2018a). Es gibt jedoch auch Betriebe, die ihr Abwasser nicht über die kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen behandeln lassen können, sondern nach einer eigenen Abwasseraufbereitung direkt in die Einleitengewässer einleiten (Direkteinleiter). Nur diese Direkteinleitungen stellen deshalb zusätzliche abwasserseitige Potenziale neben den kommunalen Abwässern dar. 2016 wurden rund 17,9 Mrd. m³ industrielles Abwasser direkt eingeleitet (DeStatis, 2018a). Rund 90 % des industriellen Wasserbedarfs wurde dabei für Kühlzwecke verwendet und zu großen Teilen unbehandelt in Gewässer eingeleitet. 2.711 Betriebe verfügten über eine eigene Abwasserbehandlung mit einer behandelten Abwassermenge von insgesamt über einer Milliarde Kubikmetern, wovon rund 880 Mio. m³ direkt eingeleitet wurden (DeStatis, 2018a).

Insgesamt liegt die Situation in der Industrie anders als bei der kommunalen Abwasserbehandlung, da eine Wiederverwendung oder Rückgewinnung von Reststoffen häufiger im wirtschaftlichen Interesse liegt. Es können Einsatzstoffe substituiert werden oder der Wert der vermeintlichen Reststoffe erlaubt eine wirtschaftliche Rückgewinnung. Trotzdem ist davon auszugehen, dass auch in der Industrie noch ökologisch und strategisch wichtige Rückgewinnungspotenziale vorliegen. In dem Dokument „Vollzugshinweise zur Umsetzung der Klärschlammverordnung“ der LAGA (2020) vom 10.02.2020 wird der Klärschlamm der folgenden Branchen der Lebensmittelindustrie aufgrund seiner Ähnlichkeit mit kommunalem Klärschlamm in den Rechtsbereich der Novelle der AbfKlärV aufgenommen, sofern keine Trennung zu den sanitären Abwässern des Betriebes besteht:

1. Milchverarbeitung
2. Herstellung von Obst- und Gemüseprodukten
3. Herstellung von Erfrischungsgetränken und Getränkeabfüllung
4. Kartoffelverarbeitung
5. Fleischwarenindustrie
6. Brauereien
7. Herstellung von Alkohol und alkoholischen Getränken
8. Herstellung von Tierfutter aus Pflanzenerzeugnissen
9. Herstellung von Hautleim, Gelatine und Knochenleim
10. Mälzereien
11. Fischverarbeitungsindustrie

Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass der Klärschlamm aus sanitärabwasserfreien Abwasserbehandlungsanlagen dieser Branchen trotz Ähnlichkeit zu kommunalem Klärschlamm nicht unter die AbfKlärV 2017 fällt und eine Verwertung im Sinne der BioAbfV 1998 und der DüMV weiterhin möglich ist. Eine gezielte Phosphorrückgewinnung ist entsprechend nicht verpflichtend.

Abbildung 69: Produktionsmengen ausgewählter Lebensmittelbranchen im Jahr 2018



Quelle: DeStatis and BMEL (2020)

Aktuell gibt es kaum Daten zu Menge und Art der Verwertung dieser Klärschlämme. Es ist allerdings bekannt, dass die Schlämme aus der Lebensmittelindustrie häufig bodenbezogen verwertet werden oder als Co-Substrat auf Abwasserbehandlungsanlagen mit behandelt werden (Müller-Lindenlauf et al., 2014; Pascual et al., 2018; Stein, 2010; Wriege-Bechtold, 2014). Ähnlich dem kommunalen Klärschlamm gibt es aber auch hier Akzeptanzprobleme für die bodenbezogene Verwertung (Coldeway and Hannemann, 2008). Bei einem Vergleich der Produktionsmengen bedeutender Lebensmittelbranchen wird deutlich, dass in Deutschland vor allem die Fleischverarbeitung und Molkereien große Produktionsvolumina erzeugen (vgl. Abbildung 69). Da in beiden Branchen nach DWA-Merkblatt 767 (DWA, 2017) auch mit einer nennenswerten Menge an Abwasser und Nährstofffrachten zu rechnen ist, können in diesen Branchen relevante Rückgewinnungspotenziale erwartet werden.

Nach Angaben der Servicegesellschaft Tierische Nebenprodukte (STN, 2021b) entstehen bei der Fleischverarbeitung zudem jährlich mehrere Milliarden Kilogramm an Schlachtnebenprodukten, die nicht als Lebensmittel verwertet werden (z.B. Fell, Knochen und kontaminiertes Fleisch). Im Jahr 2020 wurden rund 3 Mrd. kg tierisch Nebenprodukte (Schlachtnebenprodukte und vor der Schlachtung verstorbene oder getötete Tiere) in Deutschland verarbeitet, davon entfielen rund 62 % auf die Kategorie 3 (STN, 2021b). Je nach hygienischer Bedenklichkeit werden diese Materialien in die Kategorien 1 (höchstes Risiko), 2 oder 3 eingeordnet.

Dies geschieht nach europäischer „Verordnung (EG) Nr. 1069/2009 mit Hygienevorschriften für nicht für den menschlichen Verzehr bestimmte tierische Nebenprodukte und zur Aufhebung der Verordnung (EG) Nr. 1774 / 2002“ (kurz: Verordnung über tierische Nebenprodukte).

Nach Angaben des Thüringer Landesamts für Landwirtschaft und Ländlichen Raum (vor 2018 namentlich Landesanstalt für Landwirtschaft) sind die Nährstoffgehalte in den verarbeiteten Nebenprodukten (hier Knochenmehl) hoch mit rund 7 % Stickstoff, 6 % Phosphor und 12 % Calcium (TLL, 2009). Allerdings ist die Zusammensetzung je nach Herkunft (Fleisch-, Knochen- oder Blutmehl) sehr unterschiedlich. (STN, 2021a)

Eine stoffliche Verwertung über Futtermittelzusätze oder bodenbezogene Verwertung ist nur unter sehr strengen Auflagen für Materialien der Kategorie 2 und 3 möglich (1069/2009/EG, 2009). Die thermische Verwertung innerhalb der Klärschlammverbrennung zur anschließenden Phosphorrückgewinnung aus KSA ist unzulässig ist trotz hoher Phosphorgehalte (AbfklärV, 2017). Im Gegensatz zur deutschen AbfklärV 2017 sieht die Schweizer „Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngern“ (VVEA, 2015) auch eine Phosphorrückgewinnung (ab 2026) aus anderen phosphorreichen Abfallströmen neben Klärschlamm (einschließlich Tiermehle) vor.

Die Betrachtung der Wertstoffpotenziale aus Abwässern anderer als der vorgenannten Industriezweige unterscheidet sich wiederum erheblich von denen aus kommunalen Abwässern/ Klärschlämmen. Die Vielfalt dieser Industrien in Verbindung mit der zugänglichen Datenlage macht zudem eine aussagekräftige Potenzialerhebung ganzer Branchen für spezifische Wertstoffe nahezu unmöglich. Eine Potenzialbetrachtung muss für andere Abwässer und Wertstoffe daher für jeden Betrieb fallspezifisch erfolgen. Einen kurzen Einblick in die Verbreitung der Wertstoffrückgewinnung im weitesten Sinne gibt das folgende Kapitel.

7.2 Wertstoffe in industriellem Abwasser

Die Rückgewinnung verschiedener Wertstoffe ist in der industriellen Abwasserbehandlung, anders als in der kommunalen Abwasserbehandlung, bereits weit verbreitet (Buchert et al., 2019; Lens et al., 2002). Industriebetriebe haben ein Eigeninteresse, ihre Produktionsprozesse stetig auf Möglichkeiten zum Wertstoffrecycling zu überprüfen, da dies langfristig wirtschaftliche Vorteile bieten kann. Hinzu kommen rechtliche Anforderungen, die Recyclingmaßnahmen nach dem Stand der Technik erforderlich machen können. Häufig werden Produktionsabwässer bereits kurz nach ihrem Entstehen behandelt, um Bestandteile oder das Wasser selbst, im Produktionsprozess wiederzuverwenden. Die in der Produktion eingesetzten Rohstoffe bzw. Wertstoffe liegen noch nicht so verdünnt vor wie in kommunalem Abwasser und die Kontamination mit anderen Stoffen ist häufig geringer, was die Rückgewinnung erleichtert. Hinzu kommt, dass in einigen Branchen (z. B. Halbleiterindustrie) Rohstoffe mit einer hohen Wertigkeit verwendet werden, weshalb eine Rückgewinnung sinnvoll sein kann. (Buchert et al., 2009; Gilles et al., 1994; Mulchandani and Westerhoff, 2016)

Dies führt dazu, dass lohnende Wertstoffpotenziale aus Industrieabwasser meist schon von den Unternehmen selbst identifiziert werden. Trotzdem führen der wissenschaftliche Fortschritt und Änderungen der Rohstoffpreise bzw. -Kritikalität dazu, dass kontinuierlich neue Potenziale relevant werden. Da sich die Kritikalität eines Rohstoffes nicht immer im Rohstoffpreis widerspiegelt, hat die europäische Kommission zuletzt im Jahre 2020 eine Liste mit kritischen Rohstoffen veröffentlicht (EU-Kommission, 2020). Dadurch soll die Rückgewinnung von Wertstoffen, die ggf. nicht wirtschaftlich rückgewinnbar sind, gefördert werden. Auf dieser Liste stehen Wertstoffe, wie z. B. PGE und REE, die vor allem in hochspezialisierten Industrien zum Einsatz kommen. Eine Rückgewinnung dieser Stoffe ist aufgrund der hohen Abhängigkeit der EU und der Wichtigkeit für die Industrie in der Auflistung der EU-Kommission bereits hoch priorisiert und muss zwingend weiter untersucht werden.

Bereits heute gibt es eine Vielzahl an Veröffentlichungen zu technischen Möglichkeiten, diese Wertstoffe aus Abwasser rückzugewinnen (Barros et al., 2019; Kegl et al., 2020; Li et al., 2021; Yakoumis et al., 2021). Das Potenzial dieser Wertstoffe für Deutschland ist bereits von Krüger and Adam (2015) für 24 industrielle und kommunale KSA untersucht worden.

Das berechnete Potenzial für diese beiden Wertstoffgruppen, war - gemessen an der Anzahl untersuchter Verbrennungsanlagen und im Vergleich zu den Importmengen (PGE: 7,2 Mio. kg/a; REE: 6,9 Mio. kg/a) - mit 92 kg PGE/a und 43.200 kg REE/a relativ klein. Bei dieser Berechnung sind Expositionen in Gewässer und andere Entsorgungspfade allerdings nicht berücksichtigt. Eine Betrachtung des deutschen Gesamtpotenzials dieser Wertstoffe ist ein interessanter Untersuchungsgegenstand zukünftiger Forschungsvorhaben. Für die Schaffung einer ausreichenden Datengrundlage für eine Gesamteinschätzung ist eine umfangreiche Grundlagenuntersuchung zu Abwassermengen und den Wertstoffkonzentrationen in den entsprechenden Industriezweigen erforderlich.

Durch die Liste der kritischen Rohstoffe der EU-Kommission ist auch Phosphor bzw. Phosphorit in die öffentliche Wahrnehmung gerückt worden. Der Grund für die Einordnung in diese Liste ist, dass die EU fast vollständig auf den Import angewiesen ist, vor allem aber, weil Phosphor als Pflanzennährstoff für die Nahrungsmittelproduktion nicht zu ersetzen ist.

Phosphor hat jedoch trotz seiner hohen wirtschaftlichen Bedeutung und der vollständigen Importabhängigkeit Deutschlands/ Europas bisher keinen ausreichend hohen Marktwert, wodurch für die Rückgewinnung von Phosphor aus industriellem Abwasser vielfach der entscheidende Anreiz fehlt. Dennoch gibt es bereits einige Betriebe, die eine Phosphorrückgewinnung aus Abwasser in ihre Abwasserbehandlungsanlagen integriert haben. Auffällig ist, dass es sich bei den bekannten Umsetzungsbeispielen, wie z. B. NuReSys in Niewkuerke (BE) und PHOSPAQ in Lomm (NL), ausschließlich um Betriebe der Lebensmittelindustrie handelt. (Kabbe and Rinck-Pfeiffer, 2019)

Neben den genannten und weiteren kritischen Rohstoffen auf der Liste der EU-Kommission gibt es auch Wertstoffe, die zwar nicht unter die EU-Kriterien fallen, aber trotzdem für eine Rückgewinnung in Frage kommen. Dazu gehören auch weitere Pflanzennährstoffe, wie z. B. Kalium und Stickstoff. Stickstoff kann z. B. mit dem Haber-Bosch-Verfahren aus der Luft gewonnen werden. Somit steht dieser zwar unbegrenzt zur Verfügung, die Gewinnung ist aber energetisch aufwändig und für bis zu 3 % des weltweiten Energiebedarfs verantwortlich (WDDDB, 2018). Auch Stickstoff liegt in Abwasser der Lebensmittelindustrie, im Vergleich zu kommunalem Abwasser, in hohen Konzentrationen vor und muss ebenfalls energieaufwändig aus dem Abwasser entfernt werden, um die Anforderungen der AbwV 1997 zu erfüllen.

Das Wertstoffpotenzial und der aktuelle Stand des Wissens für Abwasser aus der Lebensmittelindustrie werden in Kapitel 8.2.1 bis 8.2.4 (S. 148ff.) betrachtet. Aktuell gibt es kaum statistische Daten zu Anfall und Verbleib von Nährstoffen in dieser Branche. Es ist allerdings bekannt, dass die Schlämme aus der Lebensmittelindustrie häufig bodenbezogen verwertet werden oder als Co-Substrat auf Abwasserbehandlungsanlagen mit behandelt werden (Müller-Lindenlauf et al., 2014; Pascual et al., 2018; Stein, 2010; Wriege-Bechtold, 2014).

8 Datenauswertung industrielle Quellen

8.1 Direkt eingeleitete Abwässer

Für die Abschätzung der industriellen Quellen wurden die Schadstoffregisterdaten zu Direkteinleitungen für Stickstoff und Phosphor ausgewertet und mit den tatsächlichen Frachten abgeglichen. Die tatsächlichen Frachten wurden über Abfragen an die obersten Wasserbehörden der Länder ermittelt.

8.1.1 PRTR-Auswertung: Stickstoff- und Phosphorfrachten betrieblicher Abwässer

Beim Pollutant Release and Transfer Register (PRTR) handelt es sich um ein nach dem Vorbild der „Verordnung (EG) Nr. 166/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Januar 2006 über die Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters und zur Änderung der Richtlinien 91/689/EWG und 96/61/EG des Rates“ (kurz: PRTR-Verordnung) angelegtes Schadstoffregister der Bundesrepublik Deutschland (166/2006/EG, 2006). Nach diesem sind industrielle Betriebe seit 2008 verpflichtet, jährlich Informationen über ihre in die Luft, das Wasser und den Boden freigesetzten Schadstoffe sowie über die Verbringung ihres Abfalls und ihres Abwassers an die zuständigen Behörden zu melden.

Das deutsche PRTR enthält Informationen zu Freisetzungen von 91 (abwasserseitig: 69) verschiedenen Schadstoffen in Boden, Wasser und Luft. Neben der Information zur emittierten Fracht geben die Daten Auskunft über die Branche, die Haupt- und Nebentätigkeiten der Betriebe sowie zur Verbringung gefährlicher Abfälle.

Berichtspflichtig sind Betriebe, die über einem bestimmten Schwellenwert einleiten. Durch diese Schwellenwertregelung sollen 90 % der tatsächlich anfallenden Frachten erfasst werden. Für Stickstoff liegt dieser Schwellenwert bei 50 t/a, für Phosphor bei 5 Tonnen. Für das Jahr 2016 lagen PRTR-Daten zur Direkteinleitung von Stickstoff für etwa 5.400 Betriebe und von Phosphor für 250 Betriebe vor. Diese Daten wurden ausgewertet und mit den tatsächlich angefallenen Frachten über eine Abfrage an die Wasserbehörden verglichen.

8.1.2 Abfrage der realen Stickstoff- und Phosphorfrachten betrieblicher Abwässer

Alle direkt einleitenden Betriebe sind der AbwV 1997 unterworfen und je nach Branche von unterschiedlichen Grenzwerten betroffen. Überprüft wird die Einhaltung dieser Grenzwerte durch behördliche Kontrollen sowie kontinuierliche Selbstüberwachung. Hier gelten länderspezifische Verordnungen.

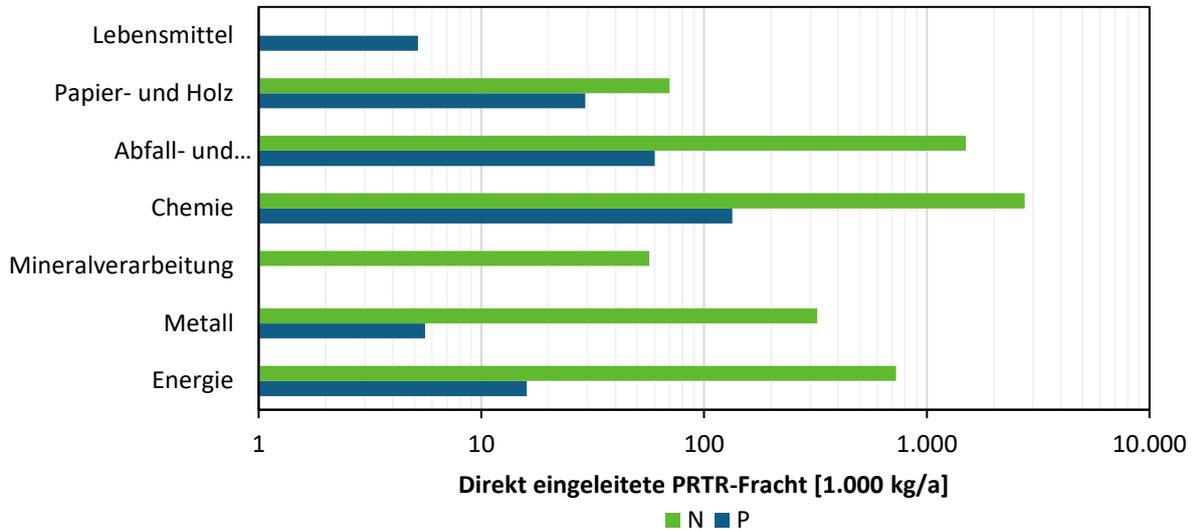
Zum Abgleich der nach PRTR berichteten Daten wurden die Daten aus der betrieblichen Selbstüberwachung in den oberen Wasserbehörden der Bundesländer abgefragt. Es konnten jedoch nur elektronischen Daten ausgewertet werden (in manchen Bundesländern liegen die Daten nicht digitalisiert vor). Für manche Bundesländer lagen alternativ Daten aus der behördlichen Überwachung vor. Insgesamt konnten Frachten aus 13 Bundesländern ausgewertet werden, zum Teil auch mit Branchenbezügen.

8.1.3 Direkt emittierte Nährstofffrachten nach PRTR und Abfrage im Vergleich

Hinsichtlich des direkt eingeleiteten Nährstoffpotenzials nach PRTR ist die chemische Industrie der größte Nährstoffemittent, gefolgt von der privaten Abfall- und Abwasserindustrie (vgl. Abbildung 70). Die Lebensmittelindustrie fällt entgegen den Erwartungen von hohen Nährstoffpotenzialen mit nur 5.000 kg Phosphor ins Gewicht. Als Gesamtemissionen ergibt sich aus dem Schadstoffregister eine Gesamtfracht von rund 250.000 kg Phosphor und 5,4 Mio. kg Stickstoff. Das sind weniger als 5 % (P) bzw. 10 % (N) der Frachten aus kommunalem Abwasser.

Abbildung 70: N- und P-Emissionen nach PRTR im Jahr 2016 nach Industriezweigen

Jährliche Direkteinleitungen von nach PRTR berichtspflichtigen Betrieben; logarithmische Skala

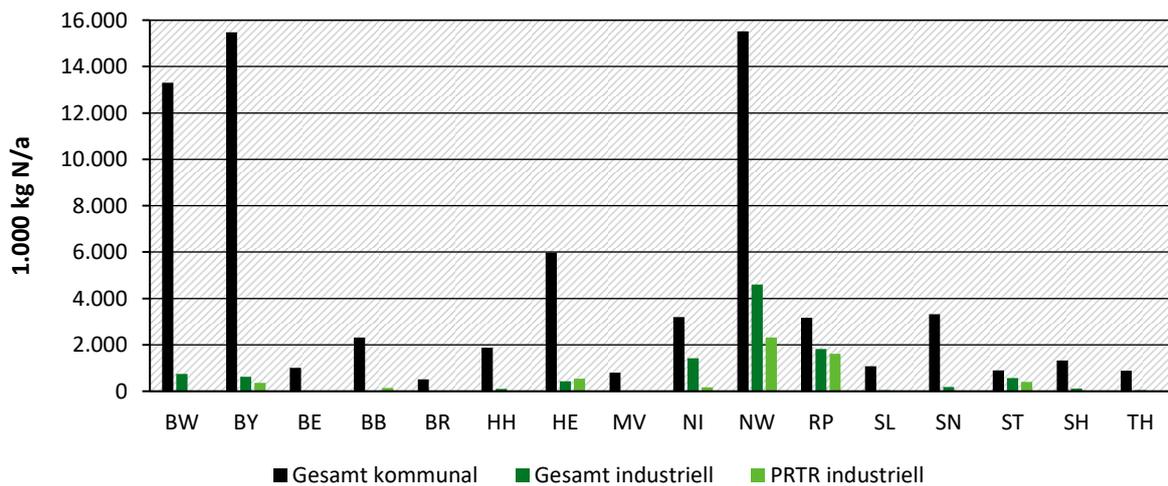


Quelle: Thru.de (2020)

Zu berücksichtigen ist jedoch, dass nur Betriebe mit sehr hohen Frachten berichtspflichtig sind und in diese Bilanz mit eingehen (> 5.000 kg P/a und 50.000 kg N/a). Von den kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen überschreiten meist nur Anlagen der GK 5 diese Kapazitätswerte. Insbesondere die kleineren Anlagen haben jedoch häufig eine weniger effiziente Phosphorelimination und deshalb einen proportional hohen Anteil an der Gesamtfracht (vgl. Abbildung 70).

Abbildung 71: Direkt eingeleitete Stickstoff-Frachten industrieller und kommunaler Herkunft 2016

Abgleich mit PRTR-berichtspflichtigen Frachten



Quelle: DeStatis (2018a); Thru.de (2020); Abfragen an Länder (vgl. Anhang)

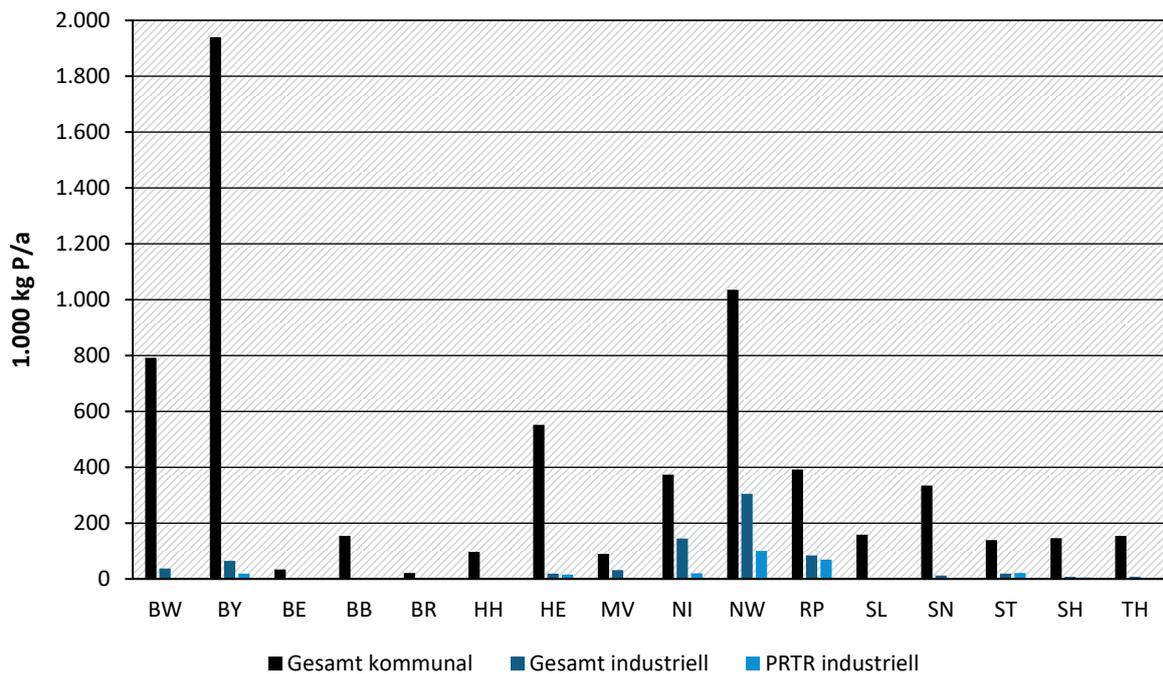
Tabelle 59, S. 237)

Auf Grundlage dieser Daten können deshalb keine landesweiten branchenspezifischen Nährstoffpotenziale ermittelt werden. Deshalb wurden in den Bundesländern Anfragen zu den tatsächlich eingeleiteten Nährstofffrachten aus der Industrie gestellt. Diese tatsächlichen Frachten konnten in 13 von 16 Bundesländern ermittelt werden (vgl. Abbildung 71; Abbildung 72).

Größere zusätzliche Mengen, die hier nicht ermittelt werden konnten, sind jedoch nur noch für Brandenburg zu erwarten.

Abbildung 72: Direkt eingeleitete Phosphor-Frachten industrieller und kommunaler Herkunft 2016

Abgleich mit PRTR-berichtspflichtigen Frachten



Quelle: DeStatis (2018a); Thru.de (2020); Abfragen an Länder (vgl. Anhang

Tabelle 59, S. 237)

In den meisten Fällen handelt es sich um geringe (oft < 10 %) Nährstoffmengen verglichen mit der kommunalen Abwasserbehandlung. Ausnahmen sind Nordrhein-Westfalen, Rheinland-Pfalz, Niedersachsen und Sachsen-Anhalt, deren Nährstofffrachten aus Industrieabwässern zum Teil über 50 % der kommunalen Frachten erreichen. Zum Teil ist dies tatsächlich auf einzelne sehr große Einleiter zurückzuführen – in diesen Einzelfällen wird somit der Anspruch des PRTR erfüllt, über wenige große Einleiter die entscheidenden Emissionen zu erfassen.

Doch im Vergleich zu den PRTR-Daten sind die tatsächlich emittierten Frachten häufig deutlich höher als berichtet. So werden nach dem Umweltportal Thru.de (2020) für das Jahr 2016 in 9 Bundesländern keine Stickstoff- und Phosphorfrachten berichtet (weitere Erläuterungen zu Thru.de vgl. Kapitel 3.1). Für Berlin und Bremen konnten auch keine realen Frachten ermittelt werden.

Insgesamt wurden durch die PRTR-Berichte nach dieser Abfrage im Jahr 2016 rund die Hälfte der tatsächlichen industriellen Stickstoff-Einleitungen und etwa ein Drittel der Phosphor-Einleitungen erfasst. Diese Anteile sind signifikant geringer als die nach PRTR-Verordnung angestrebten 90 %.

Die Lebensmittelindustrie tauchte wegen der hohen Schwellenwerte in den Berichtsdaten nur am Rande auf mit einem einzigen Betrieb und etwa 6 Tonnen Phosphor im Jahr 2016 (vgl. Abbildung 70). Aus den Abfragen an die Bundesländer geht dagegen hervor, dass über 260.000 kg Stickstoff und 18.000 kg Phosphor aus dieser Branche stammen. Für diese Auswertung standen lediglich Daten aus 7 Bundesländern zur Verfügung, da die restlichen Rohdaten anonymisiert vorlagen.

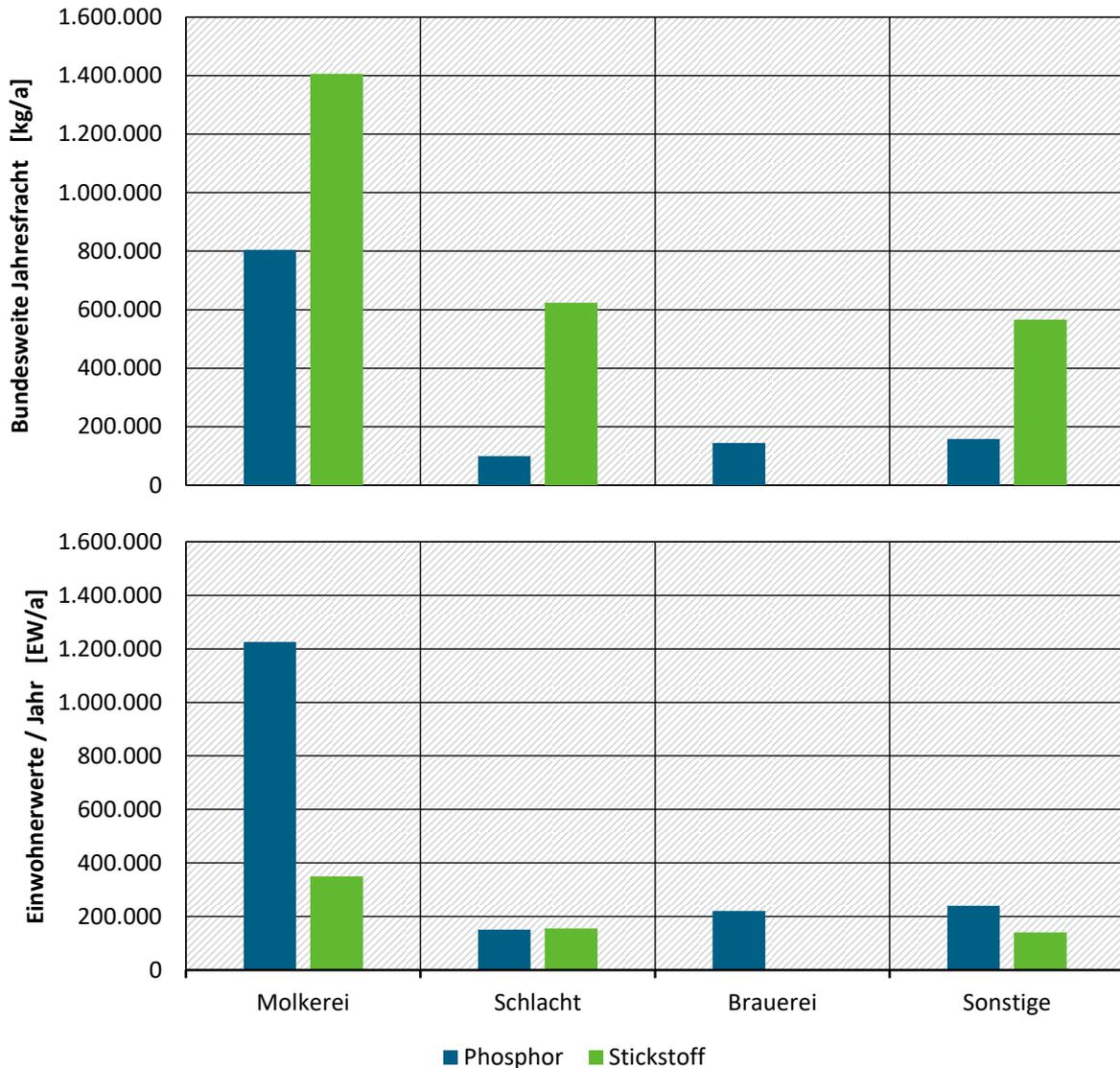
Insgesamt wurden über die Abfragen an die Bundesländer direkt eingeleitete Nährstofffrachten von 10,7 Mio. kg Stickstoff und 0,7 Mio. kg Phosphor aus industriellen Abwasserbehandlungsanlagen festgestellt. Diese Potenziale werden über die AbfklärV 2017 nicht erfasst und stellen somit zusätzliche Potenziale dar. Im Vergleich zu den der Nährstofffrachten aus kommunalem direkt eingeleitetem Abwasser kommen sie auf einen Anteil von 12-15 %, im Vergleich zum kommunalen Klärschlamm auf einen geringeren Anteil von 12 % (N) bzw. 1 % (P).

8.2 Indirekt eingeleitete Abwässer

Im Rahmen dieser Studie wurden die indirekt eingeleiteten Abwasserfrachtdaten von Phosphor und Stickstoff für Betriebe der Lebensmittelindustrie, Milchindustrie, Fleischindustrie, Brauereindustrie, Kartoffelindustrie, Hefeindustrie und Fischereindustrie ausgewertet, wobei keine Betriebe aus der Hefe- und Fischereindustrie im PRTR gemeldet sind.

Abbildung 73: Bundesweite Phosphor- und Stickstofffrachten der Lebensmittelindustrie im Jahr 2018 aus dem PRTR und Umrechnung in Einwohnerwerte

Annahme: 0,657 kg P/(EW · a); 4,015 kg N/(EW · a)



Quelle: Thru.de (2020)

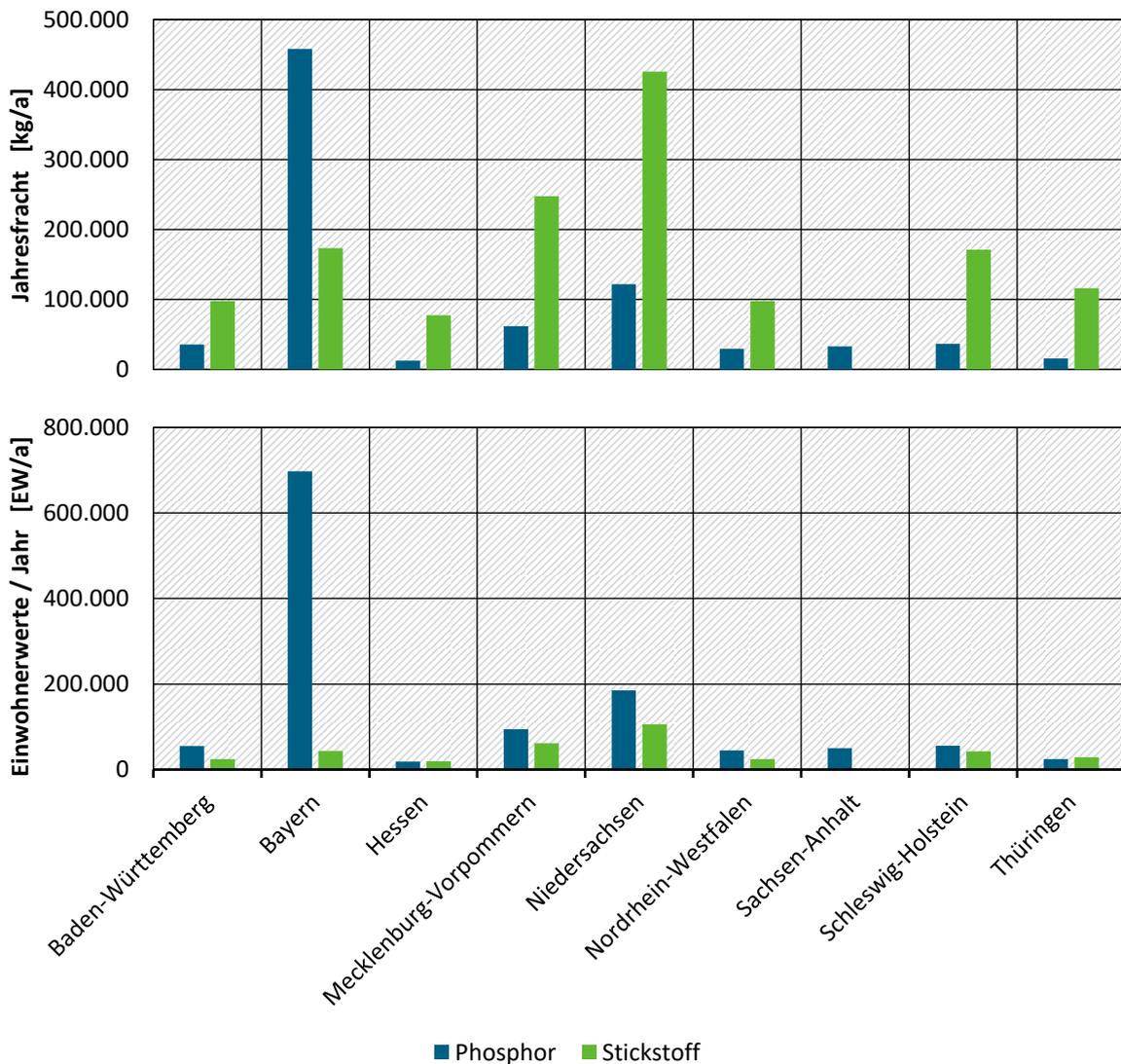
In den Auswertungen sind entsprechend nur die Nährstofffrachten von Betrieben enthalten, die in kommunale Abwasserbehandlungsanlagen eingeleitet werden und die genannten Schwellen überschreiten. Nicht berücksichtigt sind die Nährstoffe, die in betrieblichen Abwasserbehandlungsanlagen entfernt werden und Nährstoffe von Anlagen, die die Schwellen nicht überschreiten. Abbildung 73 zeigt die im Jahr 2018 durch die Betriebe der Milchverarbeitenden, fleischverarbeitenden sowie Brauerei- und sonstigen Lebensmittelindustrie abgeleiteten, beim PRTR in Deutschland gemeldeten Gesamfrachten von Phosphor und Stickstoff und stellt diese den daraus berechneten EW gegenüber.

8.2.1 Molkereien und Milchverarbeitende Industrie

Im Jahr 2018 waren 14 Milchbetriebe in Deutschland aufgrund ihrer Stickstofffrachten (≥ 50.000 kg/a) und 37 Milchbetriebe aufgrund ihrer Phosphorfrachten (≥ 5.000 kg/a) im Abwasser im PRTR gemeldet.

Abbildung 74: Bundeslandspezifische Phosphor- und Stickstofffrachten der milchverarbeitenden Industrie im Jahr 2018 aus dem PRTR und Umrechnung in Einwohnerwerte

Annahme: 0,657 kg P/(EW · a); 4,015 kg N/(EW · a)



Quelle: PRTR Lebensmittelindustrie 2018 (Thru.de, 2020)

In Abbildung 74 sind die durch die Betriebe der milchverarbeitenden Industrie abgeleiteten Gesamtfrachten und die berechneten EW für die jeweiligen Bundesländer dargestellt. Die abgeleitete Stickstofffracht summiert sich auf 1,4 Mio. kg Stickstoff, was einem EW von 350.000 EW entspricht. Die durch Milchbetriebe indirekt eingeleitete Gesamtfracht für Phosphor summiert sich auf 805 t. Diese Menge entspricht 1.125.000 EW. Davon hatte ein Einzelbetrieb einen Anteil von ca. 14 %. Dieser leitete 2018 beispielsweise 167.000 kg Phosphor ($\hat{=}$ 250.000 EW) in eine kommunale Abwasserbehandlungsanlage ein.

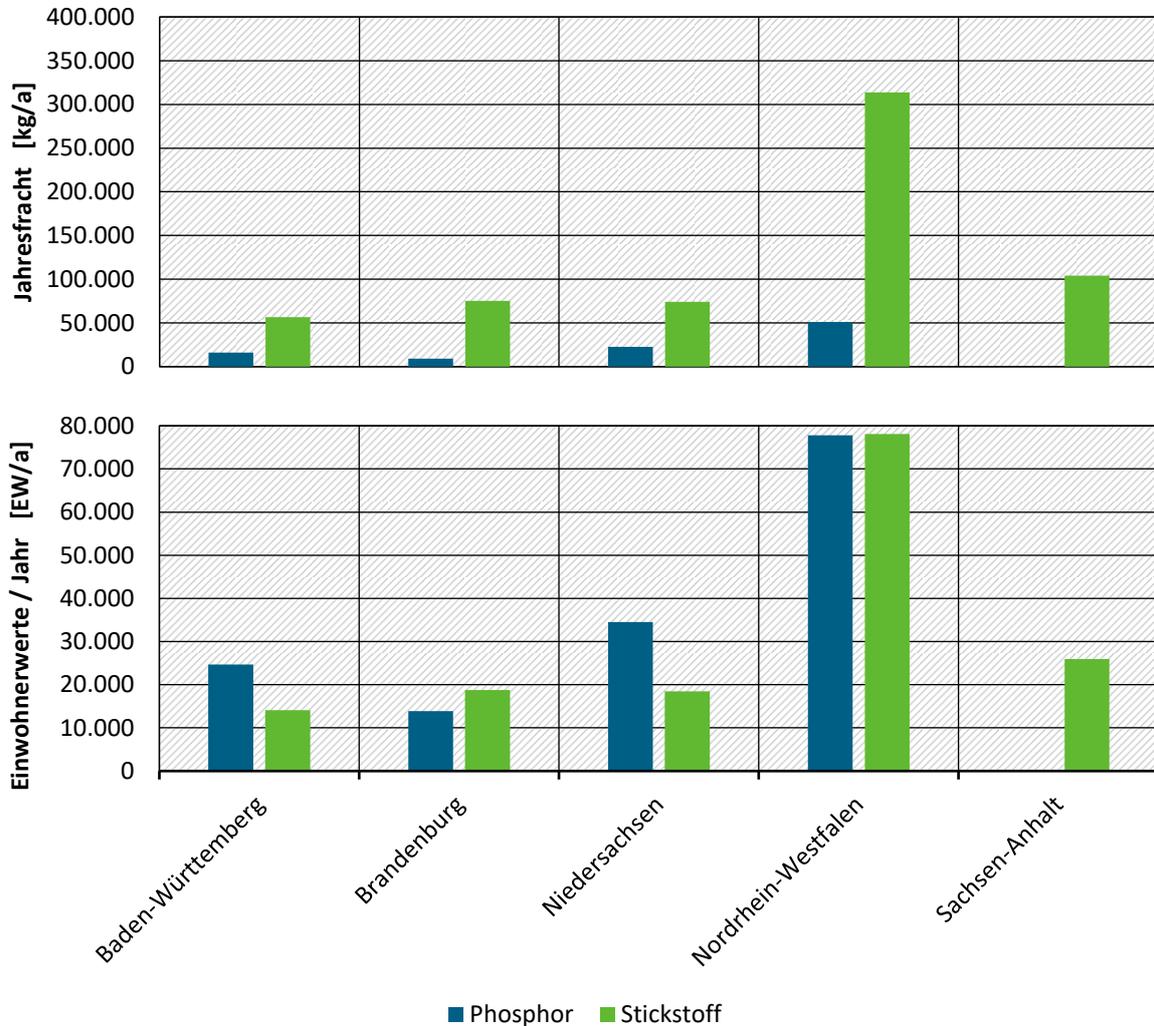
8.2.2 Schlachtereien und Fleischverarbeitende Industrie

Im PRTR waren im Jahr 2018 in Deutschland 6 fleischverarbeitende Betriebe aufgrund ihrer Stickstofffrachten im Abwasser (≥ 50.000 kg/a) gemeldet. Im gleichen Jahr waren aufgrund ihrer Phosphorfrachten (≥ 5.000 kg/a) 9 fleischverarbeitende Betriebe gemeldet. In Abbildung 75 sind die gemeldeten Frachten der Fleischverarbeitungsindustrie und deren berechnete EW je

Bundesland dargestellt. Die abgeleitete Stickstofffracht beträgt 624.000 kg Stickstoff, was einem EW von 155.000 EW entspricht.

Abbildung 75: Bundeslandspezifische Phosphor- und Stickstofffrachten der fleischverarbeitenden Industrie im Jahr 2018 aus dem PRTR und Umrechnung in Einwohnerwerte

Annahme: 0,657 kg P/(EW · a); 4,015 kg N/(EW · a)



Quelle: Thru.de (2020)

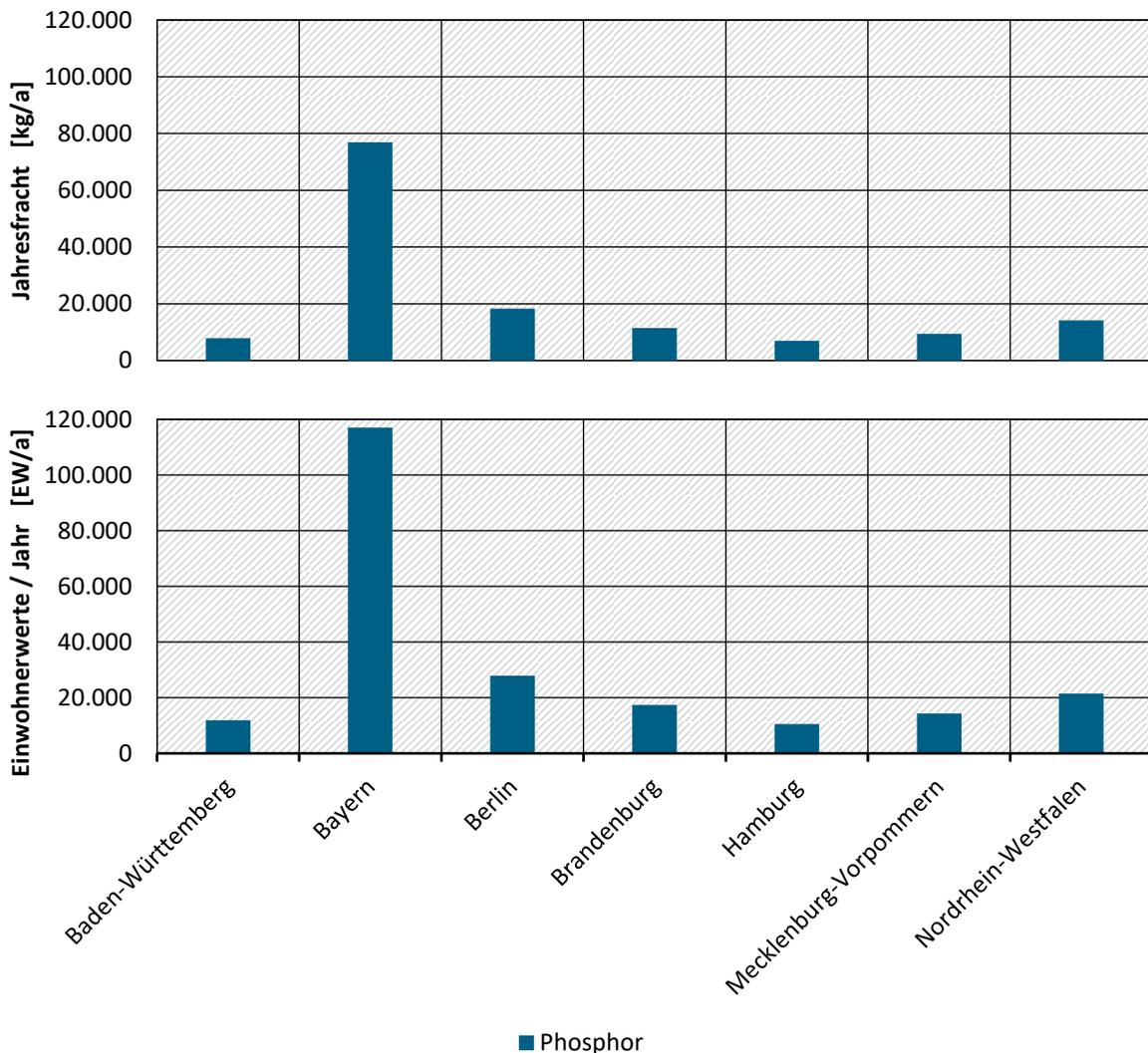
Im Jahr 2018 leitete ein Einzelbetrieb dabei 225.000 kg Stickstoff (\cong 56.000 EW) in eine kommunale Kläranlage ein, was ca. 36 % der im PRTR erfassten Gesamtfracht an Stickstoff entspricht. Die durch fleischverarbeitende Betriebe indirekt eingeleitete Gesamtfracht für Phosphor von 99.000 kg entspricht 150.000 EW.

8.2.3 Brauereiindustrie

Im PRTR waren im Jahr 2018 11 Brauereien in Deutschland aufgrund ihrer Phosphorfrachten (\geq 5.000 kg/a) gemeldet. Für diesen Industriezweig lagen keine aufgrund ihrer Stickstofffrachten gemeldeten Betriebe im Register vor.

Abbildung 76: Bundeslandspezifische Phosphor- und Stickstofffrachten der Brauerei Industrie im Jahr 2018 aus dem PRTR und Umrechnung in Einwohnerwerte

Annahme: 0,657 kg P/(EW · a); 4,015 kg N/(EW · a)



Quelle: Thru.de (2020)

In Abbildung 76 sind die im Jahr 2018 durch die Betriebe der Brauereiindustrie abgeleiteten Gesamtfrachten und die dafür berechneten EW für die verschiedenen Bundesländer dargestellt. Die abgeleitete Phosphorfracht summiert sich auf 145.000 kg Phosphor und entspricht 220.000 EW.

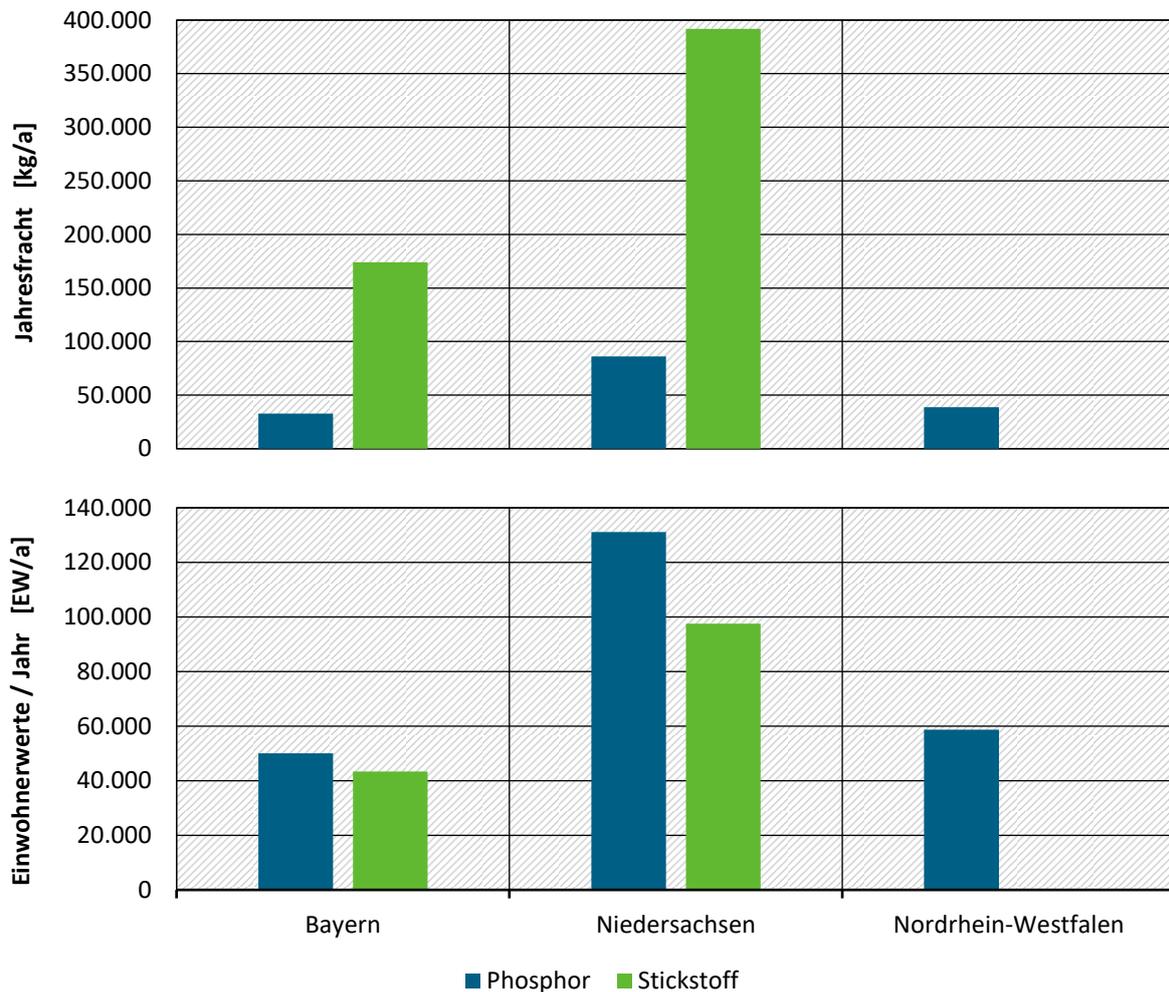
Auch in dieser Branche sind einige wenige Betriebe für den Großteil der Gesamtfracht verantwortlich. Beispielsweise leitete ein Betrieb im Jahr 2018 34.000 kg Phosphor (\cong 52.000 EW) in kommunale Abwasserbehandlungsanlagen ein, was ca. 24 % der im PRTR erfassten Gesamtfracht des Phosphors entspricht.

8.2.4 Andere Lebensmittelbranchen

In dem PRTR gelistete Betriebe, die unter keine der zuvor aufgeführten Branchen der Lebensmittelindustrie (Milchverarbeitung, Fleischverarbeitung, Brauerei) fallen, sind in der folgenden Abbildung 77 dargestellt.

Abbildung 77: Bundeslandspezifische Phosphor- und Stickstofffrachten verschiedener Lebensmittelbranchen aus dem PRTR und Umrechnung in Einwohnerwerte

Annahme: 0,657 kg P/(EW · a); 4,015 kg N/(EW · a)



Quelle: Thru.de (2020)

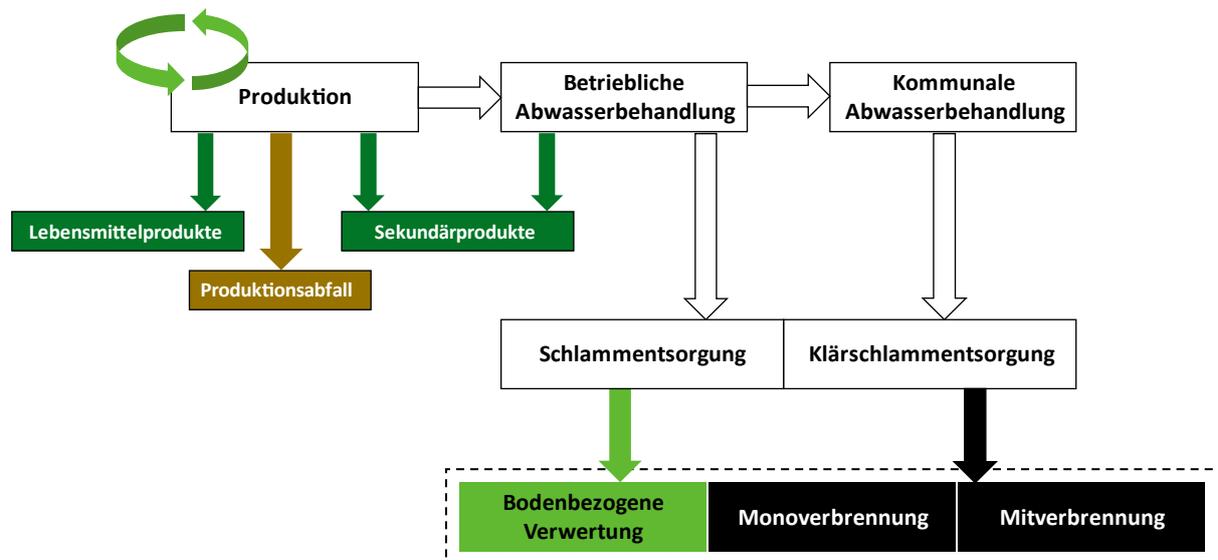
Insgesamt wurden in der Lebensmittelbranche 7 weitere Betriebe im Jahr 2018 im PRTR gemeldet. Darunter fallen Betriebe aus der Stärke-, Zucker-, Speiseeis- oder Margarineherstellung. Aufgrund der geringen Anzahl der Betriebe werden diese zusammengefasst und gemeinsam betrachtet. Besonders auffällig ist ein Betrieb aus der Stärkeproduktion, der mit 79.000 kg für fast die Hälfte der Gesamtfracht dieser Branchenbetrachtung verantwortlich ist.

8.3 Die Lebensmittelindustrie als Hauptquelle für zusätzliche Nährstoffpotenziale

8.3.1 Umgang mit Nährstoffen in der Lebensmittelindustrie

In der Lebensmittelindustrie werden bereits vielfältige Möglichkeiten genutzt, um den Rohstoffseinsatz zu minimieren und Stoffkreisläufe zu schließen. Abbildung 78 zeigt den Verbleib von Nährstoffen in der Branche. Neben den Lebensmittelprodukten fallen in der Regel auch Reststoffe an. Auch wenn in der Lebensmittelindustrie viele Reststoffe als Sekundärprodukte verwertet werden, ist eine vollständige Vermeidung von Abfällen kaum möglich (Adenso-Diaz and Mena, 2014).

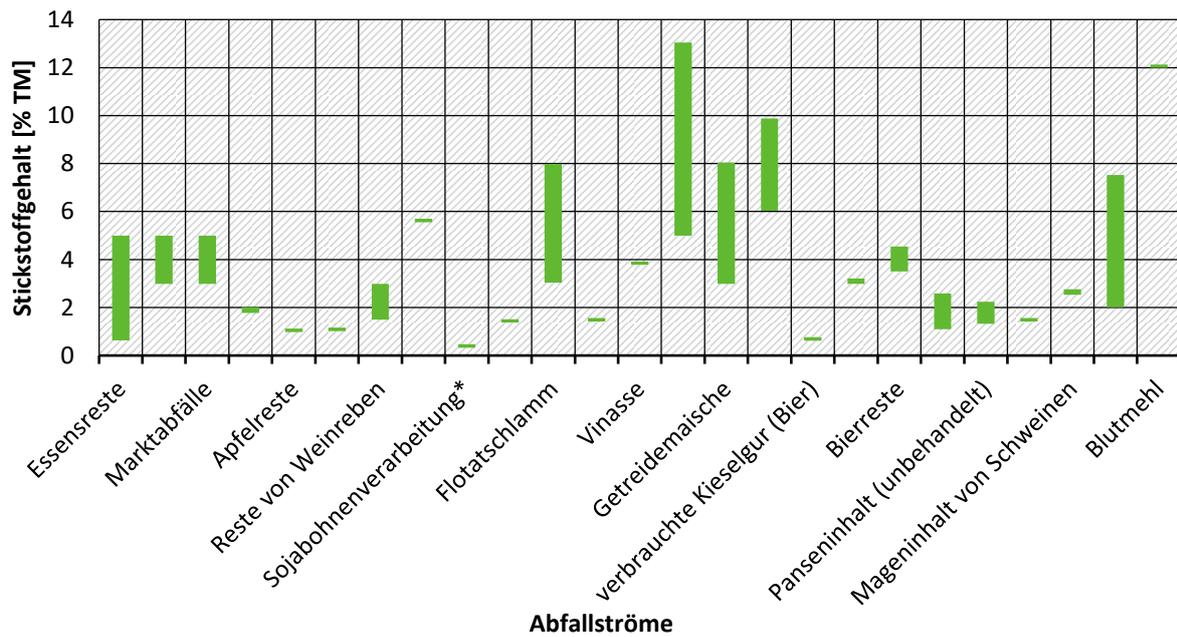
Abbildung 78: Entsorgung von Abfällen aus der Produktion von Lebensmitteln



2 besonders häufig genutzte Verwertungswege sind die Abgabe von Reststoffen in die Futtermittelproduktion, z. B. Molke aus der Milchverarbeitung, und in die Landwirtschaft, wie z. B. Vinassesalz aus der Hefeproduktion (Durham and Hourigan, 2007; Rosenwinkel et al., 2020; Sarkar et al., 2014). Insbesondere die Nährstoffgehalte sind für viele Reststoffe die wertgebenden Bestandteile und entsprechend für die Kreislaufführung zu berücksichtigen. In Abbildung 79 bis Abbildung 79 sind Abfallströme aus der Lebensmittelindustrie mit den entsprechenden Nährstoffwerten aufgeführt.

Unter den Reststoffen mit hohen Nährstoffgehalten befinden sich auffällig viele Reststoffe aus der fleischverarbeitenden Industrie. Andere Beispiele sind die Vinasse aus der Hefeherstellung und Reststoffe aus der Kartoffelverarbeitung, mit jeweils hohen Kalium- und Stickstoffgehalten. Während eitere Reststoffe direkte Abfälle aus der Produktion sind, ist der Flotatschlamm ein Reststoff, der bei der industriellen Abwasserbehandlung anfällt. Ein bedeutender Reststoffstrom der Lebensmittelindustrie ist Abwasser, zum Beispiel aus der Anlagenreinigung, in dem die Nährstoffe stark verdünnt vorliegen. Je nach Abwasserbeschaffenheit und -menge wird das Abwasser vor Ort behandelt oder indirekt eingeleitet und in einer kommunalen Anlage mitbehandelt.

Abbildung 79: Stickstoffgehalte verschiedener Abfallströme der Lebensmittelindustrie

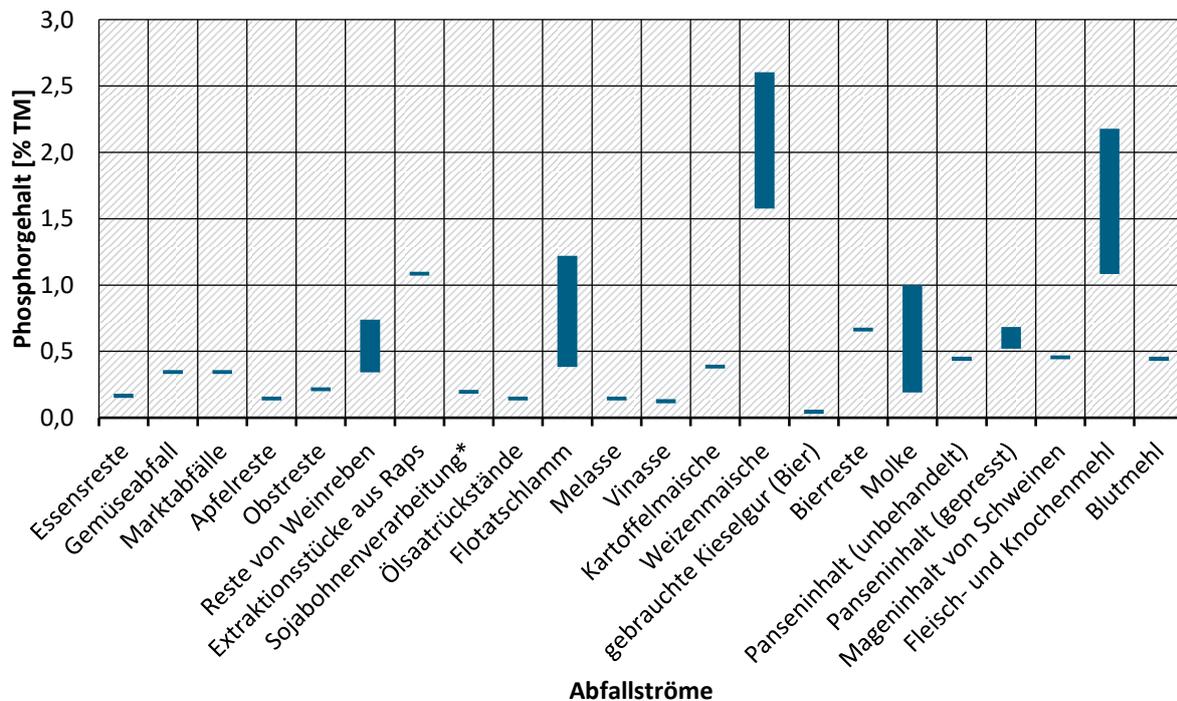


* feste Abfallstoffe

Quelle: Kleyböcker et al. (2020)

Bei der betrieblichen Abwasserbehandlung kommen zwar teilweise die gleichen Prozesse wie in der kommunalen Abwasserbehandlung zum Einsatz, allerdings ist das Abwasser häufig deutlich höher mit Kohlenstoff- und Nährstoffverbindungen belastet.

Abbildung 80: Phosphorgehalte verschiedener Abfallströme der Lebensmittelindustrie

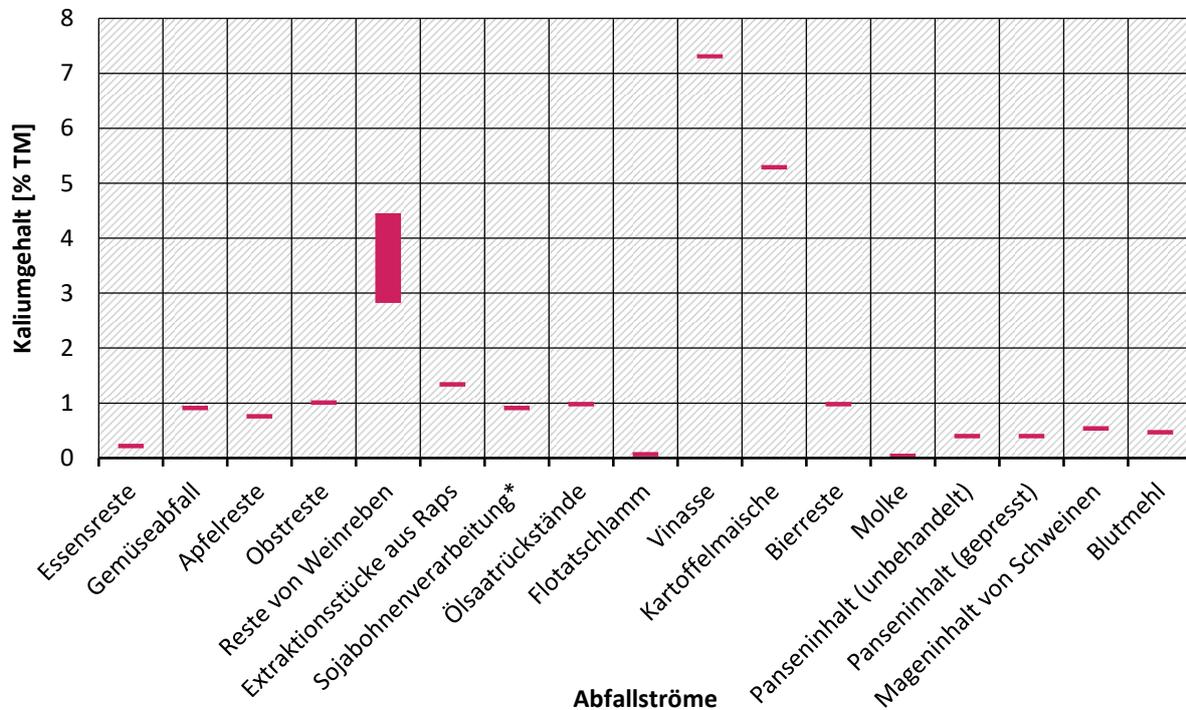


* feste Abfallstoffe

Quelle: Kleyböcker et al. (2020)

Dies führt dazu, dass aus prozesstechnischen Gründen auch Verfahren zum Einsatz kommen können, die ein Sekundärprodukt aus dem Abwasser gewinnen. Zu nennen sind hierbei die Stickstoffstrippung, bei der ein Ammoniumdünger produziert werden kann, und die MAP/Struvit-Kristallisation, bei der ein Phosphat-Stickstoff-Dünger anfällt (Santonja et al., 2019).

Abbildung 81: Kaliumgehalte verschiedener Abfallströme der Lebensmittelindustrie



* feste Abfallstoffe

Quelle: Kleyböcker et al. (2020)

Im Gegensatz zu anderen industriellen Abwässern ist das Abwasser aus der Lebensmittelindustrie kommunalem Abwasser sehr ähnlich. Wie in Tabelle 17 dargestellt ist, gibt es allerdings Unterschiede, die für die Bewertung möglicher Nährstoffpotenziale von großer Bedeutung sind. Ein erheblicher Vorteil von Abwasser aus der Lebensmittelindustrie ist, dass das Abwasser ausschließlich aus den Produktionsprozessen stammt. Daher sind die wesentlichen Komponenten der Abwassermatrix bekannt und, in beschränktem Maße, beeinflussbar.

Eine Verunreinigung mit einer Vielzahl bekannter und unbekannter Substanzen, wie z.B. Arzneimittelrückständen und Mikroplastik, ist für Abwasser aus der Lebensmittelindustrie zwar ggf. möglich, aber nicht obligatorisch. Zudem sind die CSB- und Nährstoffkonzentrationen im industriellen Abwasser teilweise um ein Vielfaches höher. Neben diesen Inhaltsstoffen gibt es je nach Produktionsprozess erhebliche Mengen produktionsspezifischer Störstoffe, wie Glasscherben, Kunststoffteile und Öl bzw. Fett, die in kommunalem Abwasser in vergleichsweise geringem Umfang auftreten.

Die gängigen Technologien zur Behandlung der verschiedenen Abwässer sind in Tabelle 17 angegeben. Die Unterschiede hierbei sind die Folge der genannten Besonderheiten. Ein wesentlicher Unterschied ist die mechanische Vorbehandlung. In einigen Abwasserbehandlungsanlagen der Lebensmittelindustrie kommt hierbei eine Flotation zum Einsatz. Dabei wird ein erheblicher Teil der organischen Fracht, inklusive der enthaltenen Nährstoffe, entnommen.

Bei Einsatz von Flockungs- und Fällmitteln kann die Nährstoffentnahme noch deutlich erhöht werden, wodurch das entstehende Flotat nach DWA-Merkblatt 767 (DWA, 2017) zur größten Nährstoffsinke im Behandlungsprozess werden kann.

Tabelle 17: Vergleich wesentlicher Merkmale bei der Behandlung von kommunalem Abwasser und Abwasser aus der Lebensmittelindustrie

	kommunal	Lebensmittel
Charakterisierung	Unbekannte Zusammensetzung aus diffusen Quellen	Definierte Zusammensetzung aus bekannten Quellen
CSB (mg/l)	300-1.000	40-8.890
Stickstoff (mg/l)	25-80	2,5-358
Phosphor (mg/l)	5-15	0,74-2.655
Mechanische Abwasserbehandlung	Rechen, Sandfang, Sedimentation	Siebung, Sandfang, Flotation, Fettabscheidung, Misch- und Ausgleichsbecken, Sedimentation
Biologische Abwasserbehandlung	aerob	anaerob und aerob
Phosphorelimination	Fällung mit Aluminium- und Eisensalzen, vermehrte biologische Phosphorelimination	
Schlamm Entsorgung	überwiegend thermische Behandlung (Mono- und Mitverbrennung), bodenbezogen (ab 2029/2032 z. T. verboten ¹)	Bodenbezogen und thermische Behandlung

Quellen: Santonja et al. (2019), Imhoff et al. (2018), DWA (2017)

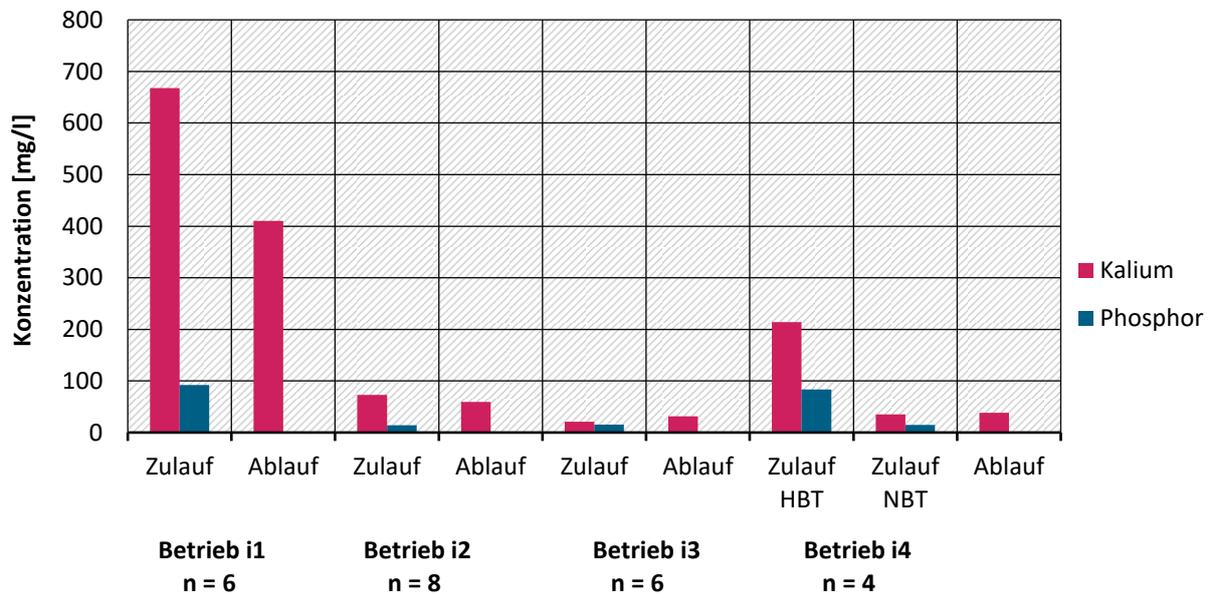
Aufgrund der zum Teil sehr hohen Kohlenstofffrachten im Abwasser der Lebensmittelindustrie ist zusätzlich zur aeroben die vorgeschaltete anaerobe biologische Abwasserbehandlung ein gängiger Prozess. Zur Einhaltung der Einleitbedingungen bei der Direkteinleitung und ggf. auch bei der Indirekteinleitung, ist eine Phosphorelimination notwendig. Wie in Tabelle 17 zu sehen ist, sind die Behandlungsoptionen für die beiden Bereiche gleich. Bei der vermehrten biologischen Phosphorelimination wird der Phosphor in der Biomasse bzw. dem Schlamm gebunden. Dies erleichtert eine gezielte Phosphor-Rücklösung und damit eine Rückgewinnung aus dem Schlamm. Der Einsatz von Eisen- und Aluminiumsalzen zur chemischen Fällung ist in deutschen kommunalen Kläranlagen gängige Praxis. Dies führt dazu, dass der Phosphor chemisch gebunden ist und bei der bodenbezogenen Verwertung des Klärschlammes nur unzureichend pflanzenverfügbar ist, (Krogstad et al., 2005; Römer, 2006). Auch auf betrieblichen Abwasserbehandlungsanlagen der Lebensmittelindustrie werden Eisen- und Aluminiumsalze genutzt, aber auch die vermehrte biologische Elimination findet Anwendung.

Neben der chemischen Phosphorelimination mit Eisen und Aluminium ist eine MAP-Fällung mit Hilfe von Magnesium möglich und findet zunehmend auch Anwendung (Dietrich, 2017; Numviyimana et al., 2020; Santonja et al., 2019).

In Abbildung 82 sind die Ergebnisse aus Probenahmen im Zulauf und Ablauf von 4 betrieblichen Abwasserbehandlungsanlagen der Milchverarbeitung zu sehen (vgl. Kapitel 9.3.1, S. 166ff.). Die Phosphorkonzentrationen decken das gesamte Spektrum der im Steckbrief der Milchindustrie (vgl. Anhang, C.1, S. 239ff.) angegebenen Konzentrationen für die Milchverarbeitung ab. In allen Fällen wurde die Phosphorkonzentration so weit reduziert, dass das Abwasser laut AbwV direkt eingeleitet werden kann. Somit wird annähernd die vollständige Phosphorfracht in den Klärschlamm überführt. Im Fall von Betrieb 1 in Abbildung 82 wird der Phosphor zum Teil mit Hilfe einer MAP-Kristallisation eliminiert.

Abbildung 82: Kalium- und Phosphorkonzentrationen im Zu- und Ablauf verschiedener betrieblicher Abwasserbehandlungsanlagen der milchverarbeitenden Industrie

Aus Eigenuntersuchungen (vgl. Kapitel 9.3.1, S. 166)



NBT: niedrigbelasteter Teilstrom; HBT: hochbelasteter Teilstrom

Dies ist gut erkennbar an der erhöhten Magnesiumkonzentration des Ablaufs, welche neben weiteren Werten im Anhang (Tabelle 82, S. 274) eingesehen werden kann. Die Kaliumkonzentrationen schwanken ebenfalls erheblich. Interessant ist, dass die Reduktion des Kaliums zwischen den Betrieben stark abweicht und teilweise erhebliche Mengen im behandelten Abwasser verbleiben. Dies ist möglich, da Kalium bisher nicht als problematisch für die Einleitung bewertet wird. Für die gezielte Rückführung in den Nährstoffkreislauf stellt es an dieser Stelle allerdings einen Verlust dar.

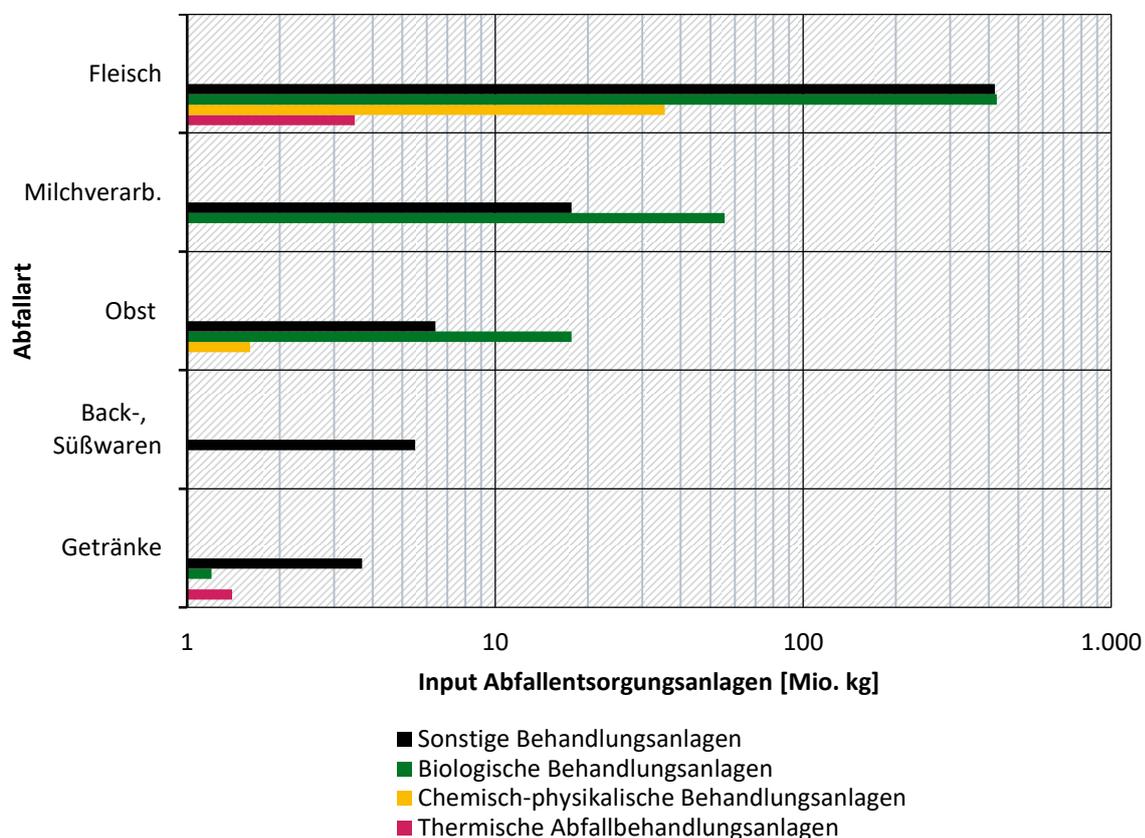
Der Umgang mit Klärschlamm aus der kommunalen Abwasserbehandlung ist gut dokumentiert und u.a. in Adler et al. (2018) nachzulesen. Aus Daten des Statistischen Bundesamtes geht hervor, dass in Deutschland die bodenbezogene Verwendung seit Jahren abnimmt, während die thermische Verwertung zunimmt. Zudem ist ab 2029 bzw. 2032 die bodenbezogene Verwertung von Klärschlamm aus Kläranlagen >100.000 EW bzw. >50.000 EW nicht mehr möglich.

Gründe für das Verbot und die mangelnde Akzeptanz sind unerwünschte Bestandteile des Klärschlammes, wie Arzneimittelrückstände und pathogene Keime, aber auch die schlechte Pflanzenverfügbarkeit des im Klärschlamm an Metallsalze gebundenen Phosphors.

Die Verwertung von Schlamm aus Abwasserbehandlungsprozessen der Lebensmittelindustrie ist dagegen unzureichend dokumentiert. In Abbildung 83 ist die Menge an Schlämmen aus der betrieblichen Abwasserbehandlung dokumentiert, die in Abfallbehandlungsanlagen verwertet wird. Die Grafik zeigt, dass der Schlamm aus der fleischverarbeitenden Industrie den größten Input der aufgeführten Branchen in Abfallbehandlungsanlagen darstellt. Zudem wird deutlich, dass die thermische Entsorgung im Jahr 2019 kaum relevant war. Ein erheblicher Teil wird hingegen kompostiert oder zunächst vergoren und anschließend mutmaßlich bodenbezogen bzw. bodenbezogen verwertet.

Abbildung 83: Schlammverwertung aus Abwasserbehandlungsanlagen der Lebensmittelindustrie

In verschiedenen Abfallbehandlungsanlagen verwerteter Schlammanfall betrieblicher Abwasserbehandlungsanlagen der Lebensmittelindustrie im Jahr 2019; logarithmische Darstellung



Quelle: (DeStatis, 2022a)

Berichte von z.B. Coldeway and Hannemann (2008) oder Müller-Lindenlauf et al. (2014) und der im Rahmen des Projekts befragten Milchbetriebe legen ebenfalls nahe, dass in der Branche viele Schlämme bodenbezogen verwertet werden.

Die Nährstoffgehalte der verschiedenen Schlämme, wie z. B. Flotatschlamm in Abbildung 79 bis Abbildung 81 (S. 153-154), machen diese für eine Nutzung zur Düngung interessant. Es gibt Berichte, dass Schlämme aus Zweigen der Lebensmittelindustrie nach DWA-Merkblatt 732 eine gute Düngewirkung aufweisen (DWA, 2010).

Eine ausreichende Einschätzung der Sinnhaftigkeit der bodenbezogenen Verwertung ist allerdings aufgrund dieser Einzelberichte nicht möglich, da es eine Vielzahl von Einflussfaktoren für die Beurteilung der Pflanzenverfügbarkeit von Nährstoffen gibt. Aus diesem Grund muss zunächst davon ausgegangen werden, dass Schlämme aus der Industrie bei Nutzung von eisen- oder aluminiumhaltigen Fällmitteln ähnliche Eigenschaften bzgl. der Pflanzenverfügbarkeit aufweisen, wie kommunale Klärschlämme.

Im Rahmen des Vorhabens wurde am 26. Februar 2021 der Workshop „Abwasser und Biomasse aus der Lebensmittelindustrie“ durchgeführt. Es gab rund 50 Vertreter*innen der Lebensmittelbranche aus 19 verschiedenen Unternehmen und Verbänden durchgeführt. Mit 8 verschiedenen Unternehmen und dem Milchindustrie-Verband war die Milchindustrie am besten vertreten. Die Kartoffel- und Fleischverarbeitung war mit jeweils 4 verschiedenen Unternehmen bzw. Handelsverbänden vertreten. Weitere Teilnehmer*innen kamen aus der industriellen Abwasserbehandlung. Der Workshop war in 4 Themenbereiche unterteilt. Vorgestellt und diskutiert wurde in diesem Rahmen

- die Abwasserbehandlung in der Lebensmittelindustrie,
- rechtliche Rahmenbedingungen bei der Entsorgung von Klärschlämmen und Biomasse,
- die Entwässerung und Entsorgung von Reststoffen aus der Abwasserbehandlung und
- Möglichkeiten für einen ressourcenschonenden Umgang mit Nährstoffen in der Lebensmittelindustrie.

Verschiedene Teilnehmer*innen des Workshops berichten, dass in der Lebensmittelindustrie zuletzt vermehrt eine thermische Verwertung erfolgt. Dies deckt sich allerdings nicht mit den in Abbildung 83 aufgeführten Daten. Neben den schärferen Regelungen im Düngerecht, die die Ausbringung von schlecht pflanzenverfügbaren Nährstoffen erschwert, wurde von den Teilnehmer*innen des Workshops auch die zunehmende Verbreitung der ökologischen Landwirtschaft als Grund genannt, die eine Nutzung der Schlämme verhindert. Beide Entwicklungen können ggfs. nach 2019 noch Einfluss gewonnen haben. Des Weiteren sind Schlämme aus der Kartoffelverarbeitung ein besonderer Problemfall, da diese gemäß AbfKlärV 2017 in vielen Regionen Deutschlands nicht mehr bodenbezogen verwertet werden dürfen, da ein Risiko für die Verbreitung von Pflanzenkrankheiten besteht.

8.3.2 Auswirkungen der AbfKlärV 2017 auf die Lebensmittelindustrie

Für die meisten Betriebe der Lebensmittelbranche gibt es durch die AbfKlärV 2017 keine direkten Auswirkungen. Wie in Abbildung 84 zu sehen ist, fallen Reststoffe der Abwasserbehandlung nur unter die Regelungen der AbfKlärV 2017, wenn eine Vermischung mit sanitärem Abwasser bzw. kommunalem Abwasser/Klärschlamm stattgefunden hat.

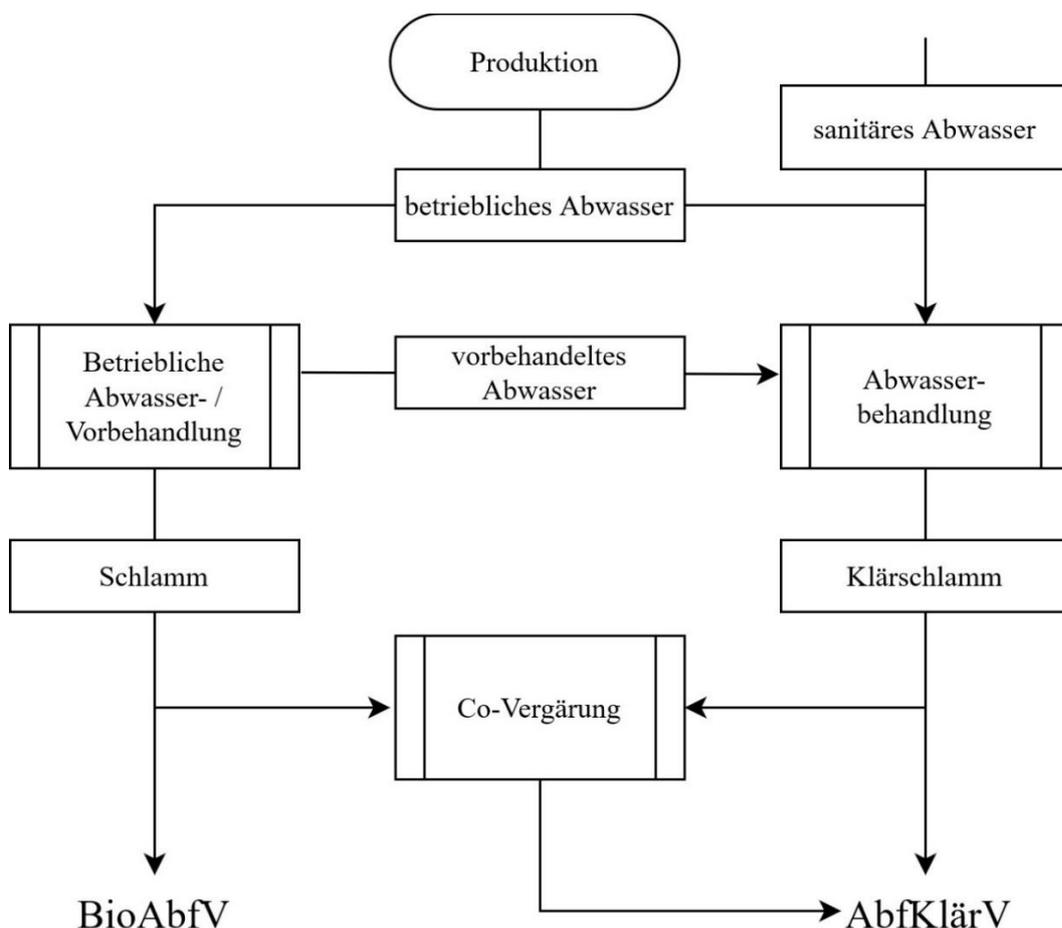
Die AbfKlärV 2017 gilt für indirekt einleitende Betriebe indirekt, da das Abwasser auf der kommunalen Kläranlage mit sanitärem Abwasser bzw. Wasser aus Haushalten vermischt wird. Die Pflichten werden somit an den Betreiber der kommunalen Anlage weitergegeben. Wenn das betriebliche Abwasser separat behandelt wird, kommen die Regelungen der AbfKlärV 2017 nicht zum Tragen und der entstehende Schlamm kann nach BioAbfV 1998 verwertet werden. Anders ist es bei Betrieben mit eigener Abwasserbehandlung, die das sanitäre Abwasser nicht separat ableiten, sondern es mit betrieblichem Abwasser vermischen. Hier gilt für den entstehenden Klärschlamm die AbfKlärV und es gelten ab 2029 die gleichen Regelungen zur Phosphorrückgewinnung wie für kommunalen Klärschlamm.

Insbesondere in der Milchindustrie gibt es Beispiele großer Betriebe, die hiervon betroffen sind. Solche Betriebe stehen vor der Entscheidung, das sanitäre Leitungssystem von dem betrieblichen Abwasser zu trennen oder ab 2029 Maßnahmen zur Phosphorrückgewinnung zu ergreifen. Beide Optionen sind mit hohen Kosten verbunden.

In der Fleisch- und Fischbranche ist es gängig, Rückstände gemeinsam mit Klärschlamm zu stabilisieren (DWA, 2017). Auch diese betriebliche Praxis wird von den neuen Regelungen ab 2029 betroffen sein und ggfs. aus wirtschaftlichen Gründen angepasst werden. Weiterhin ist zu bedenken, dass auch bei indirekter Einleitung Mehrkosten entstehen können. Insbesondere kleine kommunale Kläranlagen, deren Phosphorbilanz durch die industrielle Indirekteinleitung erheblich beeinflusst wird könnten versuchen, die Einleiter über eine Erhöhung der Abwasserentgelte an den Mehrkosten der erforderlichen Phosphorrückgewinnung zu beteiligen. Wie das Beispiel eines österreichischen Molkereibetriebes in Nowak (2020) zeigt, kann der Anteil der industriell indirekt eingeleiteten Phosphorfracht rund 50 % betragen.

Abbildung 84: Einschätzung der rechtlichen Situation der Reststoffe aus der Abwasserbehandlung in der Lebensmittelindustrie

Schematisches Fließbild mit Rechtsbereichen der AbfKlärV 2017 und Bioabfallverordnung (BioAbfV)



Ein Sonderfall ist die Kartoffelindustrie. Auch hier greift die AbfKlärV 2017 erst bei Vermischen mit sanitärem Abwasser. Wenn diese Vermischung erfolgt, ist eine bodenbezogene Verwertung des anfallenden Klärschlammes industrieller kartoffelverarbeitender Betriebe nicht mehr zulässig nach AbfKlärV 2017 (§ 15 Abs. 4).

Eine Übersicht zum Geltungsbereich des Verbots und Auslegungshilfe bietet das BMUV und ein Erlass des niedersächsischen Ministeriums für Umwelt, Energie, Bauen und Klimaschutz (BMUV, 2017; NMUEBK, 2018).

Ein Grund für das Aufbringungsverbot ist der Seuchenschutz und die Vermeidung der Verbreitung von widerstandsfähigen Schadorganismen, im Anwendungsbereich der kartoffelverarbeitenden Industrie insbesondere *Synchytrium endobioticum* (Erreger des Kartoffelkrebses), nach DüMV 2012 § 5 Abs. 2.

Dieses Aufbringungsverbot gilt nicht, wenn diese Schlämme der Kartoffelverarbeitung nach den Zusatzbestimmungen der BioAbfV 1998 hygienisierend weiterbehandelt wurden und die behandelten Abwässer während der Abwasserbehandlung nicht mit prozessfremden Abwässern wie sanitären Abwässern vermischt worden sind. Vor dem Hintergrund der Eindämmung oben genannter Schadorganismen ist jedoch auf längere Sicht auch eine Überarbeitung der BioAbfV 1998 geplant (BMUV, 2017).

Werden diese Kriterien (Hygienisierung und keine Vermischung von Sanitär- und Prozessabwässern) erfüllt, gelten die Schlämme nach § 2 Nummer 1 a) als Bioabfälle und können als solche bodenbezogen verwertet werden. Diese Regelung kann entsprechend enorme Auswirkungen auf Abwasserbehandlungsanlagen haben, die einen kartoffelverarbeitenden Betrieb im Einzugsgebiet haben. Ein Beispiel hierfür ist eine Anlage in Sachsen-Anhalt, deren Klärschlamm aufgrund eines Einleiters temporär nicht mehr bodenbezogen verwerten durfte und zwischenzeitlich thermisch verwerten musste (Brandenburg et al.). Die bodenbezogene Verwertung kann erst wieder erfolgen, seit der Einleiter auf eine trockene Schälung der Kartoffeln umgestellt hat.

Neben diesen rechtlichen Auswirkungen wird es insgesamt zu Änderungen der Entsorgungsstruktur kommen, die noch nicht absehbar sind. Zum einen eröffnen sich durch den Zubau thermischer Kapazitäten für Klärschlamm neue Entsorgungswege. Die gemeinsame Verbrennung der P-reichen Industrieschlämme mit kommunalem Klärschlamm ist aus Sicht des Phosphorrecyclings durchaus positiv zu bewerten, andere Nährstoffe gehen bei diesem Verwertungsweg allerdings verloren. Da aufgrund zunehmender Verschärfungen im Düngerecht die Ausbringung organischer Dünger für Landwirte immer unrentabler wird, ist hier mit einer Erhöhung der Abgabekosten zu rechnen, die wiederum eine thermische Verwertung entsprechend attraktiver machen können.

8.3.3 Potenziale und Ansatzpunkte zur Nährstoffrückgewinnung in der Lebensmittelindustrie

In Kapitel 8.3.1 wurde bereits gezeigt, dass die Bedingungen für eine Nährstoffrückgewinnung aus Abwasser der Lebensmittelbranche im Vergleich zur kommunalen Abwasserbehandlung teilweise vorteilhaft sind. Potenziale sind aufgrund der spezifisch höheren Nährstoffkonzentrationen und der dadurch an Einzelstandorten großen Nährstofffrachten offensichtlich vorhanden. Die Datenlage für eine branchenumfassende Potenzialabschätzung ist allerdings unvollständig und die Situation von Betrieben auch innerhalb der Branchen sehr unterschiedlich. Die Diversität der erzeugten Produkte aus einem Rohstoff und die jeweiligen Produktions- und Abwasserbehandlungstechnologien, bei denen jeweils unterschiedliche Abwasser- und Nährstoffmengen anfallen, erschwert die exakte Kalkulation des Potenzials.

Die im Anhang S. 239-271 aufgeführten Steckbriefe dokumentieren die Zusammenstellung von Informationen zu jedem der untersuchten Industriezweige. Diese geben einige Grundannahmen, die für weitere Untersuchungen und insbesondere gezielte vor-Ort-Beprobungen als Basis genutzt werden können, und geben eine erste Einschätzung zur aktuellen Situation in den Branchen. Im Folgenden wird ein Überblick gegeben:

- ob die Lebensmittelindustrie ein ausreichendes Potenzial hat, um weitere Untersuchungen in diesem Bereich zu rechtfertigen,
- ob es spezifische oder übergreifende Ansatzpunkte gibt, denen besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden sollte
- und welche Bemühungen es in der Lebensmittelbranche bzgl. einer Nährstoffrückgewinnung aus Abwasser bereits gibt.

In Tabelle 18 sind Hochrechnungen für das Gesamtpotenzial in ausgewählten relevanten Branchen dargestellt. Die Berechnungen basieren auf Produktionsmengen, typischen Abwassermengen, die in den Branchen anfallen und typischen Nährstoffkonzentrationen im Abwasser. Durch diese Faktoren kommt es bei den Hochrechnungen zu großen Schwankungen.

Die Daten zeigen, dass besonders in der Milch- und Fleischindustrie mit großen Nährstoffpotenzialen zu rechnen ist. Besonders große Mengen sind auch in der Kartoffelverarbeitenden Industrie zu erwarten, wobei hier stärker als bei anderen Branchen die entstehenden Abwasser- und Nährstoffmengen von den Produktionsprozessen abhängen. Bei der Kartoffelverarbeitung kann z. B. der Einsatz von Phosphorsäure zur Konservierung der Produkte einen erheblichen Einfluss haben, der jedoch nicht öffentlich dokumentiert ist. Auf eine Abschätzung für diese Branche wurde aufgrund der hohen Variabilität der P-Konzentrationen in verschiedenen Abwässern verzichtet.

Bei näherer Betrachtung der Branchen zeigt sich, dass es in der Milch- und Fleischindustrie einen anhaltenden Trend zu weniger Betrieben, bei gleichbleibender oder sogar steigender Produktionsmenge gibt. Viele dieser Betriebe verfügen über eigene Abwasserbehandlungsanlagen und müssen i.d.R. mindestens eine Vorbehandlung des Abwassers vor der Einleitung in Kanal oder Gewässer durchführen. Es resultieren Phosphor- und Stickstofffrachten, die in den Bereich von Abwasserbehandlungsanlagen der GK 5 fallen. Dies wird auch bei Betrachtung der Auswertungen der PRTR-Daten in Kapitel 8.2 deutlich, obwohl dabei große Betriebe mit einer gezielten Nährstoffelimination nicht berücksichtigt sind. Dieser Zusammenhang lässt die Einschätzung zu, dass das Potenzial insbesondere der Milchverarbeitung deutlich über den in Tabelle 18 angegebenen Minima liegt. Das Phosphorpotenzial ist mit einem Minimum von fast 1 Mio. kg Phosphor pro Jahr besonders auffällig. Da ca. 805.000 kg Phosphor pro Jahr bereits von wenigen im PRTR vermerkten Betrieben indirekt eingeleitet wird, befindet sich mutmaßlich eine deutlich größere Menge in dem Abwasser des gesamten Industriezweiges. Eine klare Unterteilung in zusätzliche Potenziale und Frachten, die kommunal mitbehandelt werden, ist jedoch nicht möglich wegen fehlender Angaben zur Häufigkeit von Direkt- und Indirekteinleitung.

Weiterhin muss bei der Potenzialbewertung einkalkuliert werden, dass eine erhebliche Anzahl kleiner und mittlerer Betriebe eine unbekannte Menge Abwasser indirekt einleitet. Somit wird dieser Phosphor ab 2029 aus den kommunalen Klärschlämmen rückgewonnen, wohingegen andere Nährstoffe bei aktueller Lage verloren gehen. Die Abwasserbehandlung der Lebensmittelindustrie weist zwar Parallelen zur kommunalen Abwasserbehandlung auf.

Allerdings führen die Unterschiede zu gänzlich anderen Voraussetzungen hinsichtlich des Nährstoffpotenzials und möglicher Technologien. Hervorzuheben ist die höhere Nährstoffkonzentration im Abwasser, die das spezifische Potenzial für die Rückgewinnung aus Abwasser erhöht und andere technische Ansatzpunkte erlaubt. Darüber hinaus ergeben sich Unterschiede in der Behandlung des Abwassers, z. B. die Art der biologischen und physikalischen Behandlung, welche die Zugänglichkeit der Nährstoffe beeinflussen.

Tabelle 18: Abgeschätztes Potenzial von Phosphor und Stickstoff im Abwasser aus Branchen der Lebensmittelindustrie

Keine Unterscheidung von direkt und indirekt eingeleitete Frachten möglich: Teilweise in kommunalen Abwasserfrachten enthalten

	Einheit	Milchverarbeitung	Fleischverarbeitung	Brauerei	Fischverarbeitung
P	[1.000 kg/a]	965-4.826	823-1.038	404-1.211	307-767
N	[1.000 kg/a]	1.407-11.100	7.682-9.664	1.211-4.036	keine Angabe

Hinweis: Berechnungsgrundlage in den Steckbriefen im Anhang (vgl. C.1.3, C.2.4, C.3.4 und C.6.4)

Zu nennen ist in diesem Zusammenhang die Flotation, welche in einigen Branchen bzw. Betrieben zur Vorbehandlung eingesetzt wird. In diesem Stoffstrom können bis zu 90 % des Phosphors und 75 % des Stickstoffs verbleiben, sodass dieser dann das größte Rückgewinnungspotenzial für die betreffenden Betriebe darstellt (DWA, 2017).

In Kleyböcker et al. (2020) wurden einige Technologien hinsichtlich ihrer Eignung für die Kreislaufwirtschaft in der Lebensmittelindustrie bewertet. Im Fokus standen neben Kohlenstoff vor allem die Nutzung bzw. Rückgewinnung des in Abfall und Abwasser enthaltenen Stickstoffs, Phosphors und Kaliums. Als geeignete Technologie wurden hierfür die Ammoniumstrippung zur Stickstoffrückgewinnung (z. B. als Ammoniumsulfat), die Ausfällung von Phosphor in einer für die Düngung oder als Zwischenprodukt geeigneten Form (insbes. Struvit bzw. MAP und Brushit) und die Ausfällung von Kalium und Phosphor als Kalium-Struvit identifiziert. Insbesondere nach einer anaeroben Behandlungsstufe und vor der aeroben Behandlung bzw. vor einer Phosphatfällung mit Eisen- und Aluminiumsalzen sind die Bedingungen aufgrund des erhöhten pH-Wertes und des hohen Anteils an Orthophosphat für eine MAP-Fällung häufig günstig (Moerman et al., 2009).

In der Studie von Kleyböcker et al. (2020) werden zudem mögliche Verfahrenskombinationen beleuchtet, die alle gemeinsam haben, dass eine Vergärung für die energetische Nutzung des Kohlenstoffs eingesetzt wird. Die Vergärung hat den Vorteil, dass der Einsatz von Chemikalien, die notwendig sind, um den Phosphor in eine für die Rückgewinnung vorteilhafte Form zu bringen, reduziert werden (z. B. Rücklösung von Phosphaten im anaeroben Milieu zur späteren Ausfällung). Die Stickstoffstrippung hingegen findet in der flüssigen Phase nach einer Separationsstufe statt, in der der Stickstoff aufkonzentriert und überwiegend als $\text{NH}_4\text{-N}$ vorliegt. Dieser kann nach einer Druck-, Luft- oder Membran-Strippung mit Hilfe von Schwefelsäure als Ammoniumsulfat gewonnen werden. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Bedingungen für

Rückgewinnungsmaßnahmen im Abwasser der Lebensmittelindustrie im Allgemeinen gut sind und geeignete Technologien zur Verfügung stehen.

Aus diesem Grund sind diese Technologien zunehmend in der Praxis zu finden und auch im aktuellen BREF-Dokument aufgeführt (Dietrich, 2017; Moerman et al., 2009; Numviyimana et al., 2020; Ristow et al., 2009; Santonja et al., 2019). Spezifische Bedingungen, wie z. B. ein geringer Anteil an Orthophosphat und somit schlechterer Verfügbarkeit für die MAP-Kristallisation, müssen im Einzelfall betrachtet werden und können die genannten Rückgewinnungstechnologien erschweren. Umsetzungsbeispiele für die MAP-Kristallisation gibt es in Deutschland vor allem für die Milchindustrie (Harz and Hillbrecht, 2017; Ristow et al., 2009).

In den meisten Branchen ist es aktuell eine freiwillige und in der Regel betriebswirtschaftliche Entscheidung, ob die Nährstoffe technisch rückgewonnen werden oder einer anderweitigen Verwertung zugeführt werden. Die bodenbezogene Verwertung ist eine Art der Verwertung, die in diesen Branchen immer noch genutzt wird und im Allgemeinen günstiger und bei aktuellem Stand auch ökologisch sinnvoller als die thermische Verwertung ist. Genaue Zahlen wurden hier jedoch nicht gefunden.

In der kartoffelverarbeitenden Industrie, in der es neben dem Abwasser weitere nährstoffreiche Stoffströme gibt (Abbildung 79 bis Abbildung 81, S. 153-154), ist die bodenbezogene Verwertung nur noch eingeschränkt möglich. Dies gilt auch für Stoffströme, die nicht unter die AbfklärV fallen, sondern unter die BioAbfV 1998.

Tabelle 19: Überblick von Umsetzungsbeispielen zur Phosphorrückgewinnung in der Lebensmittelbranche

Verfahren	Standort	Branche
NuReSys	Harelbeke (BE), Agristo	Kartoffelverarbeitung
	Niewkuerke (BE), Clarebout Potatoes	Kartoffelverarbeitung
	Waasten (BE), Clarebout Potatoes	Kartoffelverarbeitung
PHOSPAQ	Olburgen (NL), Waterstromen	Lebensmittel/ Kommunal
	Lomm (NL), Waterstromen	Lebensmittel
	2x China	Lebensmittel/ Brauerei
	Hünfeld (DE), BFG-IAR Hünfeld GmbH	Milchverarbeitung
REPHOS	Altentreptow (DE), Remondis Aqua	Milchverarbeitung

Quelle: Nach Kabbe and Rinck-Pfeiffer (2019)

Laut Aussagen betroffener Branchenvertreter*innen des extraWERT-Workshops für die Lebensmittelindustrie gibt es regional unterschiedliche Regelungen, die eine Ausbringung auch in diesen Fällen verhindern.

Die Kartoffelindustrie ist somit gut geeignet für neue Wege zur Kreislaufführung der Nährstoffe. Die Bedingungen erscheinen grundsätzlich günstig, da es im Ausland, insbesondere in Belgien und den Niederlanden, bereits einige Rückgewinnungsverfahren gibt. Zu nennen sind hier vor allem die Technologien NuReSys und PHOSPHAQ, die MAP erzeugen und an mehreren Standorten (vgl. Tabelle 19) eingesetzt werden (Kabbe and Rinck-Pfeiffer, 2019; Moerman et al., 2009; Muys et al., 2021; NuReSys, 2020; PAQUES, 2013).

Insgesamt zeigt die Ausführung, dass es Potenziale im Abwasser der Lebensmittelbranche gibt, die lohnend für eine gezielte Rückgewinnung erscheinen. Des Weiteren stehen Technologien bereit, die diese Potenziale, zumindest in Teilen, rückgewinnen können. Es bleiben allerdings noch viele technische Aspekte ungeklärt, zumal es einige Besonderheiten bei der Abwasserbehandlung von betrieblichem Abwasser der Lebensmittelindustrie gegenüber der kommunalen Abwasserbehandlung gibt: Der entstehende Schlamm ist nicht zwangsläufig eine Schadstoffsенke für eine Vielzahl organischer und anorganischer Parameter, wie dies bei kommunalem Abwasser der Fall ist (Arzneimittel, Haushaltschemikalien etc.). Eine bodenbezogene Verwertung erscheint zunächst als eine sinnvolle Möglichkeit, die Nährstoffe zu nutzen. Zu klären ist jedoch, ob die Nährstoffe, insbesondere der Phosphor, pflanzenverfügbar sind und ob der Schlamm auch in Zukunft trotz schärferen Düngerechts den Weg in die Landwirtschaft findet.

Besonders die Milch- und die Fleischbranche erscheinen in Deutschland aufgrund besonders großer Betriebe und hoher Nährstofffrachten geeignet für Maßnahmen, die Nährstoffrückgewinnung und -nutzung zu untersuchen und ggfs. zu optimieren.

9 Untersuchung zu Nährstoffkonzentrationen im Abwasser der Milchindustrie

Zusätzlich zu den Recherchen wurden eigene Messungen betrieblicher Abwässer von direkt einleitenden Abwasserbehandlungsanlagen der Lebensmittelindustrie für einen Datenabgleich durchgeführt. Dies erfolgte auch, um weitere Nährstoffe, für die keine Daten vorliegen, zu identifizieren.

9.1 Auswahl der gewerblichen Abwasserbehandlungsanlagen

Aus der Lebensmittelindustrie konnten ursprünglich 10 Abwasserbehandlungsanlagen für eine Projektteilnahme gewonnen werden, davon 6 aus der Milch verarbeitenden Industrie, 2 Anlagen aus dem Fleisch verarbeitenden Industrie und 2 aus der Kartoffeln verarbeitenden Industrie. Es handelte sich um 9 verschiedene Betriebe mit 10 direkt einleitenden Werken. Infolge der Einschränkungen durch die Coronapandemie im Zeitraum der geplanten Probenahme, konnten jedoch nur noch 3 der ursprünglich 9 Firmen Proben bereitstellen, was 4 verschiedenen Abwasserbehandlungsanlagen (Nummerierung i1-i4) aus der Milch verarbeitenden Industrie entspricht (2 Werke eines größeren Betriebs und 2 weitere Betriebe).

Die Proben wurden vom Zulauf und vom Ablauf der Abwasserbehandlungsanlagen genommen. An einer Anlage (i4) wurden Proben vom Zu- und Ablauf der Hochlast, Zulauf der Niedriglast und vom Gesamtablauf unmittelbar vor der Direkteinleitung genommen. Es handelt sich um 24h-Mischproben zu je 100 ml. Aus der Anlage i4 existieren auch Stichproben.

Die Anlagen wurden an mehreren Tagen beprobt, je nach Anlage ein Zeitraum von 4-8 Tagen. Die Proben wurden in milchig getönten PE-Flaschen und mit Kühllakkus versandt.

9.2 Probenvorbereitung und Messungen

In den Abwasserproben wurde an der ICP-OES die Konzentration der Nährstoffe Phosphor, Kalium, Magnesium, Calcium, Schwefel und Natrium bestimmt. Aufgrund von Unsicherheiten zur Probenhandhabung und zeitlichen Beschränkungen zu Anfang der Messkampagne wurden die Proben in mehreren Schritten gemessen:

1. Zunächst wurden einzelne Proben im Originalzustand gemessen (nicht filtriert und nicht aufgeschlossen).
2. Wegen Geräteproblemen aufgrund der hohen Schwebstoffkonzentration wurden die Proben anschließend filtriert (5 µm) und die Filtrate gemessen.
3. Um die Gefahr von Minderbefunden zu reduzieren, wurden die immer noch stark getrübbten Abwasserproben mit Königswasser aufgeschlossen und die Extrakte gemessen.
4. Zum Schließen der Bilanz wurden die Filterkuchen von Proben mit hohem Schwebstoffanteil (Filterkuchenmasse > 50 mg) mit Königswasser aufgeschlossen und die Extrakte gemessen.

Die Proben wurden bis zur weiteren Verwendung bei 4 °C in getönten (nicht voll durchsichtigen) PE-Flaschen gelagert. Die Matrixelemente Phosphor, Kalium, Magnesium, Calcium, Schwefel und Natrium wurden nach DIN EN ISO 11885 mit ICP-OES nach fünfstufiger täglicher Kalibrierung (jeweils 0,5-10,0 mg/l) ermittelt. Verdünnungen wurden mit zweifach destilliertem Wasser und später (bei den Extrakten) mit einem an die Säurematrix angepassten Säuremix angesetzt.

Je nach Nährstoff und Probe (Zulauf/Ablauf) war die Messung unverdünnt möglich oder verschiedene Verdünnungsfaktoren nötig bis zu einem maximalen Verdünnungsfaktor von 200. Es wurde eine Messung von 3 Runs pro Probe durchgeführt und verschiedene (allerdings mit der Probenmatrix der Abwasserproben nicht vergleichbare) Referenzmaterialien (Rohphosphat und 2 Klärschlämme) mitgemessen (vgl. Anhang Tabelle 36, S. 203).

In Lösung gebracht wurden die Elemente durch Königswasserextraktion in der Mikrowelle (DIN EN 16174) mit Einwaagen von etwa 20 g (20 ml Abwasser) und einer Zugabe von 8 ml Königswasser. Vor der Zugabe des Abwassers wurden die Proben jeweils eine halbe Stunde im Ultraschallbad homogenisiert. Nach dem Aufschluss in der Mikrowelle (10 Minuten bei 175 °C) wurden die Extrakte über Schwarzbandfilter filtriert (5 µm) und mit doppelt destilliertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt. Für alle Messungen wurden Doppelbestimmungen (2 unabhängige Einwaagen pro Probe) durchgeführt.

Die Filterkuchen wurden im Trockenschrank getrocknet und bis zur weiteren Verwendung im Exsikkator gelagert. Wegen der geringen Gesamtmengen (< 500 mg) wurden die Filterkuchen später von den Filtern entnommen und vollständig für den Aufschluss genutzt, es war somit hier keine Doppelbestimmung möglich. Zudem waren die Filterkuchenmengen nur aus den Anlagen i3 und i4 ausreichend (> 100 mg) für einen Aufschluss und hier jeweils lediglich für die Proben vom Zulauf der Anlage i3 sowie vom Zulauf (Hoch- und Niedriglast) und Ablauf (Hochlast) aus Anlage i 4.

9.3 Ergebnisse der Abwasseruntersuchungen

Aus den verschiedenen Messungen existieren Messwerte zu den Nährstoffkonzentrationen (P, K, Ca, Mg, S und Na) im unbehandelten Rohabwasser vom Zulauf der Anlagen und vom behandelten Abwasser am Ablauf der Anlage unmittelbar vor der Direkteinleitung. Auf Basis dieser Werte lässt sich die Elimination im Zuge der Abwasserbehandlung für die verschiedenen Nährstoffe berechnen. 3 der 4 Anlagen lieferten zudem tagesaktuelle Abwassermengen, sodass die Nährstofffrachten hochgerechnet werden können.

9.3.1 Nährstoffkonzentrationen im Zulauf und Ablauf der Anlagen

Wegen zeitlicher Beschränkungen des Vorhabens zu Beginn der Probenvorbereitungen wurden die Abwasserproben zunächst nur filtriert gemessen. Durch Umorganisation der Arbeitsabläufe konnte später eine Königswasserextraktion für alle Anlagen und Filterkuchenaufschlüsse für einzelne Anlagen (vgl. Kapitel 9.2) durchgeführt und die Werte verglichen werden. Diese Vorgehensweise hatte Minderbestimmungen für die Nährstoffe Phosphor (je nach Anlage im Mittel -23 bis -44 %) und Calcium (je nach Anlage im Mittel -50 bis -60 %) zur Folge. Für die Anlagen i1 und i2 konnten die Bilanzen für diese Nährstoffe nicht geschlossen werden, da die Masse an Filterkuchenrückständen für eine Extraktion nicht ausreichend waren; durch diese geringeren Filterkuchenmengen ist hier jedoch ein geringerer Einfluss zu erwarten.

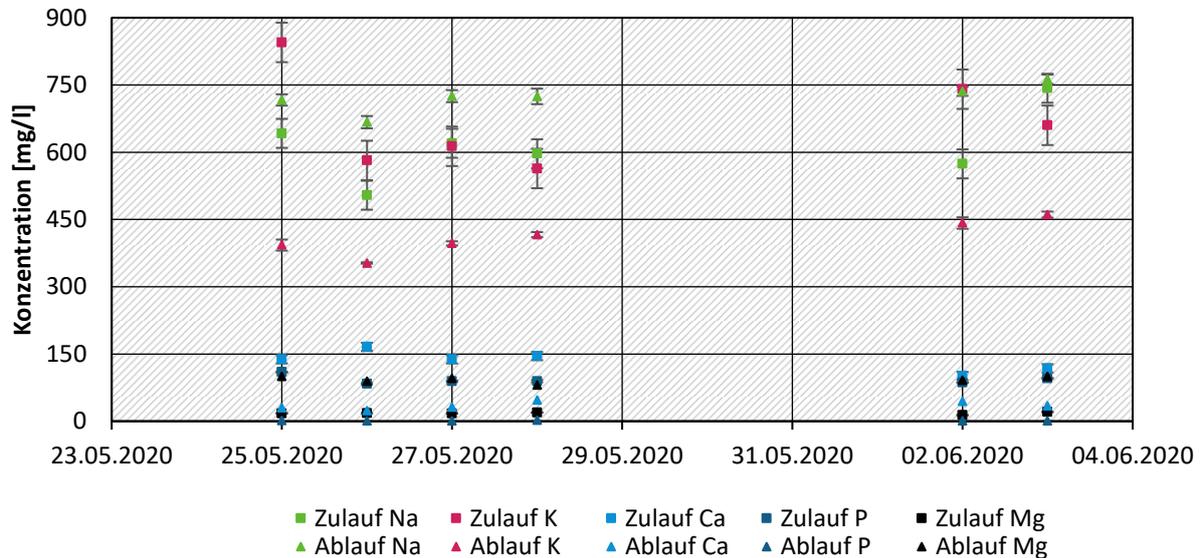
Die hier vorgestellten ermittelten Nährstoffkonzentrationen im Abwasser stellen die Endkonzentrationen nach Aufschluss und unter Berücksichtigung der Filtrerrückstände (soweit möglich: bei Filterkuchenmassen von mehr als 60 mg) dar. Ein Überblick zum Einfluss der Königswasserextraktion der filtrierten Abwasserproben (vgl. Kapitel 9.3.1.1) und der Königswasserextraktion der Filterkuchenmasse (vgl. Kapitel 9.3.1.2) findet sich in den nachfolgenden Kapiteln.

Die Abwasserbehandlungsanlage i1 zeichnet sich durch hohe Konzentrationen von Natrium und Kalium aus mit Werten zwischen 500 und 900 mg/l im Anlagenzulauf (vgl. Abbildung 85). Die Calciumkonzentration liegt zwischen 100 und 200 mg/l und die Phosphorkonzentration mit rund 100 mg/l im Zulauf deutlich höher als üblicherweise in kommunalem Abwasser.

Auffällig ist, dass die Magnesiumkonzentration im Anlagenablauf deutlich höher als im Zulauf ist, was auf die Phosphorelimination über eine MAP-Fällung mit anscheinend hoher Magnesiumdosierung zurückzuführen ist.

Abbildung 85: Nährstoffe im Abwasser der gewerblichen Abwasserbehandlungsanlage i1

Tägliche Nährstoffkonzentrationen (P, K, Mg, Ca und Na) im Zulauf und Ablauf der direkt einleitenden Anlage. Die Fehlerbalken setzen sich aus der Standardabweichung der Doppelbestimmungen zusammen



Die Anlage i2 zeigt ähnlich hohe Natriumkonzentrationen (vgl. **Fehler! Ungültiger Eigenverweis auf Textmarke.**), während die anderen Nährstoffe bei etwa 100 mg/l und weniger liegen, Kalium und Phosphor (mit 10-20 mg/l vergleichbar zu kommunalem Abwasser) sind damit deutlich geringer konzentriert als im Abwasser der Anlage i1.

Abbildung 86: Nährstoffe im Abwasser der gewerblichen Abwasserbehandlungsanlage i2

Tägliche Nährstoffkonzentrationen (P, K, Mg, Ca und Na) im Zulauf und Ablauf der direkt einleitenden Anlage. Die Fehlerbalken setzen sich aus der Standardabweichung der Doppelbestimmungen zusammen

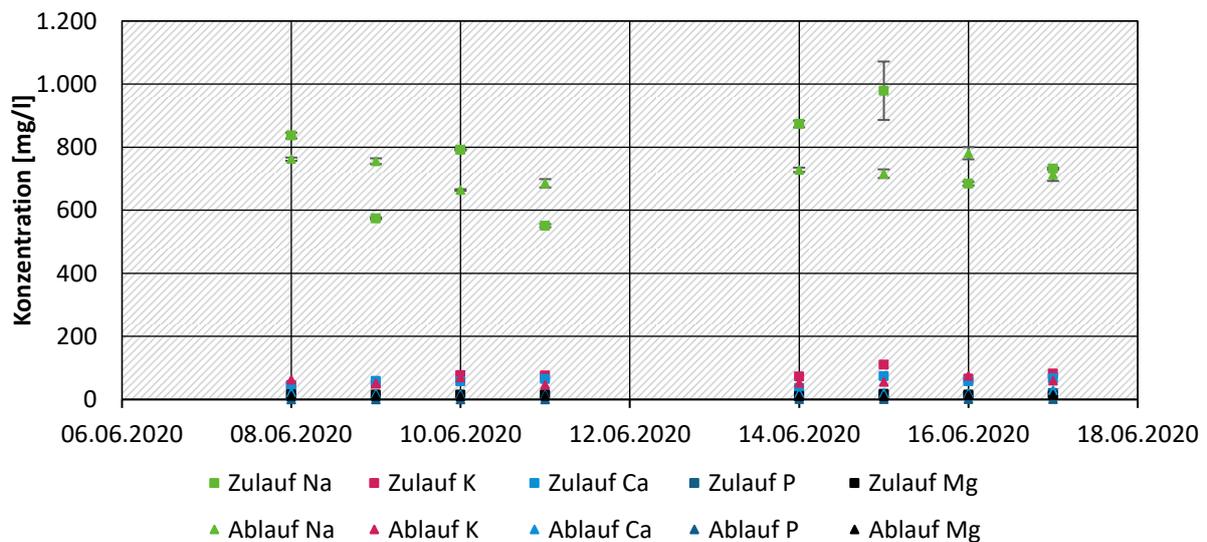
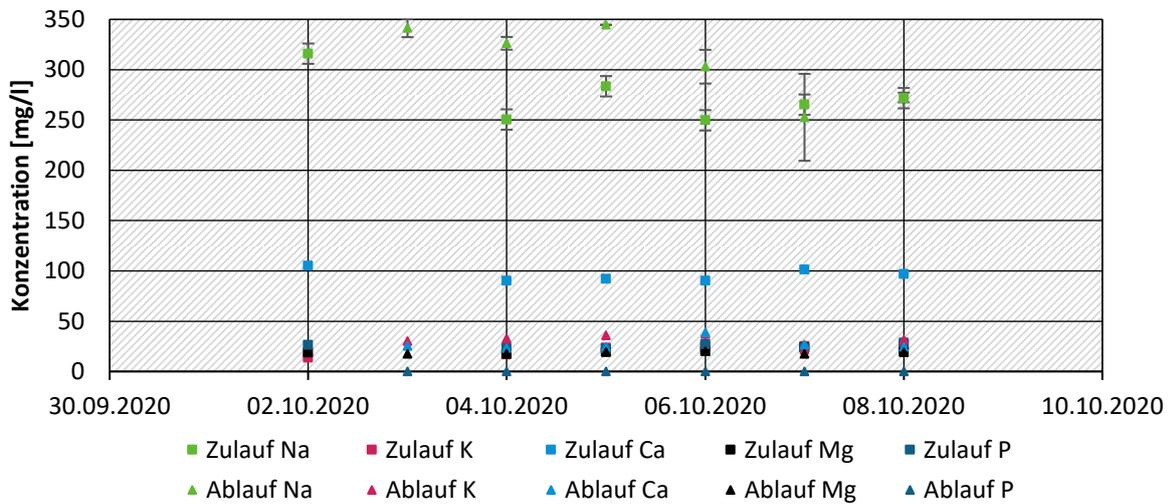


Abbildung 87: Nährstoffe im Abwasser der gewerblichen Abwasserbehandlungsanlage i3

Tägliche Nährstoffkonzentrationen (P, K, Mg, Ca und Na) im Zulauf und Ablauf der direkt einleitenden Anlage. Die Fehlerbalken setzen sich aus der Standardabweichung der Doppelbestimmungen zusammen

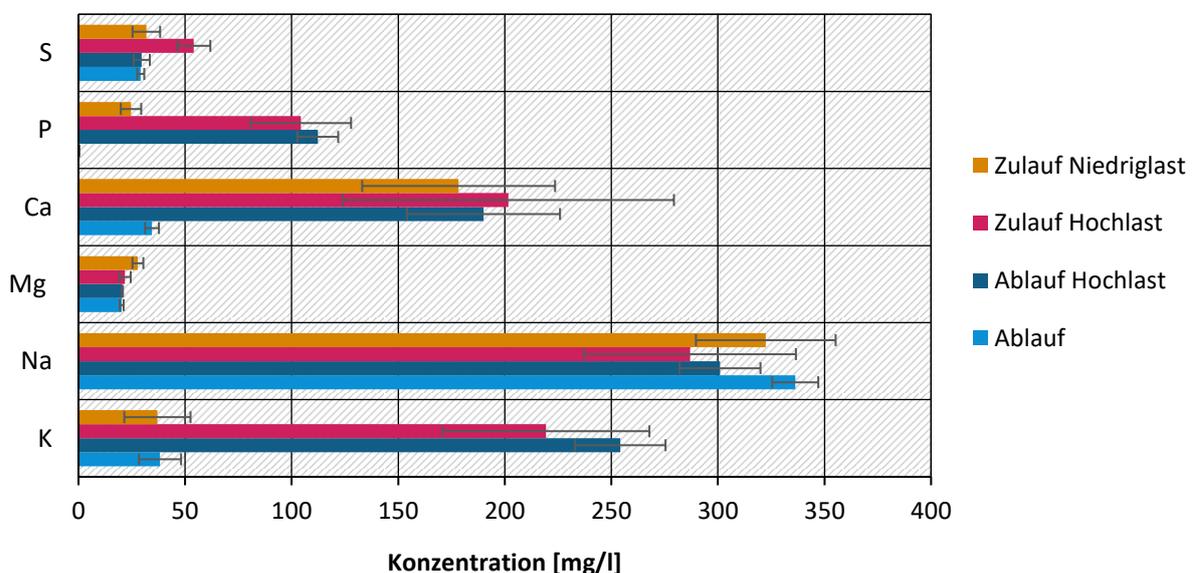


Die Anlage i3 zeigt niedrigere Zulaufkonzentrationen für Natrium, welche bei 250-300 mg/l liegen und damit um den Faktor 2-3 niedriger als in den Anlagen i1 und i2 (vgl. Abbildung 87). Phosphor liegt ähnlich wie im Abwasser der Anlage i2 im unteren Bereich für die Milchindustrie, mit durchweg über 20 mg/l jedoch noch oberhalb der üblichen Konzentration für kommunales Abwasser.

In der Anlage i4 ist die Phosphorkonzentration im Zulauf vergleichbar mit Anlage i1 und hohen Werten von etwa 60-100 mg/l (vgl. Abbildung 88). Natrium liegt in weniger hoher Konzentration vor mit rund 300 mg/l und ist vergleichbar mit Anlage i3, Kalium liegt im mittleren Bereich bei rund 200 mg/l.

Abbildung 88: Nährstoffe im Abwasser der gewerblichen Abwasserbehandlungsanlage i4

Mittlere Nährstoffkonzentrationen (S, P, Ca, Mg, Na und K) am Zulauf (Hoch- und Niedriglast) und Ablauf (Hochlast und gesamt) der direkt einleitenden Anlage. Die Fehlerbalken setzen sich aus der Standardabweichung der Tagesbestimmungen (n=4) zusammen



Die Schwefelkonzentration liegt in allen Anlagen niedrig mit Zulaufwerten zwischen 3 und 45 mg/l und mit Ausnahme der Anlage i4 deutlich höheren Ablaufwerten. Dies deutet auf eine Zugabe von Schwefelverbindungen (z.B. Eisensulfate zur Phosphorelimination) während der Abwasserbehandlung hin. Eine Übersicht zu allen Messwerten findet sich im Anhang (Tabelle 82 bis Tabelle 85, S. 274-277).

Im Vergleich zwischen den Anlagenzuläufen ist die Kaliumkonzentration in Anlage i1 am höchsten und die Calcium- und Natriumkonzentration am zweithöchsten. In der Anlage i2 ist die Natriumkonzentration am höchsten und in der Anlage i4 die Calcium- und Phosphorkonzentration. Die Magnesiumwerte im Zulauf sind vergleichbar in allen Anlagen mit Mittelwerten zwischen 14 und 22 mg/l (vgl. Tabelle 20).

Die Phosphorwerte am Ablauf sind in allen Anlagen deutlich reduziert mit Werten von 1 mg/l und weniger und halten damit die strengeren Grenzwerte nach AbwV 1997 für kommunales Abwasser aus den Abwasserbehandlungsanlagen der GK 5 ein trotz erhöhter Zulaufwerte. Es ist jedoch zu beachten, dass in vielen Bundesländern bereits strengere Auflagen erlassen wurden, um die Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EG, 2000) umzusetzen (vgl. Kapitel). Aus der Kalibrierung für die ICP-OES ergibt sich eine Bestimmungsgrenze für den Phosphor von 0,15 mg/l, was unter Berücksichtigung der Verdünnung durch die Extraktion (20 ml Probe auf 50 ml Aufschluss) eine Bestimmungsgrenze von 0,4 mg/l in den Proben ergibt. Dieser Wert wurde in den Anlagenabläufen i2 und i4 an mehreren Tagen und in der Anlage i3 an allen beprobten Tagen unterschritten.

Andere Nährstoffe wurden nicht außerhalb des Kalibrierbereichs gemessen.

Tabelle 20: Mittlere Nährstoffkonzentration in untersuchten Abwässern der Milchindustrie

Messwerte in mg/l vom Zu- und Ablauf der Anlagen i1-i4 (i4: Zulauf Hochlast) und Anzahl der Messtage der Kampagne (n)

	n	P	K	Mg	Ca	Na	S
i1 Zulauf	6	92	667	18	134	613	21
i1 Ablauf	6	1	410	93	35	722	118
i2 Zulauf	8	14	73	14	58	753	10
i2 Ablauf	8	< 1	60	12	20	726	31
i3 Zulauf	6	25	22	20	96	273	21
i3 Ablauf	6	< 1	32	19	27	307	89
i4 Zulauf	4	104	219	22	202	287	54
i4 Ablauf	4	< 1	38	20	34	336	29

9.3.1.1 Einfluss der Königswasserextraktion der filtrierten Abwasserproben auf die Messwerte

Die Abwasserproben wurden sowohl nur filtriert als auch nach Königswasserextraktion gemessen (vgl. Kapitel 9.2). Um den Einfluss des Königswasseraufschlusses der Proben auf die ermittelten Konzentrationen abzuschätzen, wurden die aus den Königswasserextrakten berechneten Konzentrationen ins Verhältnis gesetzt zu den vorab gemessenen Konzentrationen (filtriertes, nicht weiter behandeltes Abwasser). Dieser Abgleich wurde für jede Probe aus jeder Anlage durchgeführt und daraus anlagenbezogene Mittelwerte gebildet.

Daraus ergibt sich eine Wiederfindungsrate, die zwischen 70 und 150 % liegt (vgl. Abbildung 89). Nach der Königswasserextraktion wurden demnach maximal 50 % höhere Konzentrationen gemessen bzw. bis zu 30 % niedrigere Konzentrationen. Niedrigere Konzentrationen nach dem Aufschluss mit einer Wiederfindungsrate von unter 90 % wurden lediglich für die Schwefelkonzentration am Zulauf der Anlagen i2 und i3 sowie am Ablauf der Anlage i2 bestimmt.

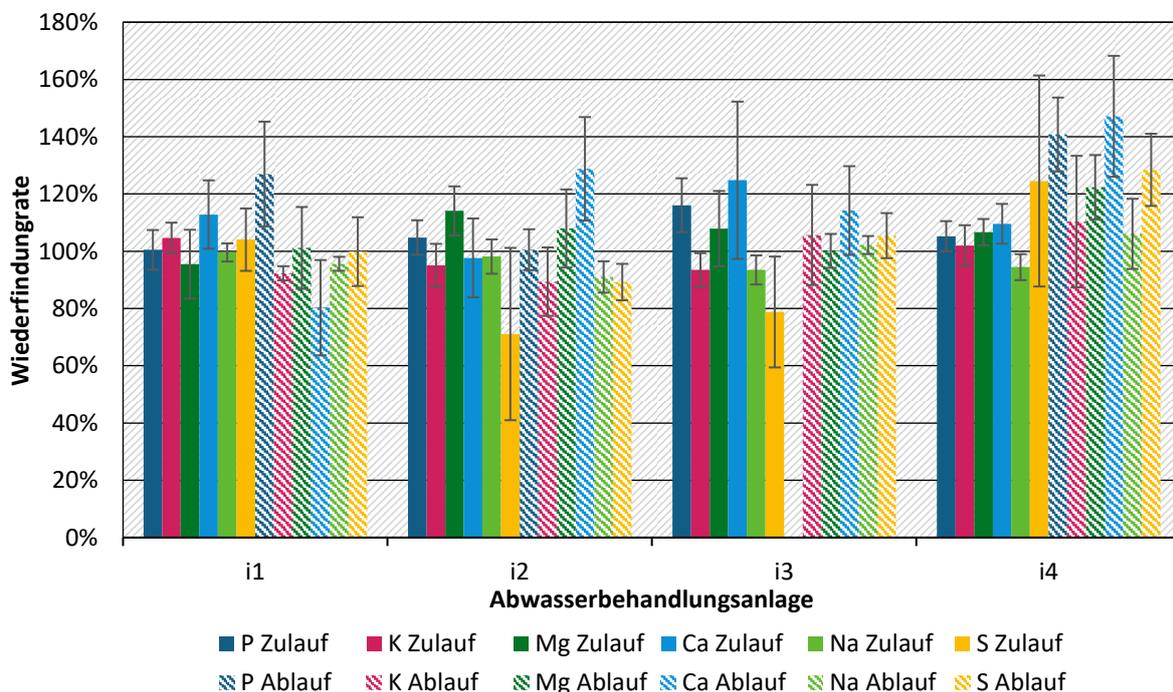
Ein Grund für diese Abnahme könnten Ausgasungen von flüchtigen Schwefelverbindungen sein. Die höchsten mittleren Wiederfindungsraten mit bis zu 147 % (Calciumkonzentration am Ablauf der Anlage i4) ergeben sich für Phosphor und Calcium, hier scheint die Königswasserextraktion den größten Einfluss zu haben. Auf Natrium und Kalium wirkt sich die Extraktion insgesamt am wenigsten aus, hier liegt die Wiederfindungsrate für alle Anlagen und Zulauf und Ablauf zwischen 89 und 110 %.

Da die Phosphorkonzentration an Anlage i3 am Ablauf durchweg unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,4 mg/l lag, ist hier ein Vergleich der Messungen nicht zielführend.

Die Magnesiumkonzentration ist nach Königswasserextraktion am Zulauf der Anlage i2 um 14 % höher und am Ablauf der Anlage i4 um 22 % höher, liegt in den restlichen Fällen jedoch zwischen 90 und 110 %.

Abbildung 89: Einfluss der Königswasserextraktion gewerblicher Abwasserproben auf die Nährstoffkonzentration

Mittlere Wiederfindungsraten (Verhältnis der ermittelten Konzentration nach dem Aufschluss zu der Konzentration vor dem Aufschluss) der Nährstoffkonzentrationen (P, K, Mg, Ca, Na und S) am Zulauf und Ablauf. Die Fehlerbalken sind die Standardabweichung der Wiederfindungsraten über die einzelnen Messtage



Über die Standardabweichung (dargestellt als Fehlerbalken in Abbildung 89) lässt sich die Schwankung dieser Wiederfindungsrate über die verschiedenen Messtage pro Anlage betrachten; insbesondere Schwefel fällt hier mit hohen Schwankungen auf von über 30 % auf. Vor diesem Hintergrund muss hinzugefügt werden, dass für Schwefel kein Referenzmaterial existierte zur Überprüfung der Messergebnisse. Auch die Wiederfindungsrate für Calcium zeigt höhere Standardabweichungen mit Werten bis zu 27 % (Zulauf Anlage i3).

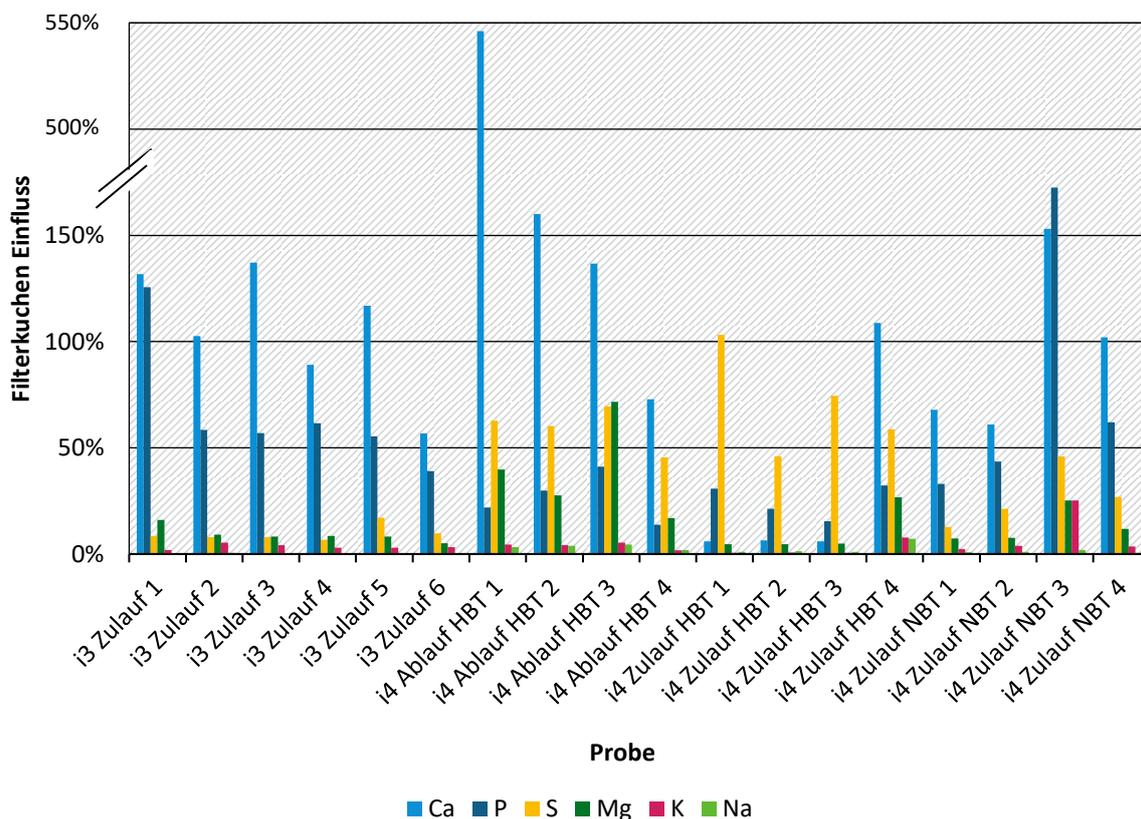
Insgesamt ist festzuhalten, dass sich die Königswasserextraktion in den meisten Fällen gering auf die Gesamtkonzentration auswirkt mit Wiederfindungsraten zwischen 90 und 110 %, Ausnahmen mit deutlich höheren Werten (> 120 %) sind vor allem Phosphor und Calcium. Eine Übersicht zu allen Wiederfindungsraten pro Anlage und Messtag ist im Anhang (Tabelle 87-Tabelle 90, S. 279ff.) zu finden.

9.3.1.2 Einfluss der Königswasserextraktion der Filterkuchen auf die Messwerte

Ein Aufschluss der Filterkuchen zur Schließung der Massenbilanzen war aufgrund der geringen Massen von häufig weniger als 50 mg (vgl. Kapitel 9.2) nur für die Anlagen i3 und i4 möglich. Für alle Proben, deren Filterkuchen extrahiert und gemessen wurden, wurde der Einfluss der Filterkuchen als zusätzliche Fracht im Vergleich zur zuvor gemessenen Konzentration (nach Königswasserextraktion) bilanziert. Die Abbildung 90 stellt somit die zusätzlichen relativen Nährstofffrachten (als Vielfache der Filtrate) aus den Filterkuchen dar.

Abbildung 90: Einfluss der Filterkuchen auf gewerbliche Abwassermesswerte

Zusätzliche Nährstofffrachten in Abwasserproben durch Aufschluss der Filterkuchen: Verhältnis der zusätzlichen durch die Filterkuchen verursachten Konzentration zur vorab gemessenen Konzentration nach Königswasserextraktion



Für die Anlagen i3 und i4 wirken sich die Schwebstoffe stärker auf die Bilanz aus als die Königswasserextraktion. Für Calcium sind diese Unterschiede am größten mit Gehalten von bis zu 90 g/kg TM im Filterkuchen und einem dadurch bedingten Mehrbefund von bis zu über 500 % der im Filtrat gemessenen Konzentration. Dies ist jedoch ein Extremwert, im Mittel liegen die Mehrbefunde allein durch die Filterkuchen hier bei 100-150 %. Der Extremwert ist nicht abwegig, da in diesem Fall die Calciumkonzentration im Filtrat niedrig war und die Gesamtbilanz ein mit den anderen Zulaufproben vergleichbares Ergebnis liefert (vgl. Anhang Tabelle 85, S. 277).

Im Vergleich zu den anderen Proben scheinen die Schwebstoffe im Zulauf der Hochlast in Anlage i3 für Calcium jedoch einen niedrigen Einfluss zu haben von unter 10 %. Auch Phosphor ist in den Filterkuchen hoch konzentriert und wirkt sich so auf die Abwasserkonzentration aus mit einem Plus von 15-173 %, im Mittel jedoch mit einem Plus zwischen 30 % (i4 Zulauf und Ablauf der Hochlast) und 80 % (i3 Zulauf und i4 Zulauf Niedriglast).

In der Anlage i3 wirken sich die Filterkuchen auf die Konzentrationen der anderen Nährstoffe nur gering aus mit weniger als 10 %. Die Anlage i4 zeigt nach dem Aufschluss der Filterkuchen zudem eine erhöhte Konzentration von Schwefel und Magnesium. Schwefel wird dadurch insbesondere im Zu- und Ablauf der Hochlast erhöht mit einem Plus von mehr als 40 %, Magnesium vor allem im Ablauf der Hochlast mit 17-72 %. Wie auch schon beim Vergleich von Königswasserextraktion und nicht aufgeschlossenen Proben werden die Kalium- und Natriumkonzentration durch den Aufschluss der Filterkuchen kaum beeinflusst, die Frachten liegen hier somit bereits im Abwasser zum größten Teil gelöst vor.

Insgesamt ist festzuhalten, dass die Filterkuchen sich deutlich auf die Gesamtbilanz auswirken und es ein Fehler war, die Proben vor der Messung zu filtrieren. Ein direkter Aufschluss der gesamten Probenmengen als Doppelbestimmung nach Homogenisierung im Ultraschallbad wäre die beste Vorgehensweise gewesen. Der Einfluss der Filterkuchen war wegen der geringen Mengen nur abschätzbar für die Zulauffrachten der Anlagen i3 und i4. Hier lagen in der Regel Mengen von mehr als 60 mg vor, was eine jeweilige Schwebstoffkonzentration (in diesem Fall Grenze der Partikelgröße bei 5 µm) von 500-7.600 mg/l ergibt (vgl. Anhang, Tabelle 81, S. 272). In den Ablaufproben lag diese rechnerische Schwebstoffkonzentration bei maximal 208 mg/l, in der Regel jedoch deutlich unter 100 mg/l. Insbesondere die Anlage i4 zeichnet sich durch hohe Schwebstoffkonzentrationen in Zu- und Ablauf aus. Im Zulauf der Anlagen i1 und i2 lag die Schwebstoffkonzentration zwischen 260 und 600 mg/l, im Mittel bei 430-460 mg/l. Es ist also erwartbar, dass sich die Filterkuchen hier weniger stark auswirken.

Für Anlage i2 existieren je 2 unfiltrierte Zulauf- und Ablaufproben, die vollständig aufgeschlossen wurden. Ein Vergleich mit den restlichen filtrierten Zu- und Ablaufproben ergibt in den meisten Fällen vergleichbare Konzentrationen mit einer Wiederfindungsrate zwischen 92 und 132 %. Ausnahmen sind die Schwefelkonzentration im Zulauf (74 % Wiederfindungsrate), die in den vollständig aufgeschlossenen Proben 7 und 8 deutlich niedriger ist; dies kann auch mit der natürlicherweise hohen Variation der Schwefelkonzentrationen im Zulauf zusammenhängen (vgl. Tabelle 83, S. 275). Eine weitere Ausnahme ist die Phosphorkonzentration im Ablauf der Anlage i2, welche in den vollständig aufgeschlossenen Proben annähernd doppelt so hoch (187 % Wiederfindungsrate) ist – absolut ist der Unterschied jedoch klein (0,1-0,8 mg/l) und wirkt sich wegen der hohen Eliminationsrate kaum auf die resultierende Nährstofffracht im Klärschlamm aus.

Die Bilanzen für die Anlagen i3 und i4 konnten somit geschlossen werden. Am stärksten wirkten sich hier die Aufschlüsse der Filterkuchen auf die Nährstoffe Phosphor und Calcium aus. Für Anlage i2 und i1 gibt es Hinweise, dass sich die Filterkuchen nicht vergleichbar stark auf die Konzentrationen im Zu- und Ablauf auswirken. Zusätzliche unbekannte (Calcium- und Phosphor-) Frachten sind dennoch für den Zulauf der Abwasserbehandlungsanlage i1 und i2 zu erwarten.

9.3.1.3 Resultierende Nährstoffelimination nach Anlage

Da nicht alle Anlagen Angaben zur behandelten Abwassermenge machten, wurde die Nährstoffelimination auf Basis der Zulauf- und Ablaufkonzentration berechnet und nicht über die Frachten. Dies ist eine Vereinfachung, da die Konzentration sich durch verschiedene Behandlungsschritte auch ohne Abreicherung ändern kann (z. B. Verdünnung), während sich die Frachten in diesem Fall nicht ändern.

Da nur Werte von wenigen Tagen zur Verfügung standen, wurde zur Vereinfachung eine vernachlässigbare Aufenthaltszeit angenommen, sodass die Elimination aus dem Verhältnis von Ablauf- zu Zulaufkonzentration für den jeweiligen Tag ergibt.

Soweit möglich, wurden die Ergebnisse mit Ergebnissen aus dem Frachtenansatz verglichen. Für die Anlage i4 wurden näherungsweise die Frachten beider Zuläufe (Hochlast und Niedriglast) als Referenz addiert. In den meisten Fällen ergeben sich durch beide Ansätze ähnliche Ergebnisse, besonders nah beisammen liegen insbesondere die Eliminationsraten für Phosphor und Calcium (vgl. Tabelle 21). Höhere Unterschiede für Kalium, Magnesium, Natrium und Schwefel weisen die Ansätze für die Abwasserbehandlungsanlage i4 auf, bei der die verschiedenen Proben die Berechnung zudem erschwerte.

Tabelle 21: Mittlere Nährstoffelimination in untersuchten Abwässern der Milchindustrie

Berechnung über Reduktion der Konzentration (Mittelwert der verschiedenen Tage) bzw. der Frachten (Gesamtmenge der verschiedenen Tage), sofern Angaben zur Abwassermenge verfügbar. Angaben in Prozent

Anlage	Ansatz	P	Ca	K	Mg	Na	S
i1	Konzentration	99	73	37	-431	-19	-461
i2	Konzentration	96	64	13	18	0	-300
	Fracht	96	68	24	26	9	-203
i3	Konzentration	> 99,5	72	-52	6	-14	-389
	Fracht	> 99,5	72	-45	10	-12	-340
i4	Konzentration	> 99,5	81	82	6	-20	7
	Fracht	99	84	58	38	13	33

Es ist festzuhalten, dass die Phosphorelimination und damit der Transfer in den anfallenden Klärschlamm bzw. Bioabfall in allen Anlagen hoch ist mit durchschnittlich 96 bis annähernd 100 %. Auch Calcium wird zu einem gewissen Anteil eliminiert, der für die betrachteten Mess-tage zwischen 64-68 % (i2) und 81-84 % (i4) liegt. Kalium wird in 3 Anlagen um bis zu 58 % im Ablauf verringert (Anlage i4, Konzentrationsansatz liefert hier wahrscheinlich überhöhte Werte), während bei Anlage i3 die Frachten während der Abwasserbehandlung ansteigen.

Magnesium und Natrium werden weniger bis gar nicht eliminiert im Zuge der Abwasserbehandlung, für Anlage i1 beträgt die Magnesiumkonzentration stattdessen mehr als das Vierfache der Zulaufkonzentration. Dies ist durch die Phosphorrückgewinnung in Form von MAP (Magnesiumammoniumphosphat) zu erklären, die Magnesiumdosierung für eine optimierte Rückgewinnungsrate erfordert. Auch die Schwefelkonzentration ist in 3 von 4 Fällen am Ablauf um mehrere Faktoren höher, was eine Phosphorelimination über Eisen-Schwefel-Verbindungen in diesen Anlagen vermuten lässt.

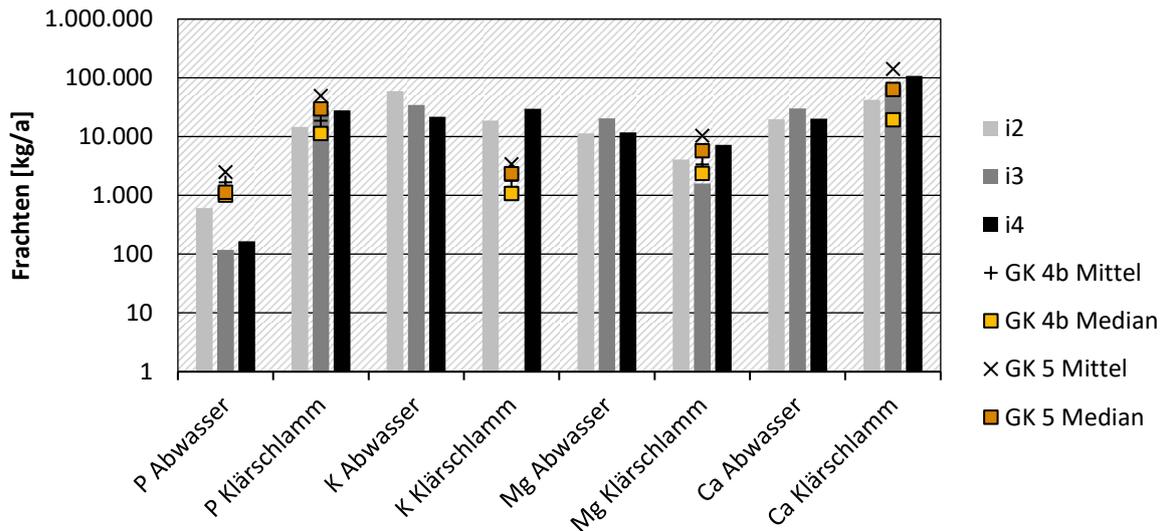
9.3.2 Nährstofffrachten und Potenziale in Abwasser und Klärschlamm

Die Nährstofffrachten im behandelten Abwasser sowie im anfallenden Klärschlamm bzw. Bioabfall konnten lediglich für die 3 Anlagen i2-i4 bilanziert werden, da für Anlage i1 keine Daten zur Abwassermenge vorlagen.

Als Rechenansatz wurde vereinfacht angenommen, dass die Fracht im Klärschlamm bzw. Bioabfall der Differenz von Zulauf- und Abauffracht entspricht und dass die Messtage einen repräsentativen Jahresausschnitt darstellen, die Werte also nicht stark schwanken wie im Kampagnenbetrieb etwa in der Kartoffelindustrie.

Abbildung 91: Nährstofffrachten in Abwasser und Klärschlamm der beprobten Anlagen aus der Milchindustrie

Vergleich zu mittleren Frachten aus kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen der Größenklasse 4b und 5 über Auswertung der Rohdaten der Klärschlammberichte (vgl. Anhang Tabelle 91); logarithmische Darstellung



Abgeglichen wurden die Frachten pro Anlage mit den in kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen größer 50.000 EW anfallenden Nährstofffrachten in behandeltem Abwasser und Klärschlamm. Für Phosphor konnten hier sowohl für Abwasser als auch für Klärschlamm mittlere Frachten angegeben werden aus einer Auswertung der Rohdaten der Klärschlammberichte (vgl. Kapitel 4.1) bzw. der Daten zur Kommunalabwasserrichtlinie vom Portal Thru.de (vgl. Kapitel 3.1). Für die Nährstoffe Kalium, Magnesium und Calcium konnten nur die Frachten im Klärschlamm als Vergleich herangezogen werden.

Die Phosphorfracht im behandelten kommunalen Abwasser ab Ablauf der großen Anlagen (GK 4b und 5) ist im Mittel deutlich höher (ca. 1.000-2.500 kg/a) als in den 3 betrachteten Anlagen der Milchindustrie (ca. 120-600 kg/a). Dagegen ist die berechnete Phosphorfracht im Schlamm bzw. Bioabfall der 3 Anlagen in ihrer Größenordnung vergleichbar mit kommunalen Abwasserbehandlungsanlage der GK 4b und 5.

Auch die Magnesium- und Calciumfracht im Klärschlamm der Anlagen sind in der Größenordnung vergleichbar mit diesen kommunalen Klärschlämmen. Dabei weist die Anlage i4 die höchsten Frachten auf und liegt sowohl für Calcium als auch für Magnesium über dem Medianwert für die GK 4b und 5. Kalium wird nur an den Anlagen i2 und i4 aus dem Abwasser entfernt, die hier anfallenden Frachten sind jedoch deutlich über den mittleren bzw. Medianfrachten in kommunalem Klärschlamm (GK 4b-5) mit dem Faktor 10-30. Für eine Darstellung der absoluten Werte kann Tabelle 91 (S. 283) im Anhang herangezogen werden.

9.4 Einordnung der Ergebnisse

Über die Beprobung der 4 Abwasserbehandlungsanlagen aus der Milchindustrie konnte bestätigt werden, dass Abwässer auch innerhalb einer Branche stark heterogen sein können hinsichtlich ihrer Nährstoffzusammensetzung. Insbesondere die Konzentration von Phosphor und Kalium ist im Zulauf stark verschieden je nach Anlage. Auch innerhalb der Anlage sind starke Schwankungen der Nährstoffkonzentration am Zulauf zu beobachten von bis zu 40 % über die Messkampagne (4-8 Tage je nach Anlage).

Diese tagesabhängigen Schwankungen im Zulauf fallen für die Nährstoffe Schwefel und Calcium (insgesamt betrachtet: P, K, Mg, Ca, Na, S) besonders stark aus. Diese Heterogenität bestätigt die Schwierigkeit der Hochrechnungen für branchenspezifische Nährstoffpotenziale und erklärt die großen Schwankungsbreiten der ermittelten Potenziale.

Tabelle 22: Übersicht zu Nährstoffkonzentrationen und -Frachten der beprobten industriellen Abwasserbehandlungsanlagen und Abgleich mit kommunalen Quellen

Zusammenfassung der Ergebnisse

		K	Na	Mg	Ca	P
Nährstoffkonzentration [mg/l]	i1 Zulauf	667	613	18	134	92
	i2 Zulauf	73	753	14	58	14
	i3 Zulauf Hochlast	22	273	20	96	25
	i4 Zulauf	219	287	22	202	104
	Abwasser Milchindustrie Spanne Zulauf					20-100
	Kommunales Abwasser Spanne Zulauf					5-15
Nährstofffracht [t/a]	i2 Klärschlamm/ Bioabfall	14	19	4	42	74
	i3 Klärschlamm/ Bioabfall	28		2	76	
	i4 Klärschlamm/ Bioabfall	28	30	7	108	29
	Kommunaler Klärschlamm*	19-50	2-3	3-10	61-141	

* Mittlere Jahresfracht aus Klärschlamm pro Abwasserbehandlungsanlage der GK 4b und 5
 Quellen: Rohdaten der Klärschlammberichte, vgl. Angang Tabelle 91; Imhoff et al. (2018)

Mit mittleren Zulaufkonzentrationen von unter 20 bis über 100 mg/l deckt die Phosphorkonzentration im unbehandelten Abwasser der 4 beprobten Anlagen das gesamte Konzentrationspektrum der Milchindustrie ab (vgl. Tabelle 22). Sie ist zudem durchweg höher als in kommunalem Abwasser (10-15 mg/l). Die Anlagen zeichnen sich alle durch eine hohe Eliminationsrate von mehr als 96 % aus und emittieren über das behandelte Abwasser mit 120-600 kg P/a um bis

zu einer Größenordnung geringere Phosphorfrachten als kommunale Abwasserbehandlungsanlagen > 50.000 EW.

Zwar existieren zu direkt eingeleitetem kommunalem Abwasser keine Vergleichsdaten hinsichtlich weiterer Nährstoffe wie Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium. Aus den Rohdaten der Klärschlammberichte existieren jedoch detaillierte Angaben zu den Nährstoffgehalten von Calcium, Magnesium und Kalium (vgl. Kapitel 4.2.2) und zu den entsprechenden Nährstofffrachten (vgl. Kapitel 4.4).

Wenn eine Kaliumelimination stattfindet (Anlagen i1, i2 und i4), können die resultierenden Frachten im anfallenden Klärschlamm bzw. Bioabfall die in kommunalem Klärschlamm großer Abwasserbehandlungsanlagen (GK 4b und 5) enthaltenen Frachten um ein Vielfaches übersteigen. Damit ist für die Milchindustrie das Kaliumpotenzial besonders hervorzuheben.

Neben der kommunalen Abwasserbehandlung sind somit hohe Nährstoffpotenziale in der Lebensmittelindustrie zu erwarten. Aufgrund der Unklarheit, welche Frachten von einer Direkteinleitung betroffen sind und der stark heterogenen Abwasserzusammensetzung auch innerhalb einzelner Branchen ist eine Bilanzierung zusätzlicher Potenziale jedoch schwierig. Im Industrieworkshop wurde von Teilnehmer*innen berichtet, dass die anfallenden Bioabfälle und Klärschlämme künftig ebenfalls vermehrt einer Verbrennung zugeführt werden könnten (z.B. Hygienevorschriften für die Kartoffelindustrie, Vorgaben zu Fremdstoffen, gesellschaftliche Akzeptanz, strengere Düngevorschriften hinsichtlich Nährstoffsaldos), was derzeit jedoch noch nicht durch Zahlen belegbar ist. Fraglich ist zudem, ob der Phosphor angesichts der eingesetzten Eisenfällmittel gut pflanzenverfügbar ist.

Die besonders im Vergleich zu kommunalen Klärschlämmen hohen erwartbaren Kaliumpotenziale in der Milchindustrie könnten auch in Anbetracht der hohen Natriumkonzentrationen einen Ansatz für Phosphorrückgewinnung in Form von Hazenit (chemisch $\text{KNaMg}_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$) stellen. Diese Fällung ist ähnlich der Gewinnung von MAP (chemisch $(\text{NH}_4)\text{Mg}[\text{PO}_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) zu sehen, allerdings wäre hier ebenfalls eine hohe Magnesiumdosierung (limitierender Reaktionspartner) nötig analog zu Anlage i1, welche hohe Magnesiumüberschüsse im Ablauf zeigt. Dennoch könnte sich künftig die Nährstoffrückgewinnung auch für die Lebensmittelindustrie mehr von der bodenbezogenen Verwertung zu einer technischen Rückgewinnung verschieben. Wegen des höheren Anteils gelösten Phosphors in diesen Abwässern im Vergleich zu kommunalem Abwasser (nach Aussagen im Industrieworkshop Februar 2021 bis zu 90 % Elimination möglich durch Struvitfällung) könnten die abwasserseitigen Phosphorrückgewinnungsverfahren für die Milchindustrie eine echte Alternative zu aschebasierten Rückgewinnungsverfahren bilden.

10 Fazit und Ausblick zum Vorhaben extraWERT

Die Ergebnisse aus dem Vorhaben extraWERT bieten einen ersten Überblick zu vorhandenen Nährstoffpotenzialen und ihren Quellen im Abwasserbereich. Behandeltes direkt eingeleitetes kommunales Abwasser enthält noch Nährstoffmengen an Stickstoff und Phosphor. Während dieses Phosphorpotenzial jedoch eine Größenordnung unterhalb der Gesamtfracht im Klärschlamm liegt, ist das Stickstoffpotenzial (71-74 Mio. kg N) durchaus vergleichbar mit der Gesamtfracht im Klärschlamm (85 Mio. kg N). Kleine Abwasserbehandlungsanlagen tragen überdurchschnittlich zur direkt eingeleiteten Phosphorfracht bei. Mit strengeren Grenzwerten könnte hier zukünftig eine Phosphorelimination in mehr Anlagen nötig werden oder eine Zentralisierung der deutschen Abwasserbehandlung (auch angesichts der Kosten für die Phosphorrückgewinnung) erfolgen. Diese Faktoren würden weitere Phosphorfrachten vom Abwasser in den Klärschlamm verlagern und somit für eine Rückgewinnung nutzbar machen. Ansatzpunkte zur Stickstoffrückgewinnung bietet die Ammoniumstrippung aus Schlammwasser (Reduktion der Rückbelastung) oder aus Brüden (sofern eine Klärschlamm-trocknung erfolgt). Dagegen werden die größten Stickstoffpotenziale bei der konventionellen Abwasserbehandlung im Zuge der Denitrifikation eliminiert und stehen einer Rückgewinnung nicht zur Verfügung.

Für die gesamte Industrie können die Stickstoff- und Phosphorfrachten aus direkt eingeleitetem betrieblichen Abwasser nach Schadstoffregister PRTR aufgestellt werden, zudem wurde eine Abfrage der tatsächlichen Frachten in den Bundesländern durchgeführt. Die PRTR-Frachten liefern für Phosphor weniger als 34 % der tatsächlich emittierten Fracht (aus der Abfrage) und für Stickstoff weniger als 54 %. Sie liegen damit deutlich unter dem Anspruch des PRTR, da über die Berichtspflicht ab gewisser Schwellenwerte ursprünglich rund 90 % der jeweilig emittierten Schadstofffracht erfasst werden sollten. Verglichen mit den Stickstoff- und Phosphorpotenzialen von kommunalem direkt eingeleitetem Abwasser liegen diese Potenziale bei 15 %.

Die Heterogenität der Nährstoffkonzentrationen im Abwasser auch innerhalb einer Branche wird anhand der Untersuchung von Abwässern aus 4 Betrieben der Milchindustrie bestätigt. In diesem Zusammenhang ist insbesondere das Kaliumpotenzial in Bioabfällen und Schlämmen aus der Abwasserbehandlung der Milchindustrie hervorzuheben, welches die Frachten in kommunalem Klärschlamm deutlich übersteigen kann. Der Transfer von Kaliumfrachten aus dem Abwasser in den Klärschlamm ist sehr unterschiedlich in den 4 beprobten betrieblichen Abwasserbehandlungsanlagen.

Aufgrund der Komplexität und des Umfangs bietet sich insbesondere zu dem Themenkomplex Wertstoffpotenziale in der Industrie ein eigenständiges Forschungsprojekt an. Wegen der schwierigen Datenlage wäre eine enge Zusammenarbeit mit verschiedenen Branchenverbänden dringend zu empfehlen, um Informationen zu erhalten und Proben zu akquirieren. Ein erster Überblick zu manchen potenziell interessanten Wertstoffen und Branchen lässt sich auch über das PRTR erstellen. Allerdings ist dies nur möglich für Wertstoffe, die in diesem Zusammenhang auch als Schadstoffe (etwa verschiedene Schwermetalle) gelten. Kritische Elemente, die zu den seltenen Erden oder der Platingruppe gehören sowie Nährstoffe neben Stickstoff und Phosphor, sind über das Register nicht erfasst.

Auch ein eigenständiges Vorhaben für eine eingehendere Untersuchung der Lebensmittelindustrie kann weitere Unklarheiten klären. Ein zentrales Problem waren mangelnde Informationen über den Anteil der Direkteinleiter sowie den Anteil der Betriebe mit Vermischung von Sani-tär- und Prozessabwässern (Geltungsbereich der AbfKlärV). Hier könnte durch eine intensive Zusammenarbeit mit den einschlägigen Branchenverbänden größere Klarheit erlangt und Potenziale so besser abgeschätzt werden.

Auch die Schlamm- und Abfallverwertung ließe sich in diesem Zusammenhang näher beobachten und abfragen bzw. die angedeuteten Änderungen hin zu einer vermehrt thermischen Verwertung überprüfen. Vor diesem Hintergrund ist Kalium als spezieller Nährstoff für eine Sonderbetrachtung interessant. Denn für Kalium scheinen in manchen Branchen hohe Potenziale im Vergleich zu kommunalem Abwasser vorzuliegen, welche nach erfolgter Abwasserbehandlung größtenteils ungenutzt direkt eingeleitet werden.

Allgemein existieren bislang wenige umfassende Daten zu Eliminierung bzw. Transfer der im Abwasser enthaltenen Elemente während der kommunalen Abwasserbehandlung in den Klärschlamm. Dies gilt nicht nur für Hauptnährelemente neben Phosphor und Stickstoff, sondern auch für Schwermetalle. Für eine zukünftig erhöhte Kreislaufführung sind solche Informationen wertvoll, um potenzielle Ansatzpunkte und Wertstoffe für eine Extraktion zu identifizieren.

10.1 Kernbotschaften

Die wichtigsten Ergebnisse des Vorhabens werden in den folgenden Kernbotschaften zusammenfassend dargestellt:

- Auch wenn die bodenbezogene Verwertung von Klärschlamm großer Abwasserbehandlungsanlagen künftig nicht mehr zulässig ist, wird die Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm⁸ im Kontext der AbfKlärV (bodenbezogene Verwertung und technische Rückgewinnung inbegriffen) durch die Vorgaben der novellierten AbfKlärV absehbar ansteigen: ausgehend von etwa 20 % im Jahr 2016 auf zukünftig über 65 % (ab 2029), dies entspricht 38 % des Mineraldüngerabsatzes⁹. Dies wird möglich, da auch der Phosphor von bislang nicht bodenbezogen verwerteten Schlämmen technischen Phosphorrückgewinnungsverfahren zugeführt und rezykliert wird.
- Die potenziellen Nährstoffverluste¹⁰ von Stickstoff, Magnesium, Calcium und Kalium durch künftige Ausbringungsverbote durch die Änderungen der AbfKlärV liegen im unteren einstelligen Prozentbereich im Vergleich zum Mineraldüngerabsatz. Diese Verluste sind damit als eher gering einzustufen.
- Die bodenbezogene Verwertung von Abwasserschlämmen aus der Lebensmittelindustrie ist vor allem wegen der Verschärfung des Düngerechts, v.a. in Bezug auf die Düngeverordnung, zunehmend unattraktiv für Landwirte. Solche Nährstoff-Potentiale gehen künftig verloren, wenn nicht auch hier entsprechende Möglichkeiten zur Aufbereitung gefunden werden.
- Die Nährstoffpotenziale im Abwasser der Lebensmittelbranche sind vorhanden, aufgrund der Heterogenität innerhalb der Branchen jedoch schwer zu beziffern. Mit gezielter Förderung und Unterstützung der Branchen könnten bestehende Potenziale im Abwasser besser identifiziert und genutzt werden.

⁸ Bei Annahme einer Phosphorrückgewinnung von 80 % aus Klärschlammmasche für alle Klärschlämme mit Phosphorgehalten ≥ 20 g/kg TM (85 % der Phosphorfracht liegt nach Auswertung der Klärschlammberichte oberhalb dieser Grenze)

⁹ Ausgehend vom mittleren Absatz für mineralische Düngemittel der letzten 5 Wirtschaftsjahre (2016/2017-2020/2021): 1.428 Mio. kg N; 96 Mio. kg P (220 Mio. kg P_2O_5); 352 Mio. kg K (424 Mio. kg K_2O) und 1.996 Mio. kg Ca (2.795 Mio. kg CaO)

¹⁰ Basierend auf Verlusten von Nährstoffeinträgen durch den Rückgang der bodenbezogenen Verwertung zwischen 2016 und 2017 sowie verbleibenden Nährstofffrachten aus bodenbezogen verwerteten Klärschlämmen von Abwasserbehandlungsanlagen der Größenklassen 4b und 5 (Verbot der bodenbezogenen Verwertung ab 2029 bzw. 2032), Auswertung der Klärschlammberichte: keine Hochrechnung

- Die in der Klärschlammverordnung genannten Verfahren zur Phosphorbestimmung liefern signifikant unterschiedliche Ergebnisse. Dies wurde an 15 Klärschlämmen untersucht. Eine Normierung der Ergebnisse auf den Probenmittelwert liefert eine Streuung über alle Verfahren und Klärschlämme von $\pm 15\%$ (bereinigt um die Standardabweichung). Signifikant niedrigere Messwerte wurden mittels Photometrie und der ICP-MS im Vergleich zu ICP-OES bestimmt sowie in den Rückflussaufschlüssen gegenüber den Mikrowellenaufschlüssen.
- Im Ringversuch mit insgesamt 28 Laboren, wurde an einem Klärschlamm dieser Befund bestätigt, signifikant niedrigere Messwerte wurden jedoch lediglich für die Kombination Photometrie/Rückfluss festgestellt im Vergleich zur ICP-OES und ICP-MS nach Mikrowellenaufschluss. Bei der Feuchtbestimmung gab es große Ergebnisunterschiede ($RSD > 40\%$).

Aus den Untersuchungsergebnissen wurden folgende Umsetzungsempfehlungen zum Vollzug der Klärschlammverordnung abgeleitet.

1. Zur Feststellung, ob die Grenze von 20 g P/kg TM verlässlich unterschritten wird (Klärschlämme mit Gehalten von < 20 g P/ kg TM sind von der ab 2029 greifenden Pflicht zur P-Rückgewinnung ausgenommen), sollten Klärschlämme monatlich untersucht werden.
2. Bei Unterschreitung des Grenzwerts von einer Mehrheit von 75 % der Messwerte über ein Jahr könnte von einer verlässlichen Unterschreitung nach AbfklärV ausgegangen werden.
3. Die Kombination ICP-OES und Mikrowellenaufschluss wird zur Phosphorbestimmung in Klärschlamm empfohlen.

Neben dieser Gesamtzusammenfassung können folgende Kernbotschaften für die 3 Hauptblöcke Nährstoffpotenziale in kommunalem Klärschlamm, Wertstoffpotenziale in Industrieabwasser und Gleichwertigkeit der Verfahren zur Phosphorbestimmung in Klärschlamm aufgeführt werden:

10.1.1 Nährstoffpotenziale in kommunalem Klärschlamm

- Die Gesamtnährstoffmengen¹¹ in Deutschland an Stickstoff, Kalium, Magnesium und Calcium im kommunalen Klärschlamm haben im Vergleich zum jeweiligen Mineraldüngerabsatz einen Anteil im niedrigen (einstelligen) Prozentbereich und sind damit gering im Vergleich zu Phosphor in Klärschlamm mit einem Gesamtanteil von über 50 % des Phosphatdüngerabsatzes.
- Die erwartbare Phosphorrückgewinnung im Kontext der AbfklärV entspricht rund 38 % des Mineraldüngerabsatzes und über 65 % der Gesamtphosphormenge in kommunalem Klärschlamm. Die Vorgaben der AbfklärV führen zu einer deutlichen Steigerung der Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm im Vergleich zur vormalig bodenbezogenen Verwertung (24 % im Jahr 2013, 20 % 2016).
- Die untersuchten Klärschlämme aus 9 Abwasserbehandlungsanlagen zeigen im Jahresverlauf Phosphorschwankungen von durchschnittlich 7 % (Spanne 4 %-13 %) innerhalb einzelner Anlagen. 4 der 9 Abwasserbehandlungsanlagen zeigen im Jahresverlauf Phosphorgehalte ober- und unterhalb der Grenze von 20 g P/kg TM.

¹¹ Basierend auf einer Hochrechnung nach Auswertung der Klärschlammberichte mit dem Gehaltmedian nach Größenklasse (in Gewichtsprozent: 2,8-5,5 % N; 0,9-3,4 % P; 0,2-0,4 % K; 2,4-5,0 % Ca; 0,5-0,7 % Mg) und der Schlammproduktion nach Größenklasse (31-779 Mio. kg TM)

- Klärschlämme im Grenzbereich (18-22 g P/kg TM) sollten in vorgegebenen zeitlichen Abständen beprobt werden, um eine Unterschreitung der Rückgewinnungsgrenze verlässlich festzustellen.
- Diese Messungen könnten einmal im Monat stattfinden¹². Für eine verlässliche Unterschreitung der Grenze kann eine Mehrheit von 75 % der Messwerte festgelegt werden analog zu in der Umweltgesetzgebung verbreiteten Perzentilen. Damit wäre im Jahr eine Überschreitung in 3 von 12 Fällen möglich.

10.1.2 Wertstoffpotenziale in Industrieabwasser

- Wertstoffe für die Industrie, wie Platingruppenelemente oder seltene Erden, sind aufgrund ihrer Wichtigkeit für Zukunftsbranchen (z. B. E-Automobile, Halbleiter) zunehmend von Interesse. Die Datenlage für eine valide Potenzialabschätzung ist nach wie vor unzureichend¹³. Lösung könnten ggf. Kooperationsprojekte mit Industriepartnern sein, die entsprechende Wertstoffe emittieren bzw. benötigen.
- Nährstoffpotenziale in Abwässern der Lebensmittelindustrie sind hinsichtlich ihrer Qualitäten sehr unterschiedlich. Eine quantitative Bewertung ist nur überschlägig möglich, da insbesondere die Nährstofffrachten (Abwasseranfall und Nährstoffkonzentration in Kombination) nicht homogen vorliegen.
- Landwirtschaftliche Biomasse- oder Schlammverwertung wird aufgrund zunehmender Anforderungen durch die Düngeverordnung für die Lebensmittelindustrie zunehmend schwieriger, aus der Branche wird von einem Trend zur Verbrennung berichtet, dieser ist aber noch nicht mit Zahlen belegbar.
- Struvitfällung im Zuge der Abwasserbehandlung ist bereits jetzt in einigen Branchen der Lebensmittelindustrie angekommen und kann für passende Betriebe eine gute Möglichkeit zur Ressourcenschonung sein.

10.1.3 Gleichwertigkeit der Verfahren zur Phosphorbestimmung in Klärschlamm

- Bei den Untersuchungen von 15 Klärschlämmen mit allen nach AbfKlärV zulässigen Verfahrenskombinationen liefern sowohl die verschiedenen Aufschluss- als auch die verschiedenen Messverfahren nach zweifaktorieller Varianzanalyse (mit den Faktoren Aufschluss- und Messverfahren) signifikant unterschiedliche Ergebnisse.
- Eine Normierung aller 15 Klärschlämme auf den jeweiligen Mittelwert liefert eine mittlere Streuung der Ergebnisse über alle Verfahren und Klärschlämme von $\pm 15\%$ bereinigt um die Standardabweichung.
- Photometrie und ICP-MS ergeben niedrigere Messergebnisse als ICP-OES und Rückflussaufschlüsse niedrigere Ergebnisse als Mikrowellenaufschlüsse. Diese Unterschiede sind in den meisten Fällen signifikant.

¹² Basierend auf der üblichen nach Bemessung erforderlichen hydraulischen Aufenthaltszeit von etwa 20-30 Tagen (Belebtschlammalter und Faulzeit)

¹³ Für die verschiedenen Industriezweige bzw. Wertstoffe erfolgte eine systematische Literatur-recherche zu Abwasser und Abwasserinhaltsstoffen in den Branchen. Hierbei wurden kaum bis keine Daten (Abwassermengen, Wertstoff-Konzentrationen oder Frachten der Wertstoffe in den betreffenden Branchen) gefunden. Einzeldaten aus verfügbaren internationalen Studien in Fachzeitschriften zu dem Themenkomplex waren nicht geeignet, um eine Gesamtberechnung durchzuführen. Aus diesem Grund wurde dieser Untersuchungsstrang zurückgestellt.

- ICP-MS hat für den Parameter Phosphor mehrere Nachteile (keine Ausweichmassenzahl, hohe Nachweisgrenze, hohe Verdünnung nötig).
- Auch im Ringversuch liefern Aufschluss- und Messverfahren unterschiedliche Ergebnisse mit einem arithmetischen Mittel je nach Verfahrenskombination bei 23,1 g/kg (Photometrie/Rückfluss) bis maximal 26,0 g/kg (ICP-OES/Mikrowelle). Signifikant unterschiedliche Mittelwerte wurden jedoch nur für die Verfahrensklasse Photometrie/Rückfluss im Vergleich zur ICP-OES und ICP-MS nach Mikrowellenaufschluss festgestellt. Die Vergleichsstandardabweichung CV_R lag je nach Verfahrensklasse zwischen 4,6 und 8,1 % und liegt damit in der Nähe der Horwitzkurve (prognostizierte Vergleichsstandardabweichung) mit Horwitzverhältnissen zwischen 1,3 und 2,3. Gegenüber der mittleren CV_R von 7,2 % ist die Wiederholstandardabweichung CV_r mit 1,9 % niedrig.
- Insgesamt wird die Kombination ICP-OES/Mikrowelle empfohlen.

11 Quellenverzeichnis

91/271/EWG (1991): Richtlinie des Rates vom 21. Mai 1991 über die Behandlung von kommunalem Abwasser EU-Kommission, Brüssel.

91/676/EWG (1991): Richtlinie 91/676/EWG des Rates vom 12. Dezember 1991 zum Schutz der Gewässer vor Verunreinigung durch Nitrat aus landwirtschaftlichen Quellen, Brüssel.

166/2006/EG (2006): Verordnung (EG) Nr. 166/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Januar 2006 über die Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters und zur Änderung der Richtlinien 91/689/EWG und 96/61/EG des Rates, Brüssel.

1069/2009/EG (2009): Verordnung (EG) Nr. 1069/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 21. Oktober 2009 mit Hygienevorschriften für nicht für den menschlichen Verzehr bestimmte tierische Nebenprodukte und zur Aufhebung der Verordnung (EG) Nr. 1774 / 2002, Brüssel.

2000/60/EG (2000): Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik, Brüssel.

2003/2003/EG (2003): Verordnung (EG) Nr. 2003/2003 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 13. Oktober 2003 über Düngemittel, Brüssel.

2019/1009/EU (2019): Verordnung (EU) 2019/1009 des europäischen Parlaments und des Rates vom 5. Juni 2019 mit Vorschriften für die Bereitstellung von EU-Düngeprodukten auf dem Markt und zur Änderung der Verordnungen (EG) Nr. 1069/2009 und (EG) Nr. 1107/2009 sowie zur Aufhebung der Verordnung (EG) Nr. 2003/2003, Brüssel.

Abeling, U. und Hartwig, P. (2015): Anaerobtechnik. Rosenwinkel, K.H., Kroiss, H., Dichtl, N., Seyfried, C.F. und Weiland, P. (Hrsg.), S. 396–404, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.

AbfklärV (2017): Verordnung zur Neuordnung der Klärschlammverwertung. Bundesregierung, Bonn.

AbwV (1997): Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer.

Adenso-Diaz, B. und Mena, C. (2014): Sustainable food processing. Tiwari, B.K., Holden, N. and Norton, T. (Hrsg.), S. 435–463, Wiley Blackwell, Chichester, West Sussex.

Adler, N., Balzer, F., Blondzik, K., Brauer, F., Chorus, I., Ebert, I., Fiedler, T., Grummt, T., Heidemeier, J., Hein, A., Helmecke, M., Hilliges, F., Kirst, I., Klasen, J., Konradie, S., Krause, B., Küster, A., Otto, C., Pirntke, U., Roskosch, A., Schönfeld, J., Selinka, H.-C., Szewzyk, R., Westphal-Settele, K. und Straff, W. (2018): Antibiotika und Antibiotikaresistenzen in der Umwelt – Hintergrund, Herausforderungen und Handlungsoptionen. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.

Agethen, K. (2019): Steckbriefe zur Tierhaltung in Deutschland: Ein Überblick, S. 17, Braunschweig.

Ammari, T.G. und Hattar, B. (2011): Effectiveness of Vivianite to Prevent Lime-Induced Iron Deficiency in Lemon Trees Grown on Highly Calcareous Soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 42(21), S. 2586-2593.

Amoros, I., Moreno, Y., Reyes, M., Moreno-Mesonero, L. und Alonso, J.L. (2016): Prevalence of *Cryptosporidium* oocysts and *Giardia* cysts in raw and treated sewage sludges. *Environ Technol* 37(22), S. 2898-2904.

ATV-DVWK (2000): Merkblatt 768: Abwasser der Fischverarbeitung, p. 22, GFA-Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik, Hennef.

ATV-DVWK (2003a): Arbeitsbericht der ATV-DVWK-Arbeitsgruppe AK-1.1 "Phosphorrückgewinnung". Korrespondenz Abwasser, Abfall 6.

ATV-DVWK (2003b): Merkblatt 778: Abwasser aus Hefefabriken und Melassebrennereien, S. 27, Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Hennef.

Baralkiewicz, D., Gramowska, H., Hanc, A. und Krzyzaniak, I. (2007): A comparison of ICP-OES and ICP-MS in the determination of elements in lake water. *Atom Spectrosc* 28(5), S. 164-170.

Barjenbruch, M. (2020): Taschenbuch der Industrieabwasserreinigung. Rosenwinkel, K.H., Austermann-Haun, U., Köster, S. und Beier, M. (Hrsg.), Vulkan-Verlag GmbH, Essen.

Barjenbruch, M. und Steinke, M. (2015): Anaerobtechnik. Rosenwinkel, K.H., Kroiss, H., Dichtl, N., Seyfried, C.F. and Weiland, P. (Hrsg.), S. 404–409, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.

Barros, Ó., Costa, L., Costa, F., Lago, A., Rocha, V., Vipotnik, Z., Silva, B. und Tavares, T. (2019): Recovery of Rare Earth Elements from Wastewater Towards a Circular Economy. *Molecules* (Basel, Switzerland) 24(6).

Becker, J.S., Boulyga, S.F., Pickhardt, C., Becker, J., Buddrus, S. und Przybylski, M. (2003): Determination of phosphorus in small amounts of protein samples by ICP-MS. *Anal Bioanal Chem* 375(4), S. 561-566.

Beier, M. (2020): Taschenbuch der Industrieabwasserreinigung. Rosenwinkel, K.H., Austermann-Haun, U., Köster, S. und Beier, M. (Hrsg.), S. 278–294, Vulkan-Verlag GmbH, Essen.

Bertling, J., Bertling, R. und Hamann, L. (2018): Kunststoffe in der Umwelt: Mikro- und Makroplastik – Ursachen, Mengen, Umweltschicksale, Wirkungen, Lösungsansätze, Empfehlungen. Kurzfassung der Konsortialstudie, Oberhausen.

BfR (2021): PFAS in Lebensmitteln: BfR bestätigt kritische Exposition gegenüber Industriechemikalien, Berlin.

BMUV (2017): Novelle Klärschlammverordnung (AbfKlärV): Auslegungshilfe zu § 15 Abs. 4 AbfKlärV.

Brandenburg, T., Buchholz, P., Dorner, U., Huy, D., Liedtke, M., Schmidt, M. und Sievers, H. (2017): Phosphat: Mineralischer Rohstoff und unverzichtbarer Nährstoff für die Ernährungssicherheit weltweit, DERA Deutsche Rohstoffagentur, Berlin.

Bronn, W.K. (1996): Lebensmitteltechnologie. Heiss, R. (Hrsg.), Springer Berlin Heidelberg.

Brunetti, G., Donner, E., Laera, G., Sekine, R., Scheckel, K.G., Khaksar, M., Vasilev, K., De Mastro, G. und Lombi, E. (2015): Fate of zinc and silver engineered nanoparticles in sewerage networks. *Wat Res* 77, S. 72-84.

Buchert, M., Degreif, S., Bulach, W., Schüler, D., Prakash, S., Möller, M., Köhler, A., Behrendt, S., Nolte, R. und Röben, A. (2019): Substitution als Strategie zur Minderung der Kritikalität von Rohstoffen für Umwelttechnologien – Potentialermittlung für Second-Best-Lösungen. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.

Buchert, M., Schüler, D. und Bleher, D. (2009): Critical Metals for Future Sustainable Technologies and their Recycling Potential: Sustainable Innovation and Technology Transfer Industrial Sector Studies, S. 112, Öko-Institut e.V.

Bundesrat (2020): Beschluss des Bundesrats: Verordnung zur Änderung der Düngeverordnung und anderer Vorschriften, Berlin.

Bundesregierung (2013): Koalitionsvertrag zwischen CDU, CSU und SPD. Deutschlands Zukunft gestalten, Berlin.

BVDF (2018): Strukturzahlen der Fleischverarbeitung, Bonn. <https://www.bvdf.de/in-zahlen/tab-13> (21.04.2020).

Coldeway, I. und Hannemann, H. (2008): VDM-Leitfaden Umweltschutz und Stand der Molkereitechnik, S. 804 Verband der Deutschen Milchwirtschaft e.V., Berlin.

DBB (2020): Wachstum bei Zahl der Brauereien setzt sich fort, Berlin. <https://www.brauer-bund.de/index.php?id=989> (23.04.2020).

- de Santiago, A., Carmona, E., Quintero, J.M. und Delgado, A. (2013). Effectiveness of mixtures of vivianite and organic materials in preventing iron chlorosis in strawberry. *Span J Agric Res* 11(1), S. 208-216.
- Desmidt, E., Ghyselbrecht, K., Zhang, Y., Pinoy, L., van der Bruggen, B., Verstraete, W., Rabaey, K. und Meesschaert, B. (2015): Global Phosphorus Scarcity and Full-Scale P-Recovery Techniques: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 45(4), S. 336–384.
- DeStatis (2018a): Nichtöffentliche Wasserversorgung und nichtöffentliche Abwasserentsorgung, Wiesbaden.
- DeStatis (2018b): Öffentliche Wasserversorgung und öffentliche Abwasserentsorgung – Öffentliche Abwasserbehandlung und -entsorgung 2016, Wiesbaden.
- DeStatis (2018c): Tabellenband Abwasserbehandlung – Klärschlamm 2015/2016, Wiesbaden.
- DeStatis (2019). Statistisches Jahrbuch 2019: Kapitel 19 Land- und Forstwirtschaft.S. 487–520.
- DeStatis (2020a): Geflügelschlachtereien, geschlachtete Tiere und Schlachtmenge nach Monaten und Geflügelart. GENESIS 41322-0002.
- DeStatis (2020b): Schlachtungs- und Schlachtgewichtsstatistik. GENESIS 41331-0001.
- DeStatis (2022a): Abfallentsorgung: Deutschland, Jahre, Anlagenart, Abfallarten, Wiesbaden. GENESIS 32111-0004.
- DeStatis (2022b): Inlandsabsatz von Düngemitteln: Deutschland, Wirtschaftsjahr, Düngemittelsorten. GENESIS 42321-0001.
- DeStatis (2022c): Trockenmasse des aus Abwasserbehandlungsanlagen direkt entsorgten Klärschlammes: Bundesländer, Jahre, Entsorgungsarten des Klärschlammes. GENESIS 32214-0001.
- DeStatis und BMEL (2020): Produktion ausgewählter Erzeugnisse des Produzierenden Ernährungsgewerbes: SJT-4101500-0000. Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft, Wiesbaden.
- Diaz, I., Barron, V., Del Campillo, M.C. und Torrent, J. (2009): Vivianite (ferrous phosphate) alleviates iron chlorosis in grapevine. *Vitis* 48(3), S. 107-113.
- Dietrich, G. (2017): Hartinger Handbuch Abwasser- und Recyclingtechnik. Dietrich, G. (Hrsg.), Hanser, München.
- DüMV (2012): Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln.
- Durham, R.J. und Hourigan, J.A. (2007): Handbook of waste management and co-product recovery in food processing. Waldron, K. (Hrsg.), Woodhead Publishing Limited, Abington Hall, Abington.
- DüV (2017): Verordnung über die Anwendung von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln nach den Grundsätzen der guten fachlichen Praxis beim Düngen.
- DWA (2005): Abwasser aus der Kartoffelverarbeitung, S. 57. DWA, Hennef.
- DWA (2010): Merkblatt 732: Abwasser aus Brauereien, S. 49, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DWA (2011): Merkblatt 708: Abwasser aus der Milchverarbeitung, S. 66. DWA, Hennef.
- DWA (2017): ENTWURF Merkblatt 767: Abwasser aus Schlacht- und Fleischverarbeitungsbetrieben, S. 77. DWA, Hennef.
- DWA (2019): 31. Leistungsnachweis kommunaler Kläranlagen – Verfahren der Stickstoffelimination im Vergleich. DWA, Hennef.
- DWA (2020): 32. Leistungsnachweis kommunaler Kläranlagen - Klärschlammfall. DWA, Hennef.
- DWA (2021): 33. Leistungsnachweis kommunaler Kläranlagen - Entwicklung des Stromverbrauches. DWA, Hennef.

- EasyMining (2022): Recycled phosphorus effective as a feed phosphate. <https://news-room.easymining.se/posts/pressreleases/recycled-phosphorus-effective-as-a-feed-phosp-1> (24.03.2022).
- EFSA (2020): PFAS in Lebensmitteln: Risikobewertung und Festlegung einer tolerierbaren Aufnahmemenge durch die EFSA.
- Elliot, H.A., Potter, J.M., Kang, J.H., Brandt, R.C. und O'Connor, G.A. (2005): Neutral ammonium citrate extraction of biosolids phosphorus. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 36(17-18), S. 2447-2459.
- Esslemont, G., Maher, W., Ford, P. und Krikowa, F. (2000): The determination of phosphorus and other elements in plant leaves by ICP-MS after low-volume microwave digestion with nitric acid. *Atom Spectrosc* 21(2), S. 42-45.
- EU-Kommission (2014): MEMO The European Critical Raw Materials review. Brüssel.
- EU-Kommission (2017): Mitteilung der Kommission an das Europäische Parlament, den Rat, den Europäischen Wirtschafts- und Sozialausschuss und den Ausschuss der Regionen: über die Liste kritischer Rohstoffe für die EU 2017, S. 8. Brüssel.
- EU-Kommission (2019): Vertragsverletzungsverfahren im Juli: wichtigste Beschlüsse - Wasserverschmutzung: Kommission fordert Deutschland zur Umsetzung des Urteils wegen Verstoßes gegen EU-Nitratvorschriften auf. Brüssel.
- EU-Kommission (2020): CRM list 2020. Brüssel.
- EUROSTAT (2020): Generation and discharge of wastewater by pollutant. https://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=env_ww_genp&lang=en (29.04.2020).
- FAO (2020): The State of World Fisheries and Aquaculture 2020: Sustainability in action, S. 224, Rom.
- Gilles, D., Loehr und R. (1994): Waste Generation and Minimization in Semiconductor Industry. *J Environ Eng* (120), S. 72–86.
- Gomez-Rivera, F., Field, J.A., Brown, D. und Sierra-Alvarez, R. (2012): Fate of cerium dioxide (CeO₂) nanoparticles in municipal wastewater during activated sludge treatment. *Bioresource Technol* 108, S. 300-304.
- Hackling, R. (2020): Umwelterklärung 2019, S. 22, Abwasserwerk der Stadt Coesfeld, Coesfeld.
- Harz, T. und Hillbrecht, B. (2017): Abwasserreinigungsanlage für ein Milchtrockenwerk, S. 57, BMUB - Umweltinnovationsprogramm.
- Heidecke, P., Lehrmann, F., Six, J. (2021): Übersicht vorhandene und erforderliche Verbrennungskapazitäten. 12. DWA Klärschlammstage, Magdeburg, 11.06.2021.
- Herzel, H., Kruger, O., Hermann, L. und Adam, C. (2016): Sewage sludge ash - A promising secondary phosphorus source for fertilizer production. *Sci Total Environ* 542, S. 1136-1143.
- HMUKLV (2015): Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie in Hessen – Maßnahmenprogramm 2015-2021, Hessisches Ministerium für Umwelt, Klimaschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz, Wiesbaden.
- Horwitz, W. (1982): Evaluation of Analytical Methods Used for Regulation of Foods and Drugs. *Anal Chem* 54(1).
- Horwitz, W. und Albert, R. (2006): The Horwitz ratio (HorRat): A useful index of method performance with respect to precision. *J Aoac Int* 89(4), S. 1095-1109.
- Imhoff, K., Imhoff, K.R. und Jardin, N. (2018): Taschenbuch der Stadtentwässerung, DIV Deutscher Industrieverlag GmbH, Essen.
- ISO (2017): ISO GUIDE 35:2017 Reference materials — Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability.

- iva (2013): Mikronährstoffe in der Landwirtschaft und im Gartenbau Agrar, I. (Hrsg.), Bundesarbeitskreis Düngung, Frankfurt/Main.
- Kabbe, C. und Rinck-Pfeiffer, S. (2019): Global Compendium on Phosphorus Recovery from Sewage/Sludge/Ash.
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M. und Guwy, A.J. (2009): The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Res* 43(2), S. 363-380.
- Kegl, T., Košak, A., Lobnik, A., Novak, Z., Kralj, A.K. und Ban, I. (2020): Adsorption of rare earth metals from wastewater by nanomaterials: A review. *J Hazard Mater* 386, 121632.
- Kleyböcker, A., Kraus, F., Moerman, W., Pudova, N., Holba, M. und Dünnebeil, A. (2020): Efficient Carbon, Nitrogen and Phosphorus cycling in the European Agri-food System and related up-and down-stream processes to mitigate emissions: Classification of food waste and wastewater streams in food industry and their recycling potential for carbon, nitrogen and phosphorus, S. 61, Kompetenzzentrum Wasser Berlin, Berlin.
- Krogstad, T., Sogn, T.A., Asdal, Å. und Sæbø, A. (2005): Influence of chemically and biologically stabilized sewage sludge on plant-available phosphorus in soil. *Ecol Eng* 25(1), S. 51–60.
- Krüger, O. und Adam, C. (2014): Monitoring von Klärschlammmonverbrennungaschen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zur Ermittlung ihrer Rohstoffrückgewinnungspotentiale und zur Erstellung von Referenzmaterial für die Überwachungsanalytik. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.
- Krüger, O. und Adam, C. (2015): Recovery potential of German sewage sludge ash. *Waste management (New York, N.Y.)* 45, S. 400–406.
- Krüger, O. und Adam, C. (2017): Phosphorus in recycling fertilizers - analytical challenges. *Environ Res* 155, S. 353-358.
- LAGA (2001): Mitteilung der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) 32: LAGA PN 98 Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen, chemischen und biologischen Untersuchungen im Zusammenhang mit der Verwertung/Beseitigung von Abfällen, Mainz.
- LAGA (2020): Mitteilung der Bund-/Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) 39: Vollzugshinweise zur Umsetzung der Klärschlammverordnung, Ad-hoc-Ausschuss der LAGA.
- Lebek, M. und Krüger, M. (2015): Anaerobtechnik. Rosenwinkel, K.H., Kroiss, H., Dichtl, N., Seyfried, C.F. und Weiland, P. (Hrsg.), S. 430–438, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- Lens, P., Pol, L.W.H., Wilderer, P.A. und Asano, T. (2002): *Water Recycling and Resource Recovery in Industry*, IWA Publishing.
- Li, C., Ramasamy, D.L., Sillanpää, M. und Repo, E. (2021): Separation and concentration of rare earth elements from wastewater using electrodialysis technology. *Separation and Purification Technology* 254, 117442.
- Li, X., Kapoor, V., Impellitteri, C., Chandran, K. und Domingo, J.W.S. (2016): Measuring nitrification inhibition by metals in wastewater treatment systems: Current state of science and fundamental research needs. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 46(3), S. 249-289.
- Ma, R., Levard, C., Judy, J.D., Unrine, J.M., Durenkamp, M., Martin, B., Jefferson, B. und Lowry, G.V. (2014): Fate of Zinc Oxide and Silver Nanoparticles in a Pilot Wastewater Treatment Plant and in Processed Biosolids. *Environ Sci Technol* 48(1), S. 104-112.
- Malá, J. und Lagová, M. (2014): Comparison of digestion methods for determination of total phosphorus in river sediments. *Chem Pap* 68(8), S. 1015-1021.
- Malý, J. (1985): Beitrag zur Phosphorbestimmung im Klärschlamm. *Acta hydrochim. et hydrobiol* 13, S.137-147.

- Moerman, W., Carballa, M., Vandekerckhove, A., Derycke, D. und Verstraete, W. (2009): Phosphate removal in agro-industry: pilot- and full-scale operational considerations of struvite crystallization. *Wat res* 43(7), S. 1887–1892.
- Montag, D., Everding, W., Malms, S., Pinnekamp, J., Fehrenbach, H., Arnold, U., Trimborn, M., Goldbach, H., Klett, W. und Lammers, T. (2015): Bewertung konkreter Maßnahmen einer weitergehenden Phosphorrückgewinnung aus relevanten Stoffströmen sowie zum effizienten Phosphoreinsatz. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.
- Mulchandani, A. und Westerhoff, P. (2016): Recovery opportunities for metals and energy from sewage sludges. *Bioresource Technol* 215, S. 215–226.
- Müller-Lindenlauf, M., Cornelius, C., Gärtner, S., Reinhardt, G., Rettenmaier, N. und Schmidt, T. (2014): Umweltbilanz von Milch- und Milcherzeugnissen: Status quo und Ableitung von Optimierungspotenzialen, S. 126, ifeu, Heidelberg.
- Muys, M., Phukan, R., Brader, G., Samad, A., Moretti, M., Haiden, B., Pluchon, S., Roest, K., Vlaeminck, S.E. und Spiller, M. (2021): A systematic comparison of commercially produced struvite: Quantities, qualities and soil-maize phosphorus availability. *The Science of the total environment* 756, 143726.
- Nieroda, A. (2007): Ergebnisse der Umfrage Wasser/Abwasser. Erhoben innerhalb des dt. Brauer-Bundes e.V.
- Nieuwenhuize, J., Poleyvos, C.H., Vandenakker, A.H. und Vandelft, W. (1991): Comparison of Microwave and Conventional Extraction Techniques for the Determination of Metals in Soil, Sediment and Sludge Samples by Atomic Spectrometry. *Analyst* 116(4), S. 347-351.
- NMUEBK (2018): Vollzug § 15 Abs. 4 Klärschlammverordnung (AbfKlärV) Ergänzung zur Auslegungshilfe des BMUB vom 12.10.2017, Hannover.
- Nowak, O. (2020): Taschenbuch der Industrieabwasserreinigung. Rosenwinkel, K.H., Austermann-Haun, U., Köster, S. und Beier, M. (Hrsg.), S. 295–313, Vulkan-Verlag GmbH, Essen.
- Numviyimana, C., Warchoń, J., Izydorczyk, G., Baśladyńska, S. und Chojnacka, K. (2020): Struvite production from dairy processing wastewater: Optimizing reaction conditions and effects of foreign ions through multi-response experimental models. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 117, S. 182–189.
- NuReSys (2020): NuReSys References, Nutrients Recovery Systems, Deerlijk. <http://www.nuresys.be/references.html> (15.05.2020).
- Oelmann, M., Czichy, C., Scheele, U., Zaun, S., Dördelmann, O., Harms, E., Penning, M., Kaupe, M., Bergmann, A. und Steenpaß, C. (2017): Quantifizierung der landwirtschaftlich verursachten Kosten zur Sicherung der Trinkwasserbereitstellung. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.
- Pagga, U., Bachner, J. und Strotmann, U. (2006): Inhibition of nitrification in laboratory tests and model wastewater treatment plants. *Chemosphere* 65(1), S. 1-8.
- PAQUES (2013): STW Olburgen/ Aviko potato processing: PHOSPAQ and ANAMMOX, S. 2.
- Pascual, J.A., Morales, A.B., Ayuso, L.M., Segura, P. und Ros, M. (2018): Characterisation of sludge produced by the agri-food industry and recycling options for its agricultural uses in a typical Mediterranean area, the Segura River basin (Spain). *Waste management (New York, N.Y.)* 82, S. 118–128.
- Photiades, P. (2017): Beer statistics 2017 edition, The Brewers of Europe.
- Pietsch, M., Schleusner, Y., Müller, P., Eling, R., Philipp, W. und Hoelzle, L. (2015): Risikoanalyse der bodenbezogenen Verwertung kommunaler Klärschlämme unter Hygieneaspekten. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.

- Pinnekamp, J., Everding, W., Gethke, K., Montag, D., Weinfurter, K., Sartorius, C., Von Horn, J., Tettenborn, F., Gäth, S., Waida, C., Fehrenbach, H. und Reinhardt, J. (2011): Phosphorrecycling – Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzepts für Deutschland (PhoBe), Aachen.
- Reimann, S., Ahrens, A., Götz, G. und Geißen, S.-U. (2012): Verbesserung der Recyclingeigenschaften von Brauereiabwasser, S. 248, Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin (VLB) e.V., Forschungsinstitut für Wasser- und Abwassertechnologie, Berlin.
- Remondis (2020): Das TetraPhos®-Verfahren – ein Leuchtturmprojekt für Nachhaltigkeit und Umweltschutz. <https://www.remondis-industrie-service.de/praxiswissen/detail/das-tetraphosr-verfahren-ein-leuchtturmprojekt-fuer-nachhaltigkeit-und-umweltschutz/> (24.03.2022).
- Ristow, R., Lebek, M., Simon, G., Döpfens, E., Krüger, M. und Meierling, L. (2009): Phosphorrückgewinnung aus industriellen Abwässern – Das REPHOS®-Verfahren. GWF - Wasser/Abwasser 150(9), S. 696–699.
- Rockström, J., Steffen, W., Noone, K., Persson, A., Chapin, F.S., Lambin, E., Lenton, T.M., Scheffer, M., Folke, C., Schellnhuber, H.J., Nykvist, B., de Wit, C.A., Hughes, T., van der Leeuw, S., Rodhe, H., Sorlin, S., Snyder, P.K., Costanza, R., Svedin, U., Falkenmark, M., Karlberg, L., Corell, R.W., Fabry, V.J., Hansen, J., Walker, B., Liverman, D., Richardson, K., Crutzen, P. und Foley, J. (2009): Planetary Boundaries: Exploring the Safe Operating Space for Humanity. *Ecol Soc* 14(2).
- Römer, W. (2006): Vergleichende Untersuchungen zur Pflanzenverfügbarkeit von Phosphat aus verschiedenen P-Recycling-Produkten im Keimpflanzenversuch. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 169(6), S. 826–832.
- Römer, W. und I.F., S. (2002): Iron-rich sewage sludge is not suitable for phosphorus recycling in agriculture. *Wasser und Boden* 54, S. 28-32.
- Rosenwinkel, K.-H., Austermann-Haun, U., Köster, S. und Beier, M. (Hrsg.) (2020): Taschenbuch der Industrieabwasserreinigung, Vulkan-Verlag GmbH, Essen.
- Rosenwinkel, K.-H., Hinken, L., Borchmann, A. und Trautmann, N. (2015a): Anaerobtechnik. Rosenwinkel, K.H., Kroiss, H., Dichtl, N., Seyfried, C.F. und Weiland, P. (Hrsg.), S. 496–504, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- Rosenwinkel, K.-H., Kroiss, H., Dichtl, N., Seyfried, C.-F. und Weiland, P. (Hrsg.) (2015b): Anaerobtechnik: Abwasser-, Schlamm-, Reststoffbehandlung, Biogasgewinnung, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- Rosenwinkel, K.-H. und Schrewe, N. (2000): ATV-Handbuch Industrieabwasser Lebensmittelindustrie. Rosenwinkel, K.H. (Hrsg.), Ernst & Sohn, Berlin.
- Sailer, G., Eichermüller, J., Poetsch, J., Paczkowski, S., Pelz, S., Oechsner, H. und Müller, J. (2020): Datasets on chemical composition and anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW), digested sewage sludge (inoculum) and ashes from incineration or gasification. Data Brief 31.
- Santonja, G.G., Karlis, P., Stubdrup, K.R., Brinkmann, T. und Roudier, S. (2019): Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Food, Drink and Milk Industries, S. 820, EUR 29978 EN.
- Sarkar, A., Dave, L., Dave, A. und Das, S. (2014): Sustainable food processing. Tiwari, B.K., Holden, N. und Norton, T. (Hrsg.), S. 127–167, Wiley Blackwell, Chichester, West Sussex, UK.
- Scholz, R.W. und Wellmer, F.W. (2013): Approaching a dynamic view on the availability of mineral resources: What we may learn from the case of phosphorus? *Global Environ Chang* 23(1), S. 11-27.
- Schrenk, D., Bignami, M., Bodin, L., Chipman, J.K., del Mazo, J., Grasl-Kraupp, B., Hogstrand, C., Hoogenboom, L., Leblanc, J.-C., Nebbia, C.S., Nielsen E., Ntzani, E., Petersen, A., Sand, S., Vleminckx, C., Wallace, H., Barregård, L., Ceccatelli, S., Cravedi, J.-P., Halldorsson, T.-I., Haug, L.S., Johansson, N., Knutsen, H.K., Rose, M., Roudot, A.-

C., Van Loveren, H., Vollmer, G., Mackay, K., Riolo, F. und Schwerdtle, T. (2020): Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food. *EFSA Journal*.

Sichler, T., Adam, C., Montag, D. und Barjenbruch, M. (2022): Future nutrient recovery from sewage sludge regarding three different scenarios - German case study. *J Clean Prod* 333.

Sieler, S. (2020): Deutschlands größte Schlachter. <https://www.fleischwirtschaft.de/wirtschaft/charts/ISN-Schlachthofranking-Deutschlands-groesste-Schlachter-41821> (26.11.2020).

Silva, M.B., Borges, S.S., Perdigao, S.R.W. und Reis, B.F. (2009): Green Chemistry-Sensitive Analytical Procedure for Photometric Determination of Orthophosphate in River and Tap Water by Use of a Simple LED-Based Photometer. *Spectrosc Lett* 42(6-7), S. 356-362.

Smidt, G.A., Landes, F.C., Machado de Carvalho, L., Koschinsky, A. und Schnug, E. (2012): The New Uranium Mining Boom: Challenges and Lessons learned, S. 167-175, Springer Geology, Heidelberg.

STATISTA (2020a): Brauwirtschaft in Deutschland: Statista-Dossier zur deutschen Brauwirtschaft.

STATISTA (2020b): Fischerei und Aquakultur in Deutschland: Dossier.

STATISTA (2020c): Milchverarbeitung in Deutschland: Dossier.

Steckenmesser, D., Vogel, C., Herzel, H., Félix, R., Adam, C. und Steffens, D. (2021): Thermal treatment of sewage sludge for phosphorus fertilizer production: a model experiment. *Journal of Plant Nutrition*.

Stein, A. (2010): Wasserverbrauch und Abwasser, MIV Milchindustrie-Verband, Berlin.

Stenzel, F., Jung, R., Wiesgickl, S., Dexheimer, K., Eißing, M. und Mundt, M. (2019): Arzneimittelrückstände in Rezyklaten der Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.

STN (2021a): Verarbeitung tierischer Nebenprodukte - Überblick - Produkte, Servicegesellschaft Tierische Nebenprodukte mbH, Bonn. <https://www.stn-vvtn.de/produkte.php> (23.05.2022).

STN (2021b): Verarbeitung tierischer Nebenprodukte - Überblick - Zahlen, Servicegesellschaft Tierische Nebenprodukte mbH, Bonn. https://www.stn-vvtn.de/fakten_zahlen.php (23.05.2022).

Suanon, F., Sun, Q., Yang, X.Y., Chi, Q.Q., Mulla, S.I., Mama, D. und Yu, C.P. (2017): Assessment of the occurrence, spatiotemporal variations and geoaccumulation of fifty-two inorganic elements in sewage sludge: A sludge management revisit. *Sci Rep-Uk* 7.

Tang, H.L. und Chen, H.P. (2015): Nitrification at full-scale municipal wastewater treatment plants: Evaluation of inhibition and bioaugmentation of nitrifiers. *Bioresource Technol* 190, S. 76-81.

Thru.de (2020): PRTR-Gesamtdatenbestand, Umweltbundesamt.

TLL (2009): Merkblatt: Einsatz von Fleischknochenmehl, Knochenmehl und Fleischmehl als Düngemittel im Pflanzenbau Landwirtschaft, T.L.f. (Hrsg.), Jena.

Trautmann, N. (2020): Taschenbuch der Industrieabwasserreinigung. Rosenwinkel, K.H., Austermann-Haun, U., Köster, S. and Beier, M. (Hrsg.), S. 398–408, Vulkan-Verlag GmbH, Essen.

Umweltbundesamt (2012): Positionspapier der Kommission Bodenschutz beim Umweltbundesamt Uran-Einträge in landwirtschaftliche Böden durch Düngemittel. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.

UN (2017): The United Nations World Water Development Report 2017 - Wastewater the untapped resource, Paris.

Utermann, J., Dujnisveld, W.H.M., Godbersen, L. und Fuchs, M. (2009): Uran in Böden und Sickerwässern - gibt es Indizien für eine phosphordüngerbürtige Urananreicherung? Bonn.

- Vriens, B., Voegelin, A., Hug, S.J., Kaegi, R., Winkel, L.H.E., Buser, A.M. und Berg, M. (2017): Quantification of Element Fluxes in Wastewaters: A Nationwide Survey in Switzerland. *Environ Sci Technol* 51(19), S. 10943-10953.
- VVEA (2015): Verordnung über die Vermeidung und die Entsorgung von Abfällen. Schweizer-Bundesrat, Bern.
- Walter, S. (2005): Untersuchung verfahrenstechnischer Möglichkeiten zur Brauchwasserkreislaufführung in der Brauerei Technische Universität München, München.
- WDDDB (2018): Energieverbrauch bei der Produktion von mineralischem Stickstoffdünger: Aktenzeichen: WD 8 - 3000 - 088/18, S. 12, Wissenschaftliche Dienste des Deutschen Bundestages, Berlin.
- Wilfert, P., Dugulan, A.I., Goubitz, K., Korving, L., Witkamp, G.J. und Van Loosdrecht, M.C.M. (2018): Vivianite as the main phosphate mineral in digested sewage sludge and its role for phosphate recovery. *Wat Res* 144, S. 312-321.
- Woods, J.T. und Mellon, M.G. (1941): The molybdenum blue reaction - A spectrophotometric study. *Ind Eng Chem* 13, S. 0760-0764.
- Wriege-Bechtold, A. (2014): Anaerobe Behandlung von Braunwasser und Klärschlamm unter Berücksichtigung von Co-Substraten. Dissertation, TU Berlin.
- Yakimovich, P.V. und Alekseev, A.V. (2018): Analysis of Wastewater by ICP-MS. *Metallurgist+* 62(1-2), S. 3-9.
- Yakoumis, I., Panou, M., Moschovi, A.M. und Panias, D. (2021): Recovery of platinum group metals from spent automotive catalysts: A review. *Cleaner Engineering and Technology* 3, 100112.
- Yang, Y., Wang, Y.F., Westerhoff, P., Hristovski, K., Jin, V.L., Johnson, M.V.V. und Arnold, J.G. (2014): Metal and nanoparticle occurrence in biosolid-amended soils. *Sci Total Environ* 485, S. 441-449.
- Yu, B.H., Luo, J.H., Xie, H.H., Yang, H., Chen, S.P., Liu, J.Y., Zhang, R.N. und Li, Y.Y. (2021): Species, fractions, and characterization of phosphorus in sewage sludge: A critical review from the perspective of recovery. *Sci Total Environ* 786.
- Zhang, B.Q., Wang, L. und Li, Y.M. (2019): Fractionation and identification of iron-phosphorus compounds in sewage sludge. *Chemosphere* 223, S. 250-256.
- Zwiener, C. und Grathwohl, P. (2014): Abschlussbericht zum Projekt Schadstoff-Screening in Klärschlamm. Eberhard Karls Universität, Tübingen.

A Anhang Recherchematerial zu Klärschlamm und Abwasser als kommunalen Nährstoffquellen

A.1 Auswertung der Klärschlammbericht-Rohdaten

Berechnungen auf Basis der erhaltenen Einzelwerte zu den Lieferscheinen nach AbfklärV (im Folgenden als „Rohdaten der Klärschlammberichte“ bezeichnet) für die Jahre 2016 und 2017. Nicht öffentlich einsehbare Rohdaten von folgenden Stellen erhalten und ausgewertet:

- Bayern: bifa Umweltinstitut
- Brandenburg: Ministerium für Landwirtschaft, Umwelt und Klimaschutz des Landes Brandenburg (MLUK)
- Hessen: Regierungspräsidium Kassel 2017
- Nordrhein-Westfalen: Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz (LANUV)
- Niedersachsen: Landwirtschaftskammer Niedersachsen
- Sachsen: Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie (LfULG)
- Sachsen-Anhalt: Landesanstalt für Landwirtschaft und Gartenbau des Landes Sachsen-Anhalt
- Thüringen: Thüringer Landesamt für Umwelt, Bergbau und Naturschutz, Referat Siedlungswasser (TLUBN)
- Bremen: Senatorin für Klimaschutz, Umwelt, Mobilität, Stadtentwicklung und Wohnungsbau

A.1.1 Allgemeines und Übersicht

Tabelle 23: Bodenbezogene Klärschlammverwertung in den Bundesländern 2016-2017

Gesamt und über Klärschlammberichte erfasste Mengen in 1.000 kg TM

Bundesland	Gesamt 2016	Ausgewertet 2016	Davon GK 1-3	Gesamt 2017	Ausgewertet 2017
Brandenburg	13.772	11.443	6%	9.583	8.606
Berlin	0	0		0	0
Baden-Württemberg	2.032	0		1.568	0
Bayern	41.387	36.713	44%	30.768	28.018
Bremen	5.635	0		606	606
Hessen	52.369	39.867	47%	38.131	17.271
Hamburg	0	0		0	0
Mecklenburg-Vorpommern	23.109	0		18.489	0
Niedersachsen	80.999	92.099	13%	73.378	49.432
Nordrhein-Westfalen	57.884	51.889	11%	32.179	29.482
Rheinland-Pfalz	55.343	0		42.839	0
Saarland	5.089	0		2.140	0
Schleswig-Holstein	51.821	0		33.637	0
Sachsen	11.530	11.275	1%	11.105	9.808
Sachsen-Anhalt	15.625	16.599	5%	11.050	9.628
Thüringen	6.902	9.179	5%	6.432	1.999
Deutschland	423.497	269.063		311.905	154.850

Tabelle 24: Nährstofffrachten in bodenbezogen verwertetem Klärschlamm

Auswertung nach Größenklasse (GK) über Rohdaten der Klärschlammberichte, keine Hochrechnung; in 1.000 kg Nährstoff oder Trockenmasse

GK	1	2	3	4a	4b	5	Gesamt*
N	49	949	1.242	5.136	1.298	3.099	11.827
P	19	425	633	2.824	989	2.341	7.280
K	9	87	114	438	94	161	912
Mg	21	131	153	663	179	489	1.682
Ca	60	763	1.646	10.786	3.237	6.645	23.270
Klärschlamm- mengen	2.211	20.042	25.632	109.128	32.630	77.391	269.063
Anlagenzahl	167	513	254	431	53	47	1.485
N	47	353	563	2.558	678	2.040	6.249
P	25	271	373	1.541	585	1.445	4.248
K	11	61	80	269	65	108	593
Mg	19	81	83	325	124	446	1.078
Ca	84	406	935	6.092	2.668	6.960	17.153
Klärschlamm- mengen	2.381	12.814	14.992	61.407	21.300	55.324	168.888
Anlagenzahl	140	476	224	358	49	37	1.290

*Zusätzliche Mengen/Frachten aus Anlagen unbekannter Größenklasse inbegriffen

Tabelle 25: Berechnungen zu Nährstofffrachten in kommunalem Klärschlamm

Hochrechnung auf Basis der Klärschlammberichtsdaten.

GK		1	2	3	4a	4b	5	total
Abwasser- menge	[Mio. m ³]	166	659	520	2.664	1.364	4.207	9.581
Anteile		2%	7%	5%	28%	14%	44%	100%
Hochrechnung Klärschlamm- produktion	[1.000 kg TM]	30	122	96	493	252	779	1.773
P Median	[g/kg TM]	9	19	25	29	33	34	23
N Median	[g/kg TM]	28	51	55	51	41	49	49
K	[g/kg TM]	4	4	4	4	2	2	4
Mg	[g/kg TM]	7	6	6	5	5	5	6
Ca	[g/kg TM]	24	28	28	35	50	36	30
P-Fracht	[1.000 kg]	275	2.325	2.382	14.273	8.454	26.505	54.214
N-Fracht	[1.000 kg]	854	6.241	5.253	24.900	10.250	37.999	85.496
K-Fracht	[1.000 kg]	120	496	411	1.821	550	1.719	5.117
Mg-Fracht	[1.000 kg]	201	743	542	2.603	1.370	4.057	9.515
Ca-Fracht	[1.000 kg]	749	3.445	2.699	17.356	12.623	28.171	65.044
Anteil P-Fracht < 20 g/kg TM		76%	25%	17%	15%	12%	12%	15%
Anteil P-Fracht < 18 g/kg TM		71%	20%	13%	11%	10%	4%	9%
Anteil P-Fracht 18-22 g/kg TM		18%	70%	77%	77%	81%	87%	80%
Anteil P-Fracht > 22 g/kg TM		11%	10%	10%	12%	10%	9%	11%

A.1.2 Deskriptive Statistik der Nährstoffgehalte

Tabelle 26: Deskriptive Statistik zu Phosphorgehalten in kommunalem Klärschlamm 2016

Auswertung nach Größenklasse (GK) über Rohdaten der Klärschlammberichte; mit Standardabweichung (*SD*), Variationskoeffizient (*CV*) und Angabe zur Normalverteilung (*NV*) der Werte (Shapiro-Wilk/Kolmogorov-Smirnow); Ergänzungen zu Tabelle 4, S. 71

GK		1	2	3	4a	4b	5	total
Anlagen n		167	513	254	431	55	47	1.485
<i>SD</i>	[g/kg TM]	8,0	9,9	11,0	10,6	13,2	11,0	11,8
<i>CV (RSD)</i>		70%	49%	44%	37%	42%	35%	51%
Minimum	[g/kg TM]	0,1	0,3	0,6	0,5	8,1	8,8	0,1
25. Perzentil	[g/kg TM]	5,7	12,6	17,5	20,8	19,1	24,4	14,3
Median	[g/kg TM]	8,9	19,1	24,8	28,9	33,6	34,0	22,9
75. Perzentil	[g/kg TM]	15,3	27,5	32,3	35,9	42,4	39,3	32,0
Maximum	[g/kg TM]	35,0	73,2	77,6	83,9	65,4	60,1	83,9
<i>NV</i>		nein	nein/ja	nein/ja	nein/ja	ja	ja	nein

Tabelle 27: Deskriptive Statistik zu Calciumgehalten in kommunalem Klärschlamm 2016

Auswertung nach Größenklasse (GK) über Rohdaten der Klärschlammberichte; mit Standardabweichung (*SD*), Variationskoeffizient (*CV*) und Angabe zur Normalverteilung (*NV*) der Werte

GK		1	2	3	4a	4b	5	total
Anlagen n		166	513	254	431	54	47	1.482
Mittelwert	[g/kg TM]	28,8	32,7	44,5	69,4	80,9	76,4	48,2
<i>SD</i>	[g/kg TM]	20,3	27,5	52,2	77,5	67,8	74,5	56,5
Varianz		413,3	754,8	2.723,5	6.004,9	4.599,3	5.553,0	3.189,8
Schiefe		3,5	7,9	3,0	2,1	1,1	1,6	3,2
Kurtosis		21,4	92,8	9,5	6,0	0,0	1,0	13,2
<i>CV (RSD)</i>		70%	84%	117%	112%	84%	98%	117%
Minimum	[g/kg TM]	0,6	1,1	1,1	1,1	7,6	3,7	0,6
25. Perzentil	[g/kg TM]	16,4	20,3	20,7	22,4	35,8	32,7	20,7
Median	[g/kg TM]	24,4	28,2	28,1	35,2	52,6	36,2	30,1
75. Perzentil	[g/kg TM]	37,6	38,2	41,0	84,1	119,8	89,4	45,1
Maximum	[g/kg TM]	181,6	419,2	335,8	595,4	240,4	271,9	595,4
<i>NV</i>		nein	nein	nein	nein	nein	nein	Nein

Tabelle 28: Deskriptive Statistik zu Kaliumgehalten in kommunalem Klärschlamm 2016

Auswertung nach Größenklasse (GK) über Rohdaten der Klärschlammberichte; mit Standardabweichung (SD), Variationskoeffizient (CV) und Angabe zur Normalverteilung (NV): Shapiro-Wilk/Kolmogorov-Smirnow

GK		1	2	3	4a	4b	5	total
Anlagen n		167	513	254	431	55	47	1.485
Mittelwert	[g/kg TM]	4,3	4,3	4,8	4,7	3,2	2,2	4,4
SD	[g/kg TM]	2,3	2,0	2,8	4,0	2,7	1,0	3,0
Varianz		5,4	4,2	7,8	16,2	7,1	1,0	8,8
Schiefe		2,1	1,3	1,1	3,9	2,3	0,9	3,5
Kurtosis		10,0	4,3	1,2	28,6	5,3	0,5	31,0
CV (RSD)		55%	48%	58%	86%	84%	46%	68%
Minimum	[g/kg TM]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,7	0,7	0,1
25. Perzentil	[g/kg TM]	2,7	2,7	2,7	2,2	1,7	1,4	2,4
Median	[g/kg TM]	3,9	4,1	4,3	3,7	2,2	2,2	3,8
75. Perzentil	[g/kg TM]	5,5	5,3	6,3	6,1	3,3	2,9	5,6
Maximum	[g/kg TM]	19,3	16,0	15,0	45,1	13,1	5,2	45,1
NV		nein/ja	nein	nein	nein	nein	nein/ja	nein

Abbildung 92: Histogramme zu Kaliumgehalten in kommunalem Klärschlamm

Auswertung nach Größenklasse (GK) über Rohdaten der Klärschlammberichte

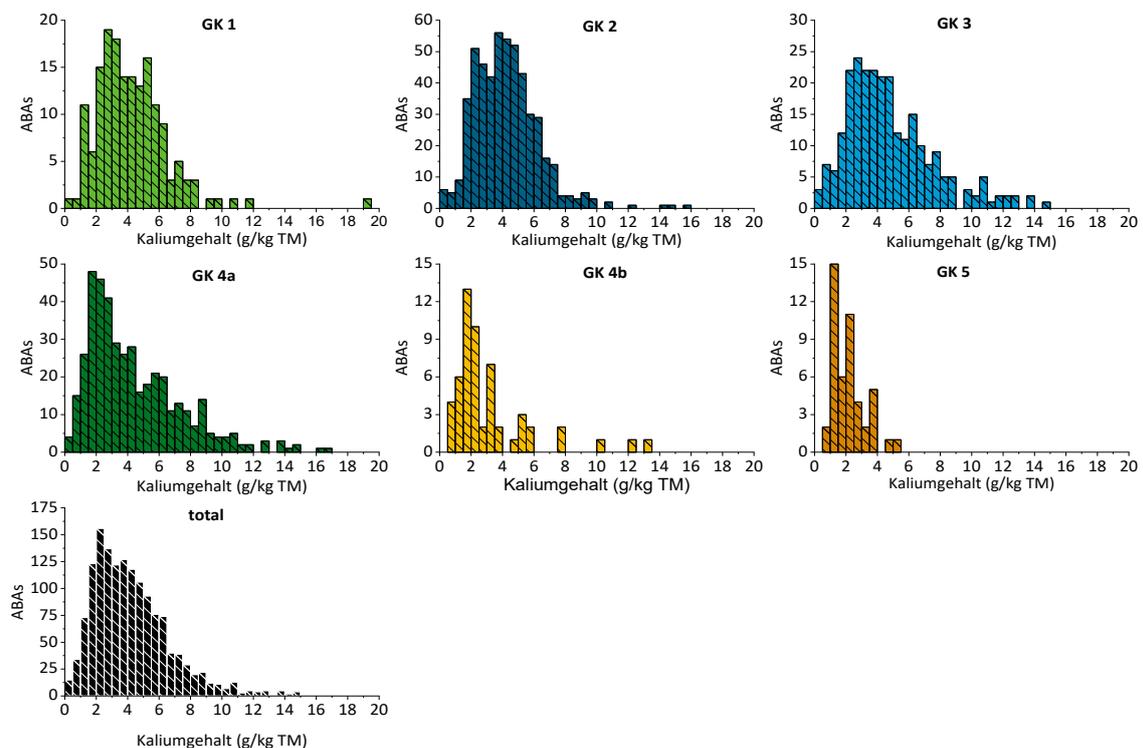


Tabelle 29: Deskriptive Statistik zu Magnesiumgehalten in kommunalem Klärschlamm 2016

Auswertung nach Größenklasse (GK) über Rohdaten der Klärschlammberichte; mit Standardabweichung (*SD*), Variationskoeffizient (*CV*) und Angabe zur Normalverteilung (*NV*): Shapiro-Wilk/Kolmogorov-Smirnow

GK		1	2	3	4a	4b	5	total
Anlagen n		167	512	254	431	55	47	1.484
Mittelwert	[g/kg TM]	7,6	6,5	6,3	6,3	6,0	5,6	6,5
SD	[g/kg TM]	5,9	3,1	5,1	6,8	3,3	3,6	5,3
Varianz		35,0	9,5	26,5	46,1	11,1	13,2	27,8
Schiefe		5,8	2,1	6,4	8,1	1,2	4,2	7,6
Kurtosis		50,1	10,2	52,0	81,1	1,8	23,5	85,2
CV (RSD)		78%	47%	82%	108%	56%	64%	81%
Minimum	[g/kg TM]	0,3	0,3	0,2	0,1	0,8	2,2	0,1
25. Perzentil	[g/kg TM]	4,7	4,7	4,0	4,0	3,6	3,4	4,3
Median	[g/kg TM]	6,5	6,1	5,6	5,3	5,4	5,2	5,7
75. Perzentil	[g/kg TM]	8,6	7,7	7,2	6,9	7,5	6,4	7,4
Maximum	[g/kg TM]	63,9	31,2	54,2	88,2	16,9	26,4	88,2
NV		nein	nein	nein	nein	nein/ja	nein	nein

Abbildung 93: Histogramme zu Magnesiumgehalten in kommunalem Klärschlamm

Auswertung nach Größenklasse (GK) über Rohdaten der Klärschlammberichte

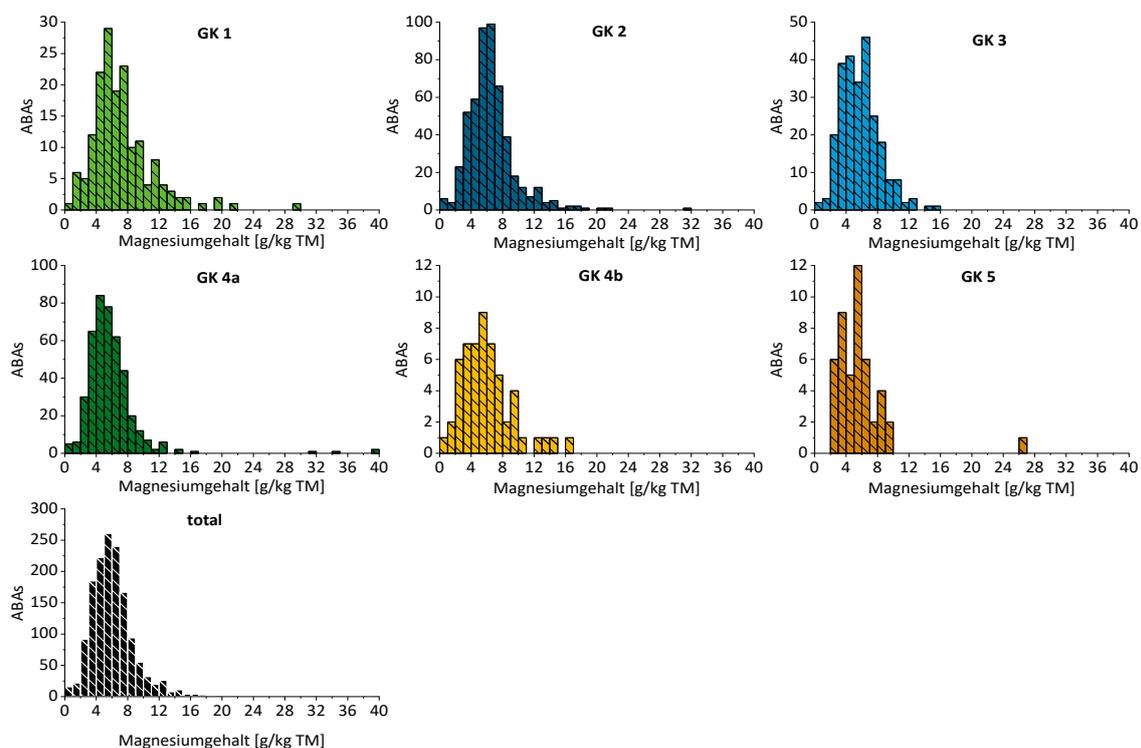


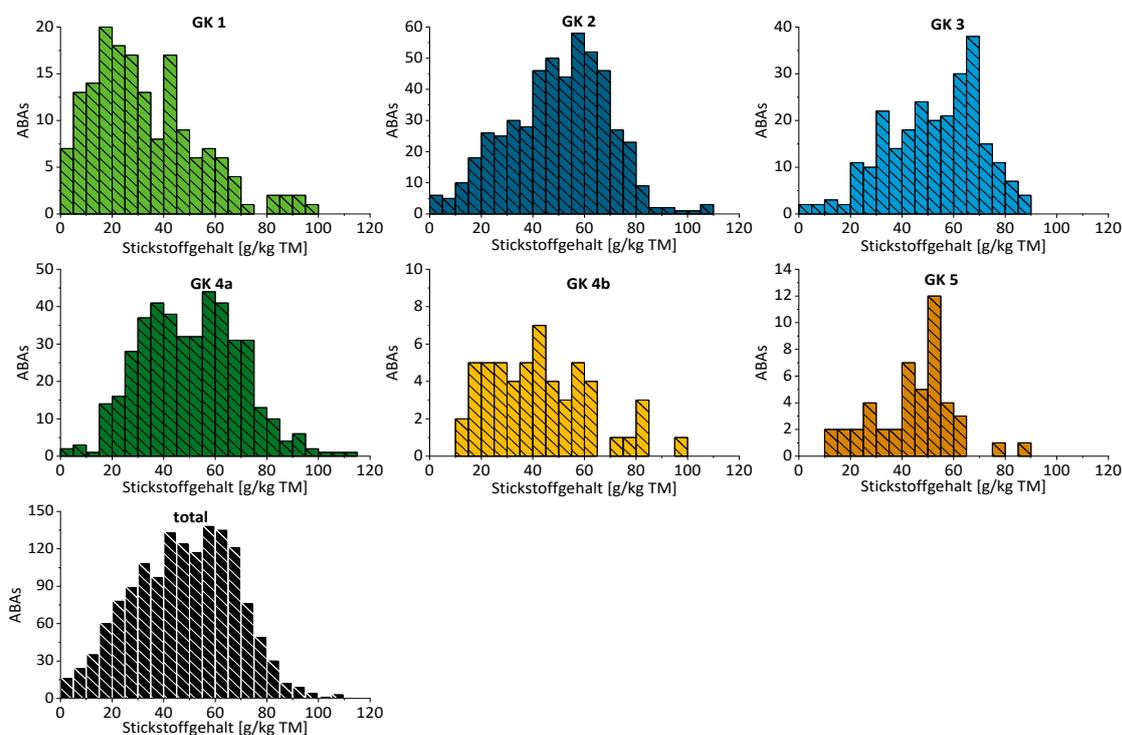
Tabelle 30: Deskriptive Statistik zu Stickstoffgehalten in kommunalem Klärschlamm 2016

Auswertung nach GK über Rohdaten der Klärschlammberichte; mit Standardabweichung (SD), Variationskoeffizient (CV) und Angabe zur Normalverteilung (NV) der Werte (Shapiro-Wilk/Kolmogorov-Smirnow)

GK		1	2	3	4a	4b	5	total
Anlagen n		167	513	254	431	55	47	1.485
Mittelwert	[g/kg TM]	32,4	49,7	52,4	51,4	43,1	44,8	48,2
SD	[g/kg TM]	20,7	19,5	18,2	24,2	20,2	15,8	21,8
Varianz		429,9	381,6	329,8	585,9	406,3	248,3	473,2
Schiefe		0,9	-0,1	-0,4	4,1	0,6	0,0	1,7
Kurtosis		0,5	0,1	-0,5	46,0	-0,1	0,4	21,0
CV (RSD)		64%	39%	35%	47%	47%	35%	45%
Minimum	[g/kg TM]	0,2	1,0	2,0	2,4	10,1	12,7	0,2
25. Perzentil	[g/kg TM]	16,9	36,2	37,0	36,1	26,5	30,5	32,5
Median	[g/kg TM]	27,7	51,2	54,6	50,5	40,6	48,8	48,7
75. Perzentil	[g/kg TM]	43,5	63,6	66,4	64,1	57,2	54,9	63,0
Maximum	[g/kg TM]	95,1	123,2	87,2	339,0	96,4	88,3	339,0
NV		nein/ja	nein/ja	nein	nein	ja	ja	nein/ja

Abbildung 94: Histogramme zu Stickstoffgehalten in kommunalem Klärschlamm

Auswertung nach Größenklasse (GK) über Rohdaten der Klärschlammberichte



A.2 Auswertungen der Kommunalabwasserdaten

Berechnungen auf Basis von Daten des Umweltinformationsportals Thru.de (Thru.de, 2020) und Daten des Statistischen Bundesamts (DeStatis, 2018b) sowie Ergebnisse des 31. Leistungsnachweises kommunaler Kläranlagen (DWA, 2019).

Tabelle 31: Vergleich der Größenklassenanteile an Abwassermenge, Nährstofffrachten und Einwohnern nach Thru.de für das Jahr 2016

Berichtspflichtige Kläranlagen ab einem entwässerten Siedlungsgebiet von 2.000 EW

GK		2	3	4a	4b	5	Gesamt
N-Fracht	[t/a]	2.456	3.290	18.007	10.916	38.921	73.590
<i>Anteil an gesamt</i>	[]	3,3 %	4,5 %	24,5 %	14,8 %	52,9 %	
N*-Fracht	[t/a]	1.112	488	23	25	130	1.778
P-Fracht	[t/a]	482	559	1.548	653	1.689	4.931
<i>Anteil an gesamt</i>	[]	9,8 %	11,3 %	31,4 %	13,2 %	34,3 %	
P*-Fracht	[t/a]	331	274	1			
Abwassermenge	[Mio. m ³ /a]	272	513	2.673	1.369	4.322	9.148
<i>Anteil an gesamt</i>	[]	3,0 %	5,6 %	29,2 %	15,0 %	47,2 %	
Ausbaugröße	[Mio. EW]	3	7	39	23	75	147
<i>Anteil an gesamt</i>	[]	2,1 %	4,5 %	26,5 %	15,7 %	51,3 %	
Anzahl Anlagen	[]	805	845	1.599	307	235	3.791

* ohne gezielte Stickstoff- bzw. Phosphorelimination

Tabelle 32: Vergleich der Größenklassenanteile an Abwassermenge, Nährstofffrachten und Einwohnern nach DeStatis für das Jahr 2016

Kläranlagen ab einer Ausbaugröße von 50 EW (DeStatis, 2018b)

GK		1	2	3	4a	4b	5	Gesamt
N-Fracht	[t/a]	2.073	4.587	2.993	16.625	9.983	34.393	70.653
<i>Anteil an gesamt</i>	[]	2,9 %	6,5 %	4,2 %	23,5 %	14,1 %	48,7 %	
P-Fracht	[t/a]	524	1.223	621	1.648	679	1.718	6.413
<i>Anteil an gesamt</i>	[]	8,2 %	19,1 %	9,6 %	25,7 %	9,2 %	26,8 %	
Abwassermenge	[Mio. m ³ /a]	167	659	520	2.664	1.364	4.207	9.581
<i>Anteil an gesamt</i>	[]	17,4 %	6,9 %	5,4 %	27,8 %	14,2 %	43,9 %	
Ausbaugröße	[Mio. EW]	1,4	6,0	6,7	39,1	23,0	75,7	151,8
<i>Anteil an gesamt</i>	[]	0,9 %	4,0 %	4,4 %	25,8 %	15,2 %	49,9 %	
Anschlussgröße	[Mio. EW]	1,1	4,6	5,2	29,9	16,8	60,0	117,6
<i>Anteil an gesamt</i>	[]	0,9 %	3,9 %	4,4 %	25,4 %	14,3 %	51,0 %	
Anzahl Anlagen	[]	3.879	2.300	867	1.602	307	235	9.105

Tabelle 33: Vergleich der Größenklassenanteile an Nährstofffrachten und Einwohnern nach DWA für das Jahr 2018

Aus dem 31. Leistungsnachweis, zum Teil keine absoluten Zahlen verfügbar (DWA 2019)

GK	1	2	3	4	5	Gesamt
N-Fracht	1,2 %	6,0 %	4,3 %	37,2 %	51,3 %	
P-Fracht	3,1 %	14,7 %	8,9 %	37,3 %	36,0 %	
Ausbaugröße	0,4 %	3,4 %	4,2 %	40,3 %	51,7 %	
Anzahl Anlagen	1.267	1.665	701	1.616	212	5.462

B Eigene Messungen zu kommunalem Klärschlamm

Tabelle 34: Geräteliste zur Probenvorbereitung der Klärschlammproben

Angaben zu Typ und Hersteller sowie Einsatzbereiche innerhalb des Vorhabens

Gerät	Hersteller	Gerätetyp	Einsatzbereich
Gefriertrockner	Finn-Aqua	Lyovac GT2	Trocknung der Klärschlammproben
Scheibenschwingmühle	Klöckner-Möller	PZKM 1-10	Mahlung der Klärschlammproben
Feinwaage	As Wägetechnik	CX 220	Einwaage der Teilmengen zur Probenvorbereitung und Analytik
Muffelofen	Nabertherm	H16	Bestimmung des Glühverlusts bei 550 °C
Feuchtwage	Kilomatic	KERN DBS60-3	Restfeuchte-Bestimmung der getrockneten Klärschlammproben vor dem Aufschluss
Mikrowelle	MLS	START 1500	Extraktion der KW-löslichen Elemente in Klärschlamm zur späteren Messung
Siedebad			Extraktion der KW-löslichen Elemente am Rückfluss in Klärschlamm zur späteren Messung
Schüttelbad	GFL	SWB 1083	Schütteln der Klärschlammproben mit NAC-Lösung zur Extraktion von P _{NAC}
Schüttelsieb	Retsch	Vibrotronic VE1	Siebung ausgewählter Klärschlammproben vor Abmischung zur Ringversuchsprobe
Rhönradmischer	Engelsmann		Homogenisierung ausgewählter Klärschlammproben zur Ringversuchsprobe
Rotationsprobenteiler	Retsch		Teilung und Konfektionierung der Ringversuchsprobe

Tabelle 35: Geräteliste zur Messung der Klärschlammproben

Angaben zu Typ und Hersteller sowie Einsatzbereiche innerhalb des Vorhabens

Gerät	Hersteller	Gerätetyp	Einsatzbereich
ICP-OES (optische Spektrometrie)	Thermo Scientific	iCAP 7000	Messung der Königswasser- und NAC-Extrakte (P und andere Matrix- und Spurenelemente)
ICP-MS (Massenspektrometrie)	Thermo Scientific	iCAP Q	Messung der Königswasserextrakte (P) im Rahmen der Gleichwertigkeitsuntersuchung
Photometer	Analytik Jena	Specord 200	Messung der Königswasserextrakte (P) im Rahmen der Gleichwertigkeitsuntersuchung
RFA (Röntgenfluoreszenzanalyse)	Panalytical	MagiX PRO	Untersuchung der Homogenität in der Ringversuchsprobe (P, Ca, Si, Fe, Al)
CHN-Gerät (Elementaranalyse)	Elementar Analysensysteme	CHN Elementar vario MACRO	Messung von Klärschlammtabletten (C, H, N)
TOC-Gerät (Total organic carbon)	SHIMADZU	TOC-V CPH E220V	Messung der 15 Klärschlammproben zur Untersuchung der Gleichwertigkeit zur Feststellung, ob $C_{org} > 17\%$

B.1 Schwankung von Phosphor und anderen Parametern in kommunalem Klärschlamm

Tabelle 36: Referenzmaterialien zertifizierte Werte von gemessenen Elementen

Flugasche (CTA-FFA-1), kontaminierter Boden (ZRM U 113), Rohphosphat (D826) und 2 industriell geprägte Klärschlämme (029-50G und 031-40G). Nicht zertifizierte Informationswerte in Klammern

Element	Kürzel	Einheit	CTA-FFA-1	ZRM U 113	D826	029-50G	031-40G
Arsen	As	[mg/kg]	53,6 ± 2,7	41,9 ± 2,4		256 ± 9	290 ± 6
Molybdän	Mo		17,0			155 ± 4	112 ± 6
Blei	Pb	[mg/kg]	370 ± 46	220 ± 11		119 ± 5	129 ± 10
Kupfer	Cu		158 ± 9	458 ± 19		736 ± 33	487 ± 10
Nickel	Ni	[mg/kg]	99,0 ± 5,8	37,6 ± 1,7		127 ± 4	94 ± 15
Kalium	K	[g/kg]	22,0		0,28 ± 0,02	4,9 ± 1,0	5,6 ± 0,5
Natrium	Na	[g/kg]	21,9 ± 0,8		3,75 ± 0,09	3,7 ± 0,3	
Magnesium	Mg	[g/kg]	15,5		(14,8)	11,9 ± 0,3	15,4 ± 0,9
Calcium	Ca	[g/kg]	22,9		332,2	38,0 ± 2,8	50,9 ± 1,9
Chrom	Cr	[mg/kg]	156 ± 8	35,5 ± 2,0	1.820 ± 50	353 ± 12	151 ± 8
Mangan	Mn	[mg/kg]	1.066 ± 41			264 ± 10	989 ± 123
Eisen	Fe	[g/kg]	48,9 ± 1,4		(207,3)	20,2 ± 1,3	32,7 ± 0,7
Zink	Zn	[mg/kg]	569 ± 58			1.080 ± 20	967 ± 21
Zinn	Sn	[mg/kg]				139 ± 9	156 ± 21
Aluminium	Al	[g/kg]	148,7 ± 3,9		6,96 ± 0,08		19,3 ± 1,5
Phosphor	P	[g/kg]	0,73 ± 0,07		63,9 ± 0,6	21,1 ± 2,6	21,5 ± 1,5

Tabelle 37: Alle Monatsmesswerte für Abwasserbehandlungsanlage a (oder 1)

Ergebnisse bezogen auf die Trockenmasse für Matrix- und Spurenelemente sowie den Glühverlust (GV) bei 550 °C und Schwankung als Variationskoeffizient (CV) für alle Parameter.

ABA a/1	Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	CV
Da- tum		Jul 19	Jul 19	Aug 19	Sep 19	Okt 19	Nov 19	Dez 19	Jan 20	Feb 20	Mai 20	Jun 20	
GV	[%]	81	82	76	77	80	80	82	79	81	80	79	2%
C	[g/kg]	440,6	412,6	416,9	410,7	432,2	43,05	440,2	417,1	442,2	437,3	427,5	3%
Ca	[g/kg]	22,2	24,5	23,6	23,0	25,2	24,0	24,3	25,9	24,4	25,7	21,2	6%
P	[g/kg]	17,6	22,4	20,2	22,7	20,6	19,7	21,5	23,1	21,8	21,7	20,9	7%
$\frac{P_{\text{Monat}}}{P_{\text{Jahr}}}$	[%]	84	106	96	107	97	93	102	110	103	103	99	
N	[g/kg]	39,9	41,5	39,3	43,0	41,6	40,3	44,5	42,1	46,1	44,0	45,5	5%
H	[g/kg]	65,2	62,9	62,9	62,8	64,8	64,0	65,9	63,0	65,5	64,3	61,9	2%
Mg	[g/kg]	2,5	2,2	2,0	2,2	2,3	2,2	2,3	2,3	2,3	2,3	2,1	6%
K	[g/kg]	1,9	1,6	1,4	1,6	1,6	1,5	1,7	1,6	1,5	1,5	1,6	8%
S	[g/kg]	8,7	14,6	20,7	20,8	16,9	15,6	15,8	17,9	15,4	17,0	13,8	21%
Fe	[g/kg]	25,9	43,7	44,0	48,1	37,1	32,0	34,8	43,4	36,7	39,6	36,5	16%
Al	[g/kg]	3,2	3,8	3,9	3,3	3,3	3,3	3,7	3,4	3,8	3,9	3,4	7%
Mn	[mg/kg]	166	271	298	283	274	202	232	260	181	328	282	20%
Na	[mg/kg]	872	697	681	694	738	753	752	708	709	736	600	9%
Zn	[mg/kg]	742	588	599	630	537	569	642	517	611	506	538	12%
Cu	[mg/kg]	430	521				457	521	498	518	497	502	7%
Pb	[mg/kg]	59	22	24	22	18	16	21	15	13	12	18	59%
Cr	[mg/kg]	34	20	21	17	30	23	17	15	19	15	12	33%
Ni	[mg/kg]	34	16	17	14	11	14	15	11	13	11	8	45%
Sn	[mg/kg]	13	14	14	12	13	12	13	12	14	11		9%
Mo	[mg/kg]	3	7	7	6	4	3	4	6	4	5	6	28%
As	[mg/kg]	7	6	7	6	4	4	5	5	4	8		26%

Tabelle 38: Alle Probenmesswerte für Abwasserbehandlungsanlage 2

Ergebnisse bezogen auf die Trockenmasse für Matrix- und Spurenelemente, Proben nummeriert nach Datum und Probenahmestelle

ABA 2	Probe	1-1	1-2	1-3	2-1	2-2	2-3	2-4
Datum		Aug 19	Aug 19	Aug 19	Okt 19	Okt 19	Okt 19	Okt 19
Tiefe	[cm]	0	0	0	0-50	50-100	100-150	150-200
GV	[%]	54,7	59,1	59,0	52,2	50,8	54,1	54,6
C	[g/kg]	284,6						
Ca	[g/kg]	34,2	38,8	35,3	38,2	38,6	36,4	36,1
P	[g/kg]	40,7	45,9	42,7	38,2	44,1	41,0	42,0
N	[g/kg]	32,6						
H	[g/kg]	40,8						
Mg	[g/kg]	4.206	4.840	4.524	4.000	4.440	4.385	4.302
K	[g/kg]		10.525		9.377	9.020	9.519	9.244
S	[g/kg]	116	266	143	292	189	499	342
Fe	[g/kg]	50,5	56,2	57,9	49,6	48,7	52,0	51,5
Al	[g/kg]	12,3	10,7	10,5	11,0	13,4	12,6	11,3
Mn	[mg/kg]	334	349	333	362	370	381	379
Na	[mg/kg]		1.305		1.078	1.179	1.369	1.316
Zn	[mg/kg]	1.584	1.588	1.597	1.559	1.679	1.579	1.582
Cu	[mg/kg]	1.363	1.665	1.465	1.385	1.590	1.462	1.507
Pb	[mg/kg]	55	71	48	68	76	70	69
Cr	[mg/kg]	34	34	34	34	38	37	35
Ni	[mg/kg]	25	25	29	24	25	26	23
Mo	[mg/kg]	6	7	7	6	7	7	7

Tabelle 39: Alle Monatsmesswerte für Abwasserbehandlungsanlage b (oder 3)

Ergebnisse bezogen auf die Trockenmasse für Matrix- und Spurenelemente sowie den Glühverlust (GV) bei 550 °C und Schwankung als Variationskoeffizient (CV) für alle Parameter.

ABA b/3	Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	CV
Da- tum		Aug 19	Okt 19	Nov 19	Dez 19	Jan 20	Feb 20	Mar 20	Mai 20	Jun 20	Jul 20	
GV	[%]	41	40	39	37	39	41	37	42	44	38	6%
C	[g/kg]	226,1	202,9	208,8	208,3	215,3	225,6	214,3	232,8	235,0	215,9	5%
Ca	[g/kg]	132,1	162,6	151,6	162,7	159,2	149,4	170,9	155,5	135,9	141,0	8%
P	[g/kg]	25,4	22,4	23,7	23,0	23,7	24,6	23,9	24,9	22,7	22,4	5%
$\frac{P_{\text{Monat}}}{P_{\text{Jahr}}}$	[%]	107	95	100	97	100	104	101	105	96	95	
N	[g/kg]	27,8	24,8	26,4	26,1	28,1	29,6	28,0	30,5	29,3	26,6	6%
H	[g/kg]	36,2	38,5	37,3	34,8	37,2	27,2	35,2	37,0	36,7	32,3	5%
Mg	[g/kg]	8,7	8,1	7,9	9,2	9,4	9,3	9,3	9,8	8,9	9,0	6%
K	[g/kg]	3,5	3,3	3,5	3,1	3,1	3,2	3,4	3,4		3,1	5%
S	[g/kg]	10,4	9,2	9,8	9,5	10,0	10,5	9,5	11,2	7,9	7,2	13%
Fe	[g/kg]	45,3	45,0	47,9	47,0	46,5	46,3	44,2	38,0	35,4	44,4	9%
Al	[g/kg]	18,9	15,5	15,7	14,1	14,2	13,4	13,5	13,2	11,6	11,0	16%
Mn	[mg/kg]	348	305	321	304	325	347	349	266	248	254	13%
Na	[mg/kg]	818	819	852	806	835	870	832	905	997	867	7%
Zn	[mg/kg]	947	870	848	770	784	785	711	767	706	683	10%
Cu	[mg/kg]	177	150	152	138	147	152	155	161	146	133	8%
Pb	[mg/kg]	32	28	29	25	23	24	24	27	25	25	10%
Cr	[mg/kg]	31	29	26	27	31	28	29	27	27	29	6%
Ni	[mg/kg]	32	29	30	28	28	29	27	22	20	23	15%
Sn	[mg/kg]	24	20	19	18	19	20	21	23			11%
Mo	[mg/kg]	5	3	4	4	4	4	4	5	5	5	11%
As	[mg/kg]	5	4	4	4	4	4	4	4			12%

Tabelle 40: Alle Monatsmesswerte für Abwasserbehandlungsanlage c (oder 4)

Ergebnisse bezogen auf die Trockenmasse für Matrix- und Spurenelemente sowie den Glühverlust (GV) bei 550 °C und Schwankung als Variationskoeffizient (CV) für alle Parameter.

ABA c/4	Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	CV
Da- tum		Aug 19	Sep 19	Sep 19	Okt 19	Nov 19	Dez 19	Jan 20	Feb 20	Mrz 20	Apr 20	Mai 20	Jun 20	Jul 20	
GV	[%]	33	28	30	34	31	29	28	31	32	33	33	30	24	9%
C	[g/kg]	193,3	179,3	184,1	196,3	183,0	177,1	176,1	188,5	195,0	183,9	187,7	170,4	169,1	5%
Ca	[g/kg]	199,9	222,2	211,3	188,3	200,2	211,0	217,9	211,1	182,3	202,4	201,5	215,7	206,1	6%
P	[g/kg]	22,6	21,4	21,6	22,0	21,9	20,9	20,8	20,7	21,0	19,6	18,5	19,5	17,6	7%
$\frac{P_{\text{Monat}}}{P_{\text{Jahr}}}$	[%]	110	104	105	106	106	101	101	100	102	95	90	94	86	
N	[g/kg]	16,8	14,6	14,3	17,1	15,6	16,0	16,3	17,6	24,1	22,2	22,9	22,2	19,8	18%
H	[g/kg]									32,4	32,4	33,0	32,6	32,7	1%
Mg	[g/kg]	7,6	7,7	9,3	8,2	8,8	8,8	8,3	7,5	7,8	8,4	8,6	9,9	9,1	9%
K	[g/kg]	1,8	1,8	1,9	1,7	1,9	1,9	2,0	2,0	2,0	2,0	2,4	1,9	1,8	9%
S	[g/kg]	7,6	7,1	7,1	7,8	7,3	7,2	7,1	7,4	7,3	7,1	7,0	6,9	4,7	11%
Fe	[g/kg]	53,9	48,9	49,3	59,8	56,3	53,6	50,3	47,2	49,6	50,0	46,7	42,8	39,6	11%
Al	[g/kg]	5,3	5,0	5,0	5,4	6,0	6,0	6,0	5,8	5,8	5,6	5,8	5,4	3,9	11%
Mn	[mg/kg]	328	306	299	306	354	321	346	308	315	355	320	377	318	7%
Na	[mg/kg]	664	643	679	620	680	650	655	606	568	597	762	625	586	8%
Zn	[mg/kg]	545	496	495	548	528	498	506	512	545	476	486	491	409	7%
Cu	[mg/kg]	244	225	223	249	235	222	220	220	229	205	214	212	181	8%
Pb	[mg/kg]	28	25	26	27	26	25	24	22	23	21	20	19	27	11%
Cr	[mg/kg]	25	26	20	28	25	22	20	18	20	24	22	18	15	17%
Ni	[mg/kg]	16	14	14	16	15	14	14	13	15	19	16	13	10	14%
Sn	[mg/kg]	17	16	16	18	16	15	14	14	15	12	13	13		12%
Mo	[mg/kg]	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1	18%
As	[mg/kg]	1	<0,5	1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	1	1	1	1	1		47%

Tabelle 41: Alle Monatsmesswerte für Abwasserbehandlungsanlage d (oder 5)

Ergebnisse bezogen auf die Trockenmasse für Matrix- und Spurenelemente sowie den Glühverlust (GV) bei 550 °C und Schwankung als Variationskoeffizient (CV) für alle Parameter.

ABA d/5	Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	CV
Da- tum		<i>Aug 19</i>	<i>Okt 19</i>	<i>Nov 19</i>	<i>Dez 19</i>	<i>Jan 20</i>	<i>Feb 20</i>	<i>Mrz 20</i>	<i>Mai 20</i>	<i>Jun 20</i>	<i>Jul 20</i>	
GV	[%]	25	24	25	27	22	28	25	30	30	27	10%
C	[g/kg]	158,4	169,0	169,1	176,4	152,8	171,7	173,7	178,9	177,1	174,1	5%
Ca	[g/kg]	251,4	257,8	251,9	242,3	273,9	251,8	220,2	219,2	183,7	202,9	12%
P	[g/kg]	16,8	17,6	18,1	18,3	16,1	18,3	17,6	18,3	17,1	17,1	4%
$\frac{P_{\text{Monat}}}{P_{\text{Jahr}}}$	[%]	96	100	103	104	92	104	100	104	98	98	
N	[g/kg]	5,0	8,5	8,8	9,6	8,6	9,6	10,9	11,5	9,3	11,7	21%
H	[g/kg]	31,7	32,2	32,4	32,8	31,9	33,6	33,0	33,0	33,5	31,5	2%
Mg	[g/kg]	6,9	6,8	7,0	7,1	6,8	7,3	6,9	6,9	6,4	6,2	5%
K	[g/kg]	1,2	1,3	1,3	1,4	1,6	1,8	2,2	1,8	1,6	1,5	20%
S	[g/kg]	21,2	19,9	21,2	21,0	20,6	21,6	14,6	16,5	15,6	15,3	15%
Fe	[g/kg]	37,4	34,2	37,0	37,6	35,7	36,8	36,0	39,2	36,7	33,4	5%
Al	[g/kg]	4,7	4,9	4,9	4,9	4,5	5,0	4,5	4,3	3,8	3,6	11%
Mn	[mg/kg]	244	254	260	247	239	254	262	246	214	216	7%
Na	[mg/kg]	825	989	943	935	880	890	959	1.049	1.013	863	8%
Zn	[mg/kg]	447	454	479	463	383	430	431	414	393	422	7%
Cu	[mg/kg]	196	204	209	206	166	198	182	192	172	185	8%
Pb	[mg/kg]	12	11	11	11	9	9	12	11	12	15	15%
Cr	[mg/kg]	11	11	11	11	9	10	10	11	10	11	6%
Ni	[mg/kg]	15	13	15	16	12	13	14	12	13	12	10%
Sn	[mg/kg]	8	9	9	8	7	8	7	8			9%
Mo	[mg/kg]	3	4	4	4	2	3	3	3	3	2	19%
As	[mg/kg]	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	1	<0,5	<0,5	<0,5			35%

Tabelle 42: Alle Monatsmesswerte für Abwasserbehandlungsanlage e (oder 6)

Ergebnisse bezogen auf die Trockenmasse für Matrix- und Spurenelemente sowie den Glühverlust (GV) bei 550 °C und Schwankung als Variationskoeffizient (CV) für alle Parameter.

ABAE/6	Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			CV
Datum		Okt 19	Nov 19	Dez 19	Jan 20	Feb 20	Mrz 20	Apr 20	Mai 20	Jun 20	Jul 20	Aug 20	Sep 20	
GV	[%]	64	64	64	68	67	60	66	65	66	65	61	65	4%
C	[g/kg]	331,6	432,2	349,4	364,2	348,8	307,4	348,8	343,8	339,4	337,5	311,0	332,3	5%
Ca	[g/kg]	13,0	12,2	11,5	11,2	11,7	11,2	13,1	12,1	12,3	12,6	14,1	14,1	8%
P	[g/kg]	23,4	25,4	24,8	22,9	24,0	23,9	25,8	24,7	24,9	25,1	27,1	26,3	5%
$\frac{P_{\text{Monat}}}{P_{\text{Jahr}}}$	[%]	94	102	100	92	97	96	104	99	100	101	109	106	
N	[g/kg]	37,5	41,7	42,4	46,2	47,4	42,4	45,1	46,3	53,4	45,5	42,4	42,8	9%
H	[g/kg]	51,4	52,9	54,1	56,1	53,8	49,3	52,9	53,3	46,8	51,8	49,2	52,6	5%
Mg	[g/kg]	3,7	3,4	3,1	3,4	3,7	4,6	3,5	3,5	3,6	3,9	4,2	3,9	11%
K	[g/kg]	4,3	4,4	4,2	4,5	4,7	6,7	4,2					4,4	18%
S	[g/kg]	5,4	5,5	5,4	5,1	5,4	4,9	6,4	5,4	5,1	5,3	6,2	5,8	8%
Fe	[g/kg]	28,0	26,2	25,3	23,0	24,1	27,9	23,9	22,0	20,8	21,3	21,5	19,6	12%
Al	[g/kg]	23,6	25,0	25,2	22,8	24,8	33,0	26,7	26,1	25,3	27,1	30,9	31,4	12%
Mn	[mg/kg]	366	351	328	213	218	282	211	204	195	202	224	265	24%
Na	[mg/kg]	990	949	954	944	917	819	1.165	934	780	1.022	1.060	1.238	13%
Zn	[mg/kg]	1.088	1.089	1.011	948	1.012	1.136	890	991	975	1.026	1.115	1.035	7%
Cu	[mg/kg]	164	163	157	176	183	182	146	155	151	151	162	152	8%
Pb	[mg/kg]	57	55	52	48	52	77	50	44	43	44	46	48	18%
Cr	[mg/kg]	42	40	37	35	36	52	35	34	29	31	33	32	17%
Ni	[mg/kg]	21	20	19	18	19	28	21	20	18	19	21	19	12%
Sn	[mg/kg]	21	21	20	26	27	25	23						11%
Mo	[mg/kg]	4	4	4	4	4	4	4	5	5	5	7	5	19%
As	[mg/kg]	4	3	4	3	3	8	4						38%

Tabelle 43: Alle Monatsmesswerte für Abwasserbehandlungsanlage f (oder 7)

Ergebnisse bezogen auf die Trockenmasse für Matrix- und Spurenelemente sowie den Glühverlust (GV) bei 550 °C und Schwankung als Variationskoeffizient (CV) für alle Parameter.

ABA f/7	Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		CV
Da-tum		Okt 19	Nov 19	Dez 19	Jan 20	Feb 20	Mrz 20	Apr 20	Mai 20	Jun 20	Jul 20	Aug 20	Sep 20	
GV	[%]	63	64	63	65	65	65	64	63	60	57	57	57	5%
C	[g/kg]	318,2	329,0	315,0	336,6	339,7		329,1	317,8	309,9	291,6	294,1	289,1	6%
Ca	[g/kg]	19,4	18,9	17,5	15,9	15,6	14,8	17,7	20,3	21,4	21,8	23,0	20,0	14%
P	[g/kg]	26,0	25,4	23,2	21,8	21,4	22,0	25,8	24,8	24,4	23,6	25,6	23,0	7%
$\frac{P_{\text{Monat}}}{P_{\text{Jahr}}}$	[%]	109	106	97	91	89	92	108	104	102	99	107	96	
N	[g/kg]	49,3	50,5	48,9	51,7	50,2		49,9	48,3	45,8	43,6	44,3	44,3	6%
H	[g/kg]	54,0	54,8	55,4	55,5	55,4		55,2	53,9	50,9	48,5	48,6	47,3	6%
Mg	[g/kg]	4,7	4,7	3,9	4,1	4,2	4,2	4,6	4,9	6,1	6,6	6,6	6,5	21%
K	[g/kg]	4,0	4,2	3,9	4,8	4,6	4,8	5,8	5,7	5,7	6,2	5,9	5,6	16%
S	[g/kg]	5,2	5,1	4,7	4,5	4,4	4,3	5,1	5,1	5,6	5,3	5,5	4,9	8%
Fe	[g/kg]	8,9	9,0	8,1	9,0	9,6	10,0	9,3	9,2	14,2	12,1	11,4	17,1	25%
Al	[g/kg]	61,8	61,5	66,1	53,3	52,4	56,1	64,5	66,9	59,0	60,5	60,1	48,7	10%
Mn	[mg/kg]	299	277	218	208	216	212	209	232	276	325	319	311	18%
Na	[mg/kg]	1.123	1.155	1.121	1.016	953	918	1.217	1.458	1.619	1.623	1.695	1.351	21%
Zn	[mg/kg]	1.073	1.088	1.052	1.009	1.096	1.037	1.126	1.109	1.099	1.056	1.010	993	4%
Cu	[mg/kg]	229	229	251	203	198	205	247	262	241	240	222	216	9%
Pb	[mg/kg]	65	63	63	59	62	65	30	21	44	48	42	62	29%
Cr	[mg/kg]	35	35	30	31	32	34	36	39	48	45	44	41	15%
Ni	[mg/kg]	29	29	22	24	27	26	28	30	38	35	36	36	17%
Mo	[mg/kg]	5	5	3	3	3	3	4	4	6	6	7	8	37%

Tabelle 44: Alle Monatsmesswerte für Abwasserbehandlungsanlage g (oder 8)

Ergebnisse bezogen auf die Trockenmasse für Matrix- und Spurenelemente sowie den Glühverlust (GV) bei 550 °C und Schwankung als Variationskoeffizient (CV) für alle Parameter.

ABA g/8	Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	CV
Datum		<i>Okt 19</i>	<i>Feb 20</i>	<i>Mrz 20</i>	<i>Apr 20</i>	<i>Mai 20</i>	<i>Jun 20</i>	<i>Jul 20</i>	<i>Aug 20</i>	<i>Sep 20</i>	
GV	[%]	65	78	70	76	74	74	72	70	77	6%
C	[g/kg]	329,4	422,8	397,0	417,3	416,0	400,5	391,3	400,5	402,2	7%
Ca	[g/kg]	2,3	7,9	7,2	10,2	9,6	9,7	9,7	10,9	11,8	17%
P	[g/kg]	24,2	17,4	16,2	20,3	19,3	18,8	20,0	20,8	24,2	13%
$\frac{P_{\text{Monat}}}{P_{\text{Jahr}}}$	[%]	120	87	81	101	96	93	100	103	120	
N	[g/kg]	53,5	75,0	68,9	77,7	75,3	72,5	71,3	72,0	70,8	10%
H	[g/kg]	51,8	65,2	59,5	65,3	64,5	61,3	59,2	60,6	62,8	7%
Mg	[g/kg]	3,1	3,4	3,4	3,6	3,5	3,5	3,6	3,4	4,2	9%
K	[g/kg]	3,8	6,2	4,8	5,2	4,9	4,6	4,2	3,5	6,0	19%
S	[g/kg]	5,9	5,3	4,6	5,8	5,8	5,7	7,4	9,0	6,3	21%
Fe	[g/kg]	48,5	16,2	15,0	18,2	16,0	16,2	17,9	19,1	18,1	51%
Al	[g/kg]	10,5	8,2	8,5	7,1	6,5	6,2	6,6	6,4	6,4	20%
Mn	[mg/kg]	538	158	167	154	143	157	268	311	253	53%
Na	[mg/kg]	656	562	508	820	617	564	567	670	615	15%
Zn	[mg/kg]	872	815	755	677	678	693	688	673	752	10%
Cu	[mg/kg]	192	166	139	144	150	145	185	191	164	13%
Pb	[mg/kg]	51	50	45	35	33	33	46	43	45	16%
Cr	[mg/kg]	38	26	27	25	23	24	30	29	23	17%
Ni	[mg/kg]	23	19	18	19	18	17	22	21	23	11%
Mo	[mg/kg]	3	5	2	2	3	2	4	5	3	38%

Tabelle 45: Alle Monatsmesswerte für Abwasserbehandlungsanlage h (oder 9)

Ergebnisse bezogen auf die Trockenmasse für Matrix- und Spurenelemente sowie den Glühverlust (GV) bei 550 °C und Schwankung als Variationskoeffizient (CV) für alle Parameter.

ABA h/9	Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	CV
Da- tum		<i>Okt 19</i>	<i>Nov 19</i>	<i>Dez 19</i>	<i>Jan 20</i>	<i>Feb 20</i>	<i>Mrz 20</i>	<i>Apr 20</i>	<i>Mai 20</i>	<i>Jun 20</i>	<i>Jul 20</i>	<i>Aug 20</i>	<i>Sep 20</i>	
GV	[%]	25	21	24	23	18	23	23	26	31	30	32	32	18%
C	[g/kg]	166,5	160,0	172,2	168,8	162,3	170,1	166,7	181,9	193,0	194,5	201,5	204,6	9%
Ca	[g/kg]	193,5	216,3	200,1	204,0	219,4	211,4	216,0	203,9	178,9	147,3	148,9	161,2	14%
P	[g/kg]	18,0	17,6	19,0	18,3	16,4	16,9	17,5	16,9	18,4	18,1	19,2	20,0	6%
$\frac{P_{\text{Monat}}}{P_{\text{Jahr}}}$	[%]	100	98	105	102	91	94	97	94	102	100	106	111	
N	[g/kg]	17,2	17,4	18,6	18,8	17,5	18,5	18,2	18,9	20,3	20,5	21,4	21,6	8%
H	[g/kg]	30,5	31,6	30,8	31,1	30,4	31,1	30,1	31,9	32,4	32,2	31,8	32,2	2%
Mg	[g/kg]	6,0	5,7	5,7	5,6	5,6	6,1	5,9	6,2	6,5	5,9	6,3	6,5	5%
K	[g/kg]	1,9	2,3	2,4	2,0	2,0					2,1	2,4		8%
S	[g/kg]	4,7	3,4	3,6	4,6	4,3	3,4	3,6	3,9	4,2	4,2	4,4	4,3	11%
Fe	[g/kg]	41,7	44,8	47,8	44,6	40,7	42,3	41,5	40,8	43,5	34,8	34,4	39,1	9%
Al	[g/kg]	8,3	8,4	8,1	7,5	7,8	10,0	9,1	9,2	10,1	9,1	9,7	10,8	11%
Mn	[mg/kg]	300	261	248	246	265	284	263	288	314	284	302	316	9%
Na	[mg/kg]	561	530	558	529	480	425	448	526	534	618	662	739	16%
Zn	[mg/kg]	617	592	611	593	547	598	523	583	648	621	718	644	8%
Cu	[mg/kg]	164	146	155	138	128	149	145	145	162	164	178	179	10%
Pb	[mg/kg]	23	21	20	17	17	21	19	23	26	29	36	34	26%
Cr	[mg/kg]	30	29	29	26	25	29	27	30	31	28	31	34	8%
Ni	[mg/kg]	19	17	17	18	18	20	19	20	24	18	20	21	10%
Sn	[mg/kg]	16	13	13	12	11	12	12	13	15				11%
Mo	[mg/kg]	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	32%
As	[mg/kg]	3	1	1	2	2	3	2	2	2				23%

Tabelle 46: Alle Monatsmesswerte für Abwasserbehandlungsanlage i (oder 10)

Ergebnisse bezogen auf die Trockenmasse für Matrix- und Spurenelemente sowie den Glühverlust (GV) bei 550 °C und Schwankung als Variationskoeffizient (CV) für alle Parameter.

ABA i/10	Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	CV
Da-tum		Nov 19	Dez 19	Jan 20	Feb 20	Mrz 20	Apr 20	Mai 20	Jun 20	Jul 20	Aug 20	Sep 20	Okt 20	
GV	[%]	58	63	65	63	63	61	61	61	61	55	57	51	7%
C	[g/kg]		341,5	348,4	353,5	343,2	330,9	323,2	326,5	302,9	305,5	312,0	280,6	7%
Ca	[g/kg]	36,4	32,5	26,4	27,0	24,8	25,5	26,5	31,7	35,1	32,7	33,9	25,9	14%
P	[g/kg]	21,1	22,9	20,7	22,2	22,1	25,0	24,9	25,2	24,5	24,8	25,0	20,7	8%
$\frac{P_{\text{Monat}}}{P_{\text{Jahr}}}$	[%]	91	98	89	95	95	108	107	108	106	107	107	89	
N	[g/kg]		52,7	56,9	56,5	55,9	50,7	49,9	48,7	45,3	45,8	46,6	41,6	10%
H	[g/kg]		52,1	53,1	54,2	52,9	51,4	50,3	51,0	47,3	47,9	48,6	43,6	6%
Mg	[g/kg]	6,6	6,4	7,4	8,2	8,0	5,2	4,6	5,0	5,8	5,8	6,0	5,5	19%
K	[g/kg]	3,7	3,6	3,8	3,8	4,1	2,9					4,2	5,0	15%
S	[g/kg]	9,6	10,1	10,1	9,7	9,5	9,3	9,6	9,3	9,6	8,8	9,5	11,7	7%
Fe	[g/kg]	31,2	34,2	24,6	21,8	22,6	53,6	57,4	37,7	30,7	28,2	27,6	24,3	35%
Al	[g/kg]	19,1	18,9	17,5	18,0	20,0	16,8	17,7	24,4	23,6	27,8	23,3	25,9	18%
Mn	[mg/kg]	975	827	809	881	852	751	709	703	705	695	717	657	12%
Na	[mg/kg]	657	469	536	553	497	460	473	554	712	679	624	622	14%
Zn	[mg/kg]	848	826	806	818	793	703	700	750	761	783	768	1,035	11%
Cu	[mg/kg]	368	365	341	351	339	325	316	329	314	320	334	398	7%
Pb	[mg/kg]	46	42	44	44	46	42	44	37	33	32	38	46	12%
Cr	[mg/kg]	56	51	48	49	51	47	48	48	50	51	46	54	6%
Ni	[mg/kg]	43	42	46	45	44	37	32	31	31	33	30	64	24%
Mo	[mg/kg]	18	18	19	19	17	16	16	16	13	13	13	16	14%

B.2 Gleichwertigkeit der P-Bestimmung in Klärschlamm:

B.2.1 Untersuchung an 15 Klärschlammproben

Tabelle 47: Herkunft der Klärschlammproben zur Gleichwertigkeitsuntersuchung

Proben aus Abwasserbehandlungsanlagen (ABA), die bereits im Monitoring der Jahresverläufe (JV) untersucht wurden und weitere Proben

Probe Nr. neu	Herkunft	Stabilisierung	Entwässerung	Matrix Besonderheit
1	JV ABA 1/a, Probe 5	keine	Zentrifuge	Reich an C _{org}
2	JV ABA 1/a, Probe 8	keine	Zentrifuge	Reich an C _{org}
3	ABA 2, Probe 1-1	Vererdung	Vererdung	Reich an P
4	JV ABA 3/b, Probe 2	anaerob	Kammerfilter- presse	Reich an Ca
5	JV ABA 4/c, Probe 1	anaerob	Kammerfilter- presse	Reich an Ca
6	JV ABA 4/c, Probe 13	anaerob	Kammerfilter- presse	Reich an Ca
7	JV ABA 5/d, Probe 3	anaerob	Kammerfilter- presse	Reich an Ca
8	JV ABA 6/e, Probe 1	simultan-aerob	Zentrifuge	
9	JV ABA 7/f, Probe 9	simultan-aerob	Zentrifuge	
10	JV ABA 8/g, Probe 2	simultan-aerob	Zentrifuge	Reich an C _{org}
11	JV ABA 8/g, Probe 11	simultan-aerob	Zentrifuge	Reich an C _{org}
12	JV ABA 9/h, Probe 2	anaerob	Kammerfilter- presse	Reich an Ca
13	JV ABA 10/i, Probe 1	anaerob	Kammerfilter- presse	
14	Ältere Probe (2012)	anaerob	Zentrifuge	Reich an P
15	Ringversuch	Mischprobe	Mischprobe	

Tabelle 48: Charakterisierung der Klärschlämme zur Gleichwertigkeitsuntersuchung

Klärschlamm(KS)-Elementgehalte* in Gewichtsprozent (bezogen auf die Trockenmasse), Restfeuchte und rechnerische Kohlenstofffrachten in Rückflusseinwaage bei Berücksichtigung der Restfeuchte (Dosierung zusätzliche HNO₃)

KS Nr.	P	Ca	C	C _{org}	$\frac{C_{org}}{C}$	C auf 3,0 g Einwaage	Zusätzliche HNO ₃ **	C _{org} auf 3,0 g Einwaage	Restfeuchte
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[g]	[ml]	[g]	[%]
1	1,9	2,4	43,2	40,5	94	1,22	7,2	1,15	5,8
2	2,2	2,6	41,7	39,8	95	1,18	6,8	1,13	5,4
3	3,6	3,3	26,6	25,1	94	0,75	2,5	0,71	6,6
4	2,1	15,0	20,3	17,5	86	0,56		0,49	7,6
5	2,1	18,7	19,3	38,7	77	0,54		0,42	6,3
6	1,7	19,6	21,8	13,5	62	0,62	1,2	0,39	5,3
7	1,7	23,9	16,8	13,3	79	0,48		0,38	4,7
8	2,2	1,2	33,2	30,3	91	0,92	4,2	0,85	7,4
9	2,3	2,0	31,0	28,6	92	0,88	3,8	0,82	5,0
10	1,7	0,8	42,3	40,7	96	1,20	7,1	1,16	5,0
11	2,4	1,1	40,1	37,6	94	1,17	6,7	1,10	2,8
12	1,7	20,7	16,0	12,7	79	0,46		0,36	4,4
13	2,0	3,4	32,4	29,9	92	0,92	4,2	0,85	5,1
14	3,8	3,4	37,1	34,6	93	1,03	5,3	0,97	7,5
15	2,5	9,2	28,2	26,1	93	0,81	3,1	0,75	4,8

*Die Elementgehalte entstammen vorigen Untersuchungen zu den monatlichen Verläufen des Phosphors (Vgl. Tabelle 48, S. 215) und den Messungen der Homogenitätsstudie für den Ringversuch (vgl. Tabelle 53)

**Für den erweiterten Rückflussaufschluss wurde zusätzliche HNO₃ dosiert nach Kohlenstoffgehalt (1 ml pro 100 mg C oberhalb von 500 mg C auf 3.000 mg Einwaage)

Tabelle 49: Wiederfindungsraten aus Prüfung auf Matrixeffekte

Wiederfindungsraten (WRF Dot.) aus Dotierung (Dot.) mit Standardzugabe* und Verdünnungsfaktor (DF), und Wiederfindungsraten (WRF 1:5) aus Vergleich von fünffach höherer Verdünnung an ICP-OES und ICP-MS nach DIN EN 16170/16171.

Probe Nr.	PV	ICP-OES					ICP-MS					
		Dot. DF	Dot. Zugabe [µl]	Dot. Faktor	Dot. WFR [%]	1:5 WFR	Dot. DF	Dot. Zugabe [µl]	Dot. Faktor	Dot. WFR [%]	1:5 WFR	
1	MW	2	100	1,1	96	94	1.000	10	0,6	101	122	
	RF	5	100	1,0	109	104						
	RF*	5	100	1,0	86	106						2.000
2	MW	2	100	1,0	96	94	1.000	10	0,5	105	90	
	RF	5	100	0,9	121	103						2.000
	RF*	5	100	0,8	96	102						2.000
3	MW	2	100	0,5	97	102	1.000	20	0,5	99	99	
	RF	5	100	0,5	117	111						
	RF*	5	100	0,5	99	112						2.000
4	MW	2	100	1,0	102	100	1.000	10	0,5	104	103	
	RF	5	100	1,0	120	116						
5	MW	2	100	0,9	101	105	1.000	10	0,6	112	110	
	RF	5	100	0,9	104	107						2.000
6	MW	2	100	1,2	94	101	1.000	10	0,6	96	94	
	RF	5	100	1,1	98	109						2.000
	RF*	5	100	1,1	84	106						2.000
7	MW	2	100	1,2	101	106	1.000	10	0,7	99	118	
	RF	5	100	1,2	125	98						2.000
8	MW	2	100	0,8	101	102	1.000	10	0,4	99	107	
	RF	5	100	0,8	116	106						2.000
	RF*	5	100	0,8	101	93						2.000
9	MW	2	100	1,0	98	97	1.000	10	0,5	106	92	
	RF	5	100	0,9	97	101						2.000
	RF*	5	100	0,9	96	107						2.000

		ICP-OES					ICP-MS				
10	MW	2	100	1,3	96	91	1.000	10	0,7	99	97
	RF	5	100	1,1	113	102	2.000	50	1,1	97	106
	RF*	5	100	1,1	80	104	2.000	50	1,1	103	102
11	MW	2	100	0,9	98	102	1.000	10	0,5	99	108
	RF	5	100	0,9	109	108	2.000	50	0,8	106	102
	RF*	5	100	0,8	99	104	2.000	50	0,8	103	95
12	MW	2	100	1,2	103	95	1.000	10	0,6	97	109
	RF	5	100	1,1	103	105	2.000	50	1,0	106	108
13	MW	2	100	1,1	106	96	1.000	10	0,5	94	101
	RF	5	100	0,9	102	106	2.000	50	0,9	89	107
	RF*	5	100	0,8	99	103	2.000	50	0,9	99	105
14	MW	2	100	0,6	95	109	1.000	20	0,6	95	105
	RF	5	100	0,4	92	100	2.000	50	0,5	86	95
	RF*	5	100	0,5	97	109	2.000	50	0,5	96	102
15	MW	2	100	0,8	89	97	1.000	10	0,4	95	105
	RF	5	100	0,7	95	107	2.000	50	0,6	99	96
	RF*	5	100	0,7	98	104	2.000	50	0,7	102	102

Abkürzungen Aufschlüsse: Mikrowelle (MW), Rückfluss (RF) und erweiterter Rückfluss mit mehr Säure (RF*) vgl. Tabelle 48

Tabelle 50: Phosphorgehalte nach gleichwertigen Verfahren Ergebnisse an 15 Klärschlämmen

Mittelwerte in g/kg nach Verfahrenskombination (VeKo: Erklärung der Kürzel vgl. Tabelle 10, S. 111) aus Mehrfachbestimmung (n=5; Ausnahme Probe 15 Rückfluss und erweiterter Rückfluss n=3)

VeKo	A1	A2	B1	B2	B*1	B*2	C1	C2	D1	D2	D*1	D*2	E1	E2	F1	F2	F*1	F*2
1	19,4	19,0	15,8	17,9	16,1	17,5	17,0	17,0	16,1	15,2	15,4	15,6	18,3	19,6	14,1	15,1	14,6	15,5
2	22,7	22,0	18,5	19,1	19,8	19,2	19,1	18,5	19,0	18,1	18,7	17,9	20,4	21,6	18,2	19,6	15,9	16,0
3	37,3	37,1	35,5	37,7	36,1	38,3	37,6	37,9	36,6	35,2	37,3	38,3	38,7	40,0	34,4	35,1	34,0	34,5
4	20,5	20,2	19,0	18,9			19,1	18,7	19,1	17,4			19,8	21,6	16,5	18,6		
5	18,8	19,6	17,6	18,1			21,3	21,7	19,7	20,0			23,7	25,9	18,7	20,2		
6	16,8	17,2	14,4	15,5	15,4	15,6	17,3	16,5	15,3	15,9	15,6	15,8	17,9	19,4	14,8	16,8	12,5	12,6
7	15,3	16,5	13,9	14,2			15,4	14,5	14,3	14,3			15,8		14,4			
8	23,4	23,2	21,1	21,8	22,5	22,2	22,7	22,6	19,5	21,1	20,0	21,1	23,2		20,2		19,0	
9	22,2	22,8	18,4	18,6	18,0	18,4	20,7	20,4	17,1	18,5	17,6	18,8	21,2	22,6	17,6	19,7	16,0	16,3
10	16,8	17,1	15,0	14,7	14,9	13,7	14,8	14,5	13,9	13,5	13,4	14,0	14,2	14,6	12,3	12,3	10,9	11,4
11	23,9	23,8	20,5	21,4	22,2	22,5	21,0	20,5	19,4	18,5	19,9	18,7	22,0	22,5	16,9	17,5	15,9	16,3
12	17,7	17,0	14,3	15,1			17,2	17,1	14,8	15,0			18,1	19,3	13,3	13,9		
13	21,9	21,0	19,1	18,0	17,3	17,8	19,1	17,9	17,2	15,8	17,8	18,0	21,0	23,3	18,2	19,0	15,0	15,4
14	38,8	37,2	32,5	36,4	34,7	35,8	34,9	34,4	32,3	33,9	32,7	32,0	35,6	37,7	30,0	30,8	30,6	31,0
15	23,9	22,9	24,3	24,0	24,9	25,0	24,8	24,1	23,4	23,1	23,8	25,0	25,6	27,2	21,0	21,8	21,5	21,9

Keine erweiterten Rückflussaufschlüsse (VK B*, D* und F*) der Klärschlämme 4, 5, 7 und 12 wegen niedriger Kohlenstoffgehalte

Für Klärschlamm 7 und 8 keine photometrische Bestimmung bei 700 nm (VeKo E2, F2 und F*2)

Tabelle 51: Standardabweichung der mittleren Phosphorgehalte nach gleichwertigen Verfahren Ergebnisse an 15 Klärschlämmen

Standardabweichung in g/kg nach Verfahrenskombination (VeKo: Erklärung der Kürzel vgl. Tabelle 10, S. 111) aus Mehrfachbestimmung (n=5; Ausnahme Probe 15 Rückfluss und erweiterter Rückfluss n=3)

VeKo	A1	A2	B1	B2	B*1	B*2	C1	C2	D1	D2	D*1	D*2	E1	E2	F1	F2	F*1	F*2
1	0,1	0,1	0,4	0,3	0,4	0,1	0,8	0,6	0,4	0,6	0,6	0,5	0,7	0,8	0,8	0,3	0,3	0,4
2	0,3	0,2	0,4	0,1	1,5	0,1	0,5	1,3	0,7	0,2	0,7	0,5	1,8	1,8	0,4	0,5	0,3	0,3
3	0,7	0,5	2,0	2,2	2,5	0,4	1,3	1,1	1,9	0,8	2,2	0,8	0,9	0,9	0,6	0,6	0,7	0,7
4	0,2	0,1	1,4	0,5			0,4	1,1	0,7	0,7			0,8	0,4	0,6	0,5		
5	0,7	0,3	0,2	0,2			0,9	1,8	0,3	0,9			1,4	1,4	0,4	0,4		
6	0,3	0,3	0,4	0,4	0,6	0,6	0,5	0,1	0,4	0,6	0,9	0,2	0,7	1,0	0,6	0,7	0,7	0,7
7	0,3	0,3	0,2	0,2			0,4	0,8	0,8	0,3			0,5		0,5			
8	0,4	0,1	0,7	0,4	0,8	0,7	0,7	0,9	0,8	0,7	0,5	0,4	0,9		0,6		2,5	
9	0,2	0,1	0,3	0,4	0,2	0,8	0,5	0,4	1,0	0,7	0,8	0,7	1,0	1,1	0,3	0,4	0,9	1,0
10	0,3	0,1	0,5	0,4	1,1	1,2	0,4	0,8	0,5	0,6	1,3	0,9	0,4	0,4	1,9	2,0	0,2	0,3
11	0,4	0,3	0,4	0,3	1,1	1,4	0,2	0,6	0,7	0,4	1,1	1,4	1,8	1,8	0,4	0,4	0,6	0,7
12	0,5	0,4	0,4	0,3			1,1	0,6	0,8	0,6			0,7	0,8	0,3	0,3		
13	0,3	0,2	0,5	1,2	0,3	1,4	0,5	1,2	0,8	0,5	1,6	0,8	1,8	1,5	0,1	0,1	0,7	0,8
14	0,8	0,6	0,5	0,4	1,8	2,2	0,5	1,3	1,1	1,4	0,9	0,6	1,1	1,2	0,5	0,5	1,2	1,2
15	0,9	0,4	0,8	0,1	0,5	0,4	0,6	0,5	0,5	1,3	0,8	0,9	1,9	1,9	0,7	0,7	0,2	0,2

Keine erweiterten Rückflussaufschlüsse (VK B*, D* und F*) der Klärschlämme 4, 5, 7 und 12 wegen niedriger Kohlenstoffgehalte

Für Klärschlamm 7 und 8 keine photometrische Bestimmung bei 700 nm (VeKo E2, F2 und

B.2.2 Ringversuch mit einer Klärschlammprobe

Tabelle 52: Mischung der Ringversuchsprobe

Herkunft und Mengen der Teilproben zur Mischung

Abwasserbehandlungsanlage	Monatsprobe	Menge [g]
Jahresmonitoring Nr. h (oder 9); vgl. Tabelle 45	Dez 19	216
Jahresmonitoring Nr. h (oder 9)	Mai 20	216
Jahresmonitoring Nr. h (oder 9)	Jun 20	217
Jahresmonitoring Nr. h (oder 9)	Jul 20	218
Jahresmonitoring Nr. h (oder 9)	Aug 20	217
Jahresmonitoring Nr. h (oder 9)	Sep 20	216
Jahresmonitoring Nr. i (oder 10); vgl. Tabelle 46	Dez 19	132
Jahresmonitoring Nr. i (oder 10)	Jan 20	127
Jahresmonitoring Nr. i (oder 10)	Feb 20	128
Jahresmonitoring Nr. i (oder 10)	Apr 20	130
Jahresmonitoring Nr. i (oder 10)	Mai 20	127
Jahresmonitoring Nr. i (oder 10)	Jun 20	130
Jahresmonitoring Nr. i (oder 10)	Jul 20	130
Jahresmonitoring Nr. i (oder 10)	Aug 20	196
Jahresmonitoring Nr. i (oder 10)	Okt 20	216
Analytikvergleich Nr. 14; vgl. Tabelle 48		1.387

Tabelle 53: RFA-Ergebnisse für Homogenitätsstudie der Ringversuchsprobe

Messung als Schüttgut mit 10 Flaschen (regelmäßige Abstände) aus der Konfektionierung und 3 Proben (x-1 bis x-3) pro Flasche. Nach Messung Aufschütteln der Proben und erneute Messung (x-4 bis x-6). Ergebnisse in Gewichtsprozent

Probenummer	Al	Ca	Fe	P	Si
test1	1,01	11,03	3,61	2,62	2,63
1-1	0,91	10,97	3,36	2,52	2,34
1-1	0,92	11,01	3,37	2,54	2,37
1-1	0,93	11,05	3,38	2,56	2,40
1-1	0,94	11,08	3,38	2,57	2,41
1-1	0,94	11,11	3,38	2,59	2,43
1-1	0,95	11,12	3,39	2,60	2,44
8-1	0,97	11,13	3,55	2,58	2,46
15-1	1,00	10,28	3,19	2,55	2,63
22-1	0,95	10,99	3,49	2,55	2,45
29-1	0,99	10,77	3,54	2,59	2,61
36-1	0,98	10,19	3,34	2,47	2,54
43-1	1,01	10,72	3,54	2,59	2,62
50-1	1,04	10,85	3,57	2,62	2,67
57-1	1,05	10,88	3,55	2,64	2,68
64-1	1,03	10,79	3,53	2,63	2,66
1-2	1,01	10,87	3,56	2,62	2,62
8-2	1,00	10,84	3,55	2,61	2,59
15-2	1,05	10,89	3,58	2,65	2,70
22-2	1,02	10,81	3,54	2,63	2,67
29-2	1,06	10,86	3,57	2,66	2,70
36-2	1,07	10,88	3,56	2,67	2,73
42-2	0,96	10,94	3,60	2,56	2,48
50-2	1,04	10,88	3,56	2,65	2,68
57-2	1,02	10,96	3,57	2,64	2,64
64-2	1,07	10,95	3,57	2,68	2,74
1-3	0,96	10,57	3,47	2,52	2,53

Probenummer	Al	Ca	Fe	P	Si
8-3	0,99	10,86	3,53	2,59	2,61
15-3	1,06	10,92	3,56	2,67	2,72
22-3	1,10	10,98	3,57	2,71	2,83
29-3	1,05	10,90	3,56	2,66	2,70
36-3	1,07	10,89	3,56	2,65	2,73
42-3	1,03	10,85	3,56	2,63	2,67
50-3	1,02	10,77	3,54	2,62	2,66
57-3	1,09	10,82	3,53	2,67	2,78
64-3	1,02	10,94	3,56	2,63	2,61
1-4	1,01	11,18	3,55	2,67	2,57
1-4	1,02	11,23	3,56	2,70	2,60
1-4	1,03	11,26	3,57	2,72	2,62
1-4	1,04	11,30	3,58	2,73	2,64
1-4	1,05	11,32	3,58	2,75	2,66
1-4	1,06	11,35	3,58	2,76	2,68
8-4	1,02	11,71	3,56	2,68	2,57
15-4	0,94	11,79	3,42	2,60	2,34
22-4	0,98	12,23	3,53	2,71	2,44
29-4	0,92	12,44	3,51	2,67	2,25
36-4	0,88	11,71	3,30	2,54	2,15
42-4	0,91	12,27	3,51	2,67	2,26
50-4	0,95	12,44	3,54	2,70	2,35
57-4	0,99	12,15	3,54	2,70	2,47
64-4	0,93	12,36	3,50	2,70	2,29
1-5	0,98	12,09	3,57	2,69	2,48
8-5	0,97	12,52	3,53	2,73	2,40
15-5	0,99	12,50	3,55	2,73	2,48
22-5	0,97	11,99	3,57	2,66	2,48
29-5	0,98	11,75	3,56	2,68	2,45
36-5	1,03	10,97	3,57	2,64	2,64

Probenummer	Al	Ca	Fe	P	Si
42-5	0,95	12,78	3,59	2,66	2,46
50-5	0,95	12,63	3,54	2,69	2,39
57-5	0,95	12,46	3,57	2,66	2,46
64-5	0,98	12,54	3,56	2,71	2,48
1-6	0,89	12,11	3,43	2,57	2,33
8-6	0,90	12,50	3,54	2,61	2,34
15-6	0,99	12,38	3,53	2,72	2,52
22-6	0,97	12,61	3,53	2,72	2,41
29-6	0,94	12,31	3,53	2,71	2,34
36-6	0,95	12,65	3,55	2,68	2,43
42-6	0,94	12,32	3,55	2,65	2,41
50-6	0,93	12,45	3,53	2,63	2,38
57-6	0,99	12,44	3,51	2,70	2,51
64-6	0,95	12,44	3,53	2,67	2,47

Tabelle 54: Zusammenfassung ANOVA für Homogenitätsstudie der Ringversuchsprobe

Zusammenfassung der Teilproben in Gruppen für Varianzanalyse mit Standardabweichung (SD) und relativer Standardabweichung/Variationskoeffizient (CV)

Gruppen	Anzahl	Summe	Mittel [g/kg]	Varianz	SD [g/kg]	CV
1	3	8,018	26,72	0,100	1,00	3,74 %
2	3	8,025	26,75	0,038	0,62	2,32 %
3	3	8,041	26,80	0,051	0,72	2,67 %
4	3	8,096	26,99	0,012	0,35	1,29 %
5	3	8,068	26,89	0,003	0,19	0,69 %
6	3	7,864	26,21	0,047	0,69	2,63 %
7	3	7,976	26,59	0,001	0,12	0,43 %
8	3	8,017	26,72	0,013	0,36	1,36 %
9	3	8,064	26,88	0,007	0,28	1,03 %
10	3	8,078	26,93	0,004	0,22	0,80 %

Tabelle 55: Ringversuch Ergebnisse der Labore

Phosphorgehalt nach Verfahrensklasse (VK) und Feuchtegehaltbestimmung nach Labor; keine Ergebnisse erhalten von den Laboren 12 und 23, ungültige Ergebnisse (falsche Normen) von den Laboren 2 und 18

Labor-Nr.	VK	P-Gehalt Mittelwert [g/kg]	P-Gehalt CV _r [%]	Feuchte Mittelwert [%]	Feuchte CV _r [%]	Feuchte Methode
1	A	26,61	1,8	6,2	2	Feuchtwaaage
	B	24,30	3,3			
	C	26,93	5,9			
	D	23,43	5,7			
	E	26,03	4,3			
	F	21,02	3,3			
3	A	26,17	0,6	6,9	< 1	Trockenschrank (DIN EN 15934)
	B	25,36	1,4			
4	A	27,75	1,3	3,0	18	Trockenschrank
	B	28,12	1,8			
5	A	29,21	2,0	6,3	1	Trockenschrank
	B	31,11	4,3			
6	A	26,18	2,5	6,3	3	Feuchtwaaage und Trockenschrank (DIN EN 15934)
	C	25,70	1,7			
	E	21,33	2,9			
7	A	22,74	1,8	4,9	41	Trockenschrank (DIN EN 15934)

Labor-Nr.	VK	P-Gehalt Mittelwert [g/kg]	P-Gehalt CV _r [%]	Feuchte Mittelwert [%]	Feuchte CV _r [%]	Feuchte Methode
8	A	25,62	2,2	5,6	< 1	Trockenschrank (DIN EN 12280)
	B	24,14	2,8			
	C	23,97	0,5			
	D	25,05	8,3			
	E	23,45	4,5			
	F	24,10	3,3			
9	A	25,62	1,1	5,8	2	Trockenschrank
	C	24,26	1,2			
10	A	25,80	1,8	3,3	1	Trockenschrank
	B	26,20	0,4			
	C	25,73	0,4			
	D	25,67	1,2			
	E	25,97	2,3			
	F	25,57	2,3			
11	B	37,28	0,3	5,9	< 1	Trockenschrank (DIN EN 13040)
13	A	26,33	1,0	6,0		Trockenschrank (DIN EN 15934)
	C	26,97	1,3			
14	A	24,20	0,6	0,9	1	Feuchtwage

Labor-Nr.	VK	P-Gehalt Mittelwert [g/kg]	P-Gehalt CV _r [%]	Feuchte Mittelwert [%]	Feuchte CV _r [%]	Feuchte Methode
14	B	23,88	1,2			
	C	25,25	0,8			
	D	25,13	1,8			
15	A	26,23	0,6	6,5	13	Trockenschrank
	C	23,90	1,5			
16	A	23,57	0,3	7,0	< 1	k.A.
	B	22,01	0,2			
	E	24,24	0,8			
	F	22,39	3,6			
17	B	25,46	0,8	6,0	1	k.A.
19	A	27,47	1,4	7,7	2	Feuchtwaaage
	E	23,93	0,6			
20	B	29,07	0,2	5,7	< 1	Trockenschrank
21	A	26,47	0,4	7,0	1	Trockenschrank (DIN EN 15934)
	B	26,23	1,2			
	C	27,07	0,6			
	D	28,27	1,1			
22	B	25,10	0,5	5,4	1	Trockenschrank
	F	23,16	0,2			

Labor-Nr.	VK	P-Gehalt Mittelwert [g/kg]	P-Gehalt CV _r [%]	Feuchte Mittelwert [%]	Feuchte CV _r [%]	Feuchte Methode
24	B	25,71	0,3	5,4	6	Trockenschrank (DIN EN 12880)
25	B	25,16	0,5			
26	B	25,97	9,5	0,1	< 1	Trockenschrank (DIN EN ISO 12048)
27	B	25,18	1,4	1,9	2	Trockenschrank
	D	24,44	4,6			
	F	22,70	1,1			
28	A	26,13	0,2	9,3	1	Feuchtwaaage
	B	26,03	0,1			
29	A	25,97	1,2	6,2	5	Trockenschrank (DIN EN 12880)
	B	26,47	0,2			
	C	24,47	2,7			
	D	23,30	3,4			
30	A	23,53	0,9	0,9	< 1	Trockenschrank (DIN ISO 11465)
	B	25,83	1,6			
	C	25,40	1,1			
	D	26,37	1,3			
31	A	27,45	9,1	4,1	4	Trockenschrank 40 °C (DIN 19747)
	C	26,13	0,9			
32	A	27,44	1,8	6,8	< 1	Trockenschrank (DIN EN 15934)

Tabelle 56: Ringversuch Geräteparameter der Labore

Aus Abfrage der Parameter; keine Ergebnisse erhalten von den Laboren 12 und 23, ungültige Ergebnisse (falsche Normen) von den Laboren 2 und 18

Labor-Nr.	Not.	Messung	DIN/ISO-Nr.	Akk.	Aufschluss	DIN/ISO-Nr.	Akk.	Wiederholungen	Kalibrierpunkte	Kalibrierbereich Min.	Kalibrierbereich Max.	Wellenlänge
										[mg/l]	[mg/l]	
1		ICP-OES	11885		Mikrowelle	16174		5	5	30	600	213,6
1		ICP-OES	11885		Rückfluss	16174		3	5	30	600	213,6
3		ICP-OES	11885		Mikrowelle	16174		6	5	1	10	178,2
3		ICP-OES	11885		Rückfluss	16174		5	5	3	15	178,2
4		ICP-OES	11885		Mikrowelle	16174		3	5	0	2,5	213,6 214,9
4		ICP-OES	11885		Rückfluss	16174		3	5	0	10	213,6 214,9
5		ICP-OES	16170		Mikrowelle	16174		3	6	1	100	213,6
5		ICP-OES	16170		Rückfluss	16174		3	6	0	100	213,6
6	x	ICP-OES	11885	x	Mikrowelle	16174	x	4	8	0	1000	213,6
7		ICP-OES	11885	x	Mikrowelle	16174		3	5	5	50	213,6
8	x	ICP-OES	11885	x	Mikrowelle	16174	x	4	10	0,5	50	213,6 177,4
8	x	ICP-OES	11885	x	Rückfluss	16174	x	4	10	0,5	50	213,6 177,4
9		ICP-OES	11885		Mikrowelle	16174		3	4	50	500	214,9

Labor-Nr.	Not.	Messung	DIN/ISO-Nr.	Akk.	Aufschluss	DIN/ISO-Nr.	Akk.	Wiederholungen	Kalibrierpunkte	Kalibrierbereich Min.	Kalibrierbereich Max.	Wellenlänge
10	x	ICP-OES	11885	x	Mikrowelle	16174	x	3	5	10	50	213,6 177,4
10	x	ICP-OES	11885	x	Rückfluss	16174	x	3	5	10	50	213,6 177,4
11	x	ICP-OES	11885	x	Rückfluss	16174	x	3	8	2,5	300	214,9
13		ICP-OES	11885		Mikrowelle	16174		5	4	0,5	20	213,6
14		ICP-OES	16170		Mikrowelle	16174		4	7	0,05	10	213,6 214,9 177,4
14		ICP-OES	16170		Rückfluss	16174		4	7	0,05	10	213,6 214,9 177,4
15	x	ICP-OES	11885	x	Mikrowelle	16174	x	3	5	20	200	185,9
16		ICP-OES	11885		Mikrowelle	16174		3	5	0,5	50	178,3
16		ICP-OES	11885		Rückfluss	13346		3	5	0,5	50	178,3
17	x	ICP-OES	11885	x	Rückfluss	16174	x	4	4	75	300	185,9
19		ICP-OES	11885	x	Mikrowelle	16174	x	3	6	0,25	5	213,6
20		ICP-OES	16170		Rückfluss	16174		3	5	20	300	177,4
21	x	ICP-OES	16170	x	Mikrowelle	16174	x	3	2	0	326,1	213,6
21	x	ICP-OES	16170	x	Rückfluss	16174	x	3	2	0	326,1	213,6
22	x	ICP-OES	11885	x	Rückfluss	13346	x	4	6	3	98	213,6

Labor-Nr.	Not.	Messung	DIN/ISO-Nr.	Akk.	Aufschluss	DIN/ISO-Nr.	Akk.	Wiederholungen	Kalibrierpunkte	Kalibrierbereich Min.	Kalibrierbereich Max.	Wellenlänge
												178,3
24		ICP-OES	11885	x	Rückfluss	16174		3	5	10	100	178,3
25		ICP-OES	16170		Rückfluss	13346		10	4	5	100	213,6 177,5 178,3
26	x	ICP-OES	11885	x	Rückfluss	13346	x	3	2	5	50	213,6
27	x	ICP-OES	11885	x	Rückfluss	16174	x	6	10	5	50	213,6
28		ICP-OES	11885		Mikrowelle	16174		4	7	0,013	200	178,3
28		ICP-OES	11885		Rückfluss	16174		4	7	0,013	200	178,3
29	x	ICP-OES	16170	x	Mikrowelle	16174	x	3	3	0	100	213,6
29	x	ICP-OES	16170	x	Rückfluss	16174	x	3	3	0	100	213,6
30	x	ICP-OES	11885	x	Mikrowelle	16174		3	3	1	10	213,6 617
30	x	ICP-OES	11885	x	Rückfluss	13346	x	3	3	1	10	213,6 617
31	x	ICP-OES	11885	x	Mikrowelle	16174	x	3	6	0,25	200	213,6
32	x	ICP-OES	11885	x	Mikrowelle	16174		5	3	5	50	213,6 177,4
1		ICP-MS	16171		Mikrowelle	16174		5	5	0,02	1,00	
1		ICP-MS	16171		Rückfluss	16174		3	5	0,02	1,00	

Labor-Nr.	Not.	Messung	DIN/ISO-Nr.	Akk.	Aufschluss	DIN/ISO-Nr.	Akk.	Wiederholungen	Kalibrierpunkte	Kalibrierbereich Min.	Kalibrierbereich Max.	Wellenlänge
6	x	ICP-MS	17294-2	x	Mikrowelle	16174	x	4	5	0	5	
8	x	ICP-MS	17294-2	x	Mikrowelle	16174	x	4	5	2,5	25	
8	x	ICP-MS	17294-2	x	Rückfluss	16174	x	4	5	2,5	25	
9		ICP-MS	16171		Mikrowelle	54321		3	6	1	50	
10	x	ICP-MS	16171	x	Mikrowelle	16174	x	3	5	10	50	
10	x	ICP-MS	16171	x	Rückfluss	16174	x	3	5	10	50	
13		ICP-MS	17294-2		Mikrowelle	16174		5	4	0,5	10	
14		ICP-MS	16171		Mikrowelle	16174		4	7	0,005	1	
14		ICP-MS	16171		Rückfluss	16174		4	7	0,005	1	
15	x	ICP-MS	17294-2	x	Mikrowelle	16174	x	3	6	0,2	3	
21	x	ICP-MS	16171		Mikrowelle	16174	x	3	4	0	100	
21	x	ICP-MS	16171		Rückfluss	16174	x	3	4	0	100	
27	x	ICP-MS	16171		Rückfluss	16174	x	6	4	0,0125	0,10	
29	x	ICP-MS	16171	x	Mikrowelle	16174	x	3	3	0	2	
29	x	ICP-MS	16171	x	Rückfluss	16174	x	3	3	0	2	
30	x	ICP-MS	17294-2		Mikrowelle	16174		3	6	0,1	10	
30	x	ICP-MS	17294-2		Rückfluss	13346	x	3	6	0,1	10	
31	x	ICP-MS	17294-2	x	Mikrowelle	16174	x	3	3	1	10	

Labor-Nr.	Not.	Messung	DIN/ISO-Nr.	Akk.	Aufschluss	DIN/ISO-Nr.	Akk.	Wiederholungen	Kalibrierpunkte	Kalibrierbereich Min.	Kalibrierbereich Max.	Wellenlänge
1		Photometrie	6878		Mikrowelle	16174		5	10	0,08	0,80	880
1		Photometrie	6878		Rückfluss	16174		3	10	0,08	0,80	880
6	x	Photometrie	6878	x	Mikrowelle	16174	x	4	6	0,02	1,00	880
8	x	Photometrie	6878	x	Mikrowelle	16174	x	4	15	0,01	0,50	880
8	x	Photometrie	6878	x	Rückfluss	16174	x	4	15	0,01	0,50	880
10	x	Photometrie	6878	x	Mikrowelle	16174	x	3	10	0,08	0,80	880
10	x	Photometrie	6878	x	Rückfluss	16174	x	3	10	0,08	0,80	880
16		Photometrie	6878		Mikrowelle	16174		3	6	0,05	0,50	880
16		Photometrie	6878		Rückfluss	13346		3	6	0,05	0,50	880
19		Photometrie	6878	x	Mikrowelle	16174	x	3	10	0,01	2,00	880
22	x	Photometrie	6878	x	Rückfluss	13346	x	4	10	0,05	1,50	880
27	x	Photometrie	6878		Rückfluss	16174	x	6	10	0,12	12,00	880

Tabelle 57: Abweichungen in der Aufschlussdurchführung beim Ringversuch

Aus Abfrage der Parameter nach Laboren; das Labor 18 wurde in der Ringversuchsauswertung nicht berücksichtigt

Labor-Nr.	Aufschluss	Einwaage	Säuremenge	Säureverhältnis	Extraktion
5	Rückfluss	2,5 statt 3,0 g			
8	Mikrowelle			HCl:HNO ₃ 1:5 statt 3:1	120 statt 10 min.
9	Mikrowelle			HCl:HNO ₃ 1:4 statt 3:1	
10	Mikrowelle	1,0 statt 0,5 g	12 statt 8 ml KöWa		
10	Rückfluss		30 statt 28 ml KöWa		
11	Rückfluss		8 statt 28 ml KöWa		50 statt 120 min.
13	Mikrowelle		12 statt 8 ml KöWa		90 statt 10 min.
15	Mikrowelle	0,35 statt 0,5 g			60 statt 10 min.
17	Rückfluss		32 statt 28 ml KöWa		
18	Rückfluss		24 statt 28 ml KöWa		140 statt 175 °C; Aufschluss nach VDLUFA MB I A 2.4.3. statt nach vorgegebenen DIN-Normen
20	Rückfluss		30 statt 28 ml KöWa		
21	Rückfluss	1,25 statt 3,0 g	14 statt 28 ml KöWa		
25	Rückfluss		30 statt 28 ml KöWa		
26	Rückfluss				180 statt 120 min.
28	Mikrowelle		10 statt 8 ml KöWa		

Labor-Nr.	Aufschluss	Einwaage	Säuremenge	Säureverhältnis	Extraktion
29	Mikrowelle				120 statt 10 min.; 220 statt 175 °C
29	Rückfluss				300 statt 120 min.
30	Mikrowelle	1,0 statt 0,5 g	10 statt 8 ml KöWa		
30	Rückfluss	2,0 statt 3,0 g			
31	Mikrowelle		12 statt 8 ml KöWa		
32	Mikrowelle	Unterschiedlich: 0,5 g; 1,0 g und 3,0 g			

Tabelle 58: Abweichungen in der Probenmessung beim Ringversuch

Aus Abfrage der Parameter nach Laboren; die Labore 2 und 18 wurden nicht in der Ringversuchsauswertung berücksichtigt

Labor-Nr.	Messung	Kalibrierung	Verdünnung	Weitere Besonderheiten
2	ICP-MS	Standardadditionskalibrierung		Keine Messung nach DIN-Norm
5	ICP-OES		Unzureichend: Messlösung über oberster Stufe (Rückfluss +1.000 %)	
6	Photometrie	Bis 1,0 statt 0,8 mg/l: oberhalb des DIN-Arbeitsbereichs		
8	ICP-OES		Unzureichend: Messlösung über oberster Stufe (Mikrowelle +100 %, Rückfluss +200 %)	
8	ICP-MS		Unzureichend: Messlösung über oberster Stufe (Mikrowelle +300 %, Rückfluss +20 %)	

Labor-Nr.	Messung	Kalibrierung	Verdünnung	Weitere Besonderheiten
16	ICP-OES		Unzureichend: Messlösung über oberster Stufe (Rückfluss +25 %)	
16	Photometrie		Unzureichend: Messlösung über oberster Stufe (Mikrowelle +150 %, Rückfluss +400 %)	Nach DIN 6878 Abschnitt 6 behandelt: Weiterer Aufschluss der KöWa-Extrakte mit H ₂ SO ₄
18	ICP-OES			Messung nach ISO 22036 statt nach vorgegebenen Normen
19	Photometrie	Bis 2,0 statt 0,8 mg/l: oberhalb des DIN-Arbeitsbereichs		
25	ICP-OES		Unzureichend: Messlösung über oberster Stufe (Rückfluss +650 %)	
27	Photometrie	Bis 12,0 statt 0,8 mg/l: oberhalb des DIN-Arbeitsbereichs		
30	ICP-OES		Unzureichend: Messlösung über oberster Stufe (Mikrowelle und Rückfluss +400 %)	

C Recherchematerial zu Abwasser als industrielle Nährstoffquelle und Branchensteckbriefe

Berechnungen auf Basis von Daten des Schadstoffregisters PRTR (Thru.de 2020), des Statistischen Bundesamts (DeStatis 2018a) sowie aus Abfragen an Wasserbehörden der Länder. Nicht öffentlich einsehbare Rohdaten zu industriell direkt eingeleiteten Nährstofffrachten von folgenden Stellen erhalten:

- Baden-Württemberg: Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft (MUKE)Bayern: Landesamt für Umwelt, Referat Bewirtschaftung oberirdischer Gewässer
- Hamburg: Behörde für Umwelt und Energie
- Hessen: Hessisches Ministerium für Umwelt, Klimaschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (HMUKLV)
- Niedersachsen: Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN)
- Nordrhein-Westfalen: Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz (LANUV)
- Rheinland-Pfalz: Landesamt für Umwelt (LfU)
- Sachsen-Anhalt: Landesverwaltungsamt
- Schleswig-Holstein: Ministerium für Energiewende, Landwirtschaft, Umwelt, Natur und Digitalisierung des Landes Schleswig-Holstein (MELUND, Referat Schutz der Binnengewässer, Anlagenbezogener Gewässerschutz
- Thüringer Landesamt für Umwelt, Bergbau und Naturschutz, Referat Siedlungswasser (TLUBN)

Tabelle 59: Stickstoff- und Phosphorfrachten kommunaler und gewerblicher Herkunft 2016

Nach PRTR und aus Abfragen an Wasserbehörden der Länder

Bundesland Kürzel	N-Gesamtfrachten Industrie aus Abfragen	N-Frachten PRTR Industrie	N-Gesamtfrachten kommunal (DeStatis)	P-Gesamtfrachten Industrie aus Abfragen	P-Frachten PRTR Industrie	P-Gesamtfrachten kommunal (DeStatis)
BB	k. A.	137	2.321	k. A.	0	154
BE	k. A.	0	1.003	k. A.	0	34
BW	749	0	13.296	37	0	792
BY	624	368	15.474	65	19	1.940
HB	k. A.	0	512	k. A.	0	21
HE	436	545	5.971	20	16	552
HH	103	0	1.874	4	0	97
MV	3	0	806	32	0	90
NI	1.417	166	3.198	145	20	374
NW	4.601	2.318	15.520	305	100	1.035
RP	1.823	1.619	3.168	84	70	392
SH	114	0	1.328	8	5	146
SL	38	0	1.081	2	0	159
SN	184	0	3.325	13	0	335
ST	572	403	893	19	21	139
TH	38	0	883	8	0	154
DE	10.702	5.556	70.653	742	251	6.414

Tabelle 60: Nährstoffkonzentrationen im Rohabwasser der Lebensmittelindustrie

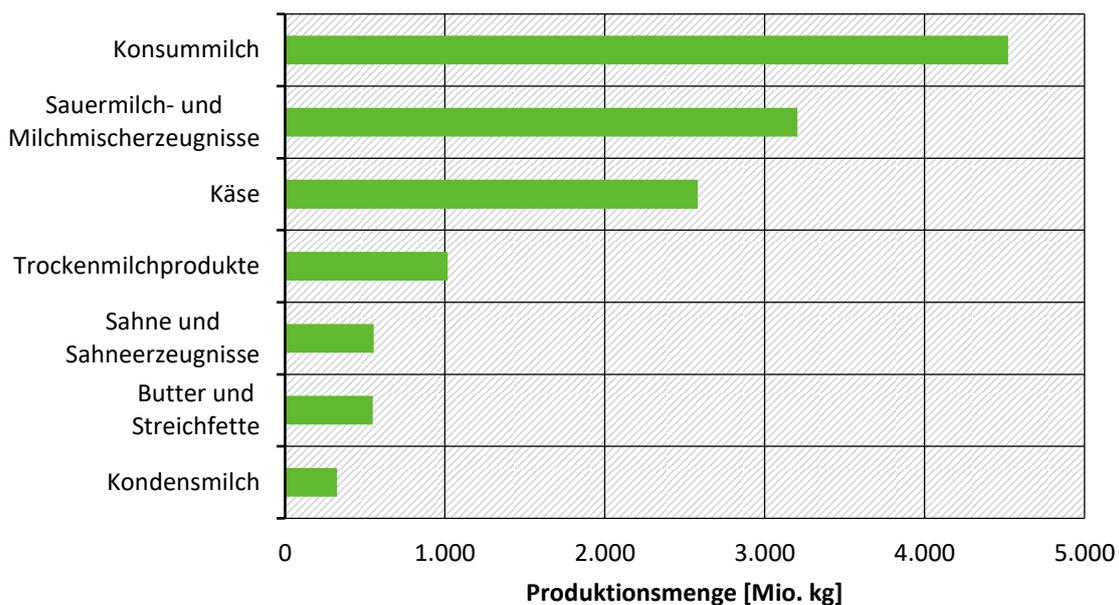
Stickstoff und Phosphor nach Sparten und Abwasserarten***, Zusammenstellung nach Rosenwinkel et al. (2015b)

Sparte	N [mg/l]	P	Jahr der Erhebung
Fruchtsaftindustrie			
Verarbeitende Betriebe	5-30	3-15	2012
Abfüllende Betriebe	1-10	1-12	2012
Verarbeitende und abfüllende Betriebe	9-25	2-14	1996
Erfrischungsgetränke	2-35	0-18	1999
Brauereien	30-100	10-30	2010
Schlachthöfe			
Rinder	450-600	45-60	2013
Schweine	400	40-50	2013
Geflügel	300-350	30	2013
Stärkeproduktion			
Kartoffelstärke Schwemm- und Waschwasser	120	60	2002
Kartoffelstärke Prozesswasser	1.000-1.500	100-200	1999, 2002
Weizenstärke	1.000	200	2012
Pektin	2.200	40	1997
Weizenstärkeproduktion	750	190	2002, 2012
Kartoffelverarbeitung			
Nasskloßteigherstellung	300-400	30-50	1996
Trockenkartoffelpüree	100-300	15-30	1996, 2005
Bratprodukte, Kartoffelchips	90-500	6-50	2005
Hefeindustrie	1.200-1.600	15-40	2003
Süßwarenindustrie			
Fruchtgummi- und Lakritzherstellung*	120-300	0,1-1,2	1997
Hart- und Weichkaramellherstellung**	10-50	0,1-2,0	1997
Zuckerindustrie			
Erde transportwasser	20-40		2000
Kondensat	10-30		2000
Molkereien	20-230	20-100	2011

C.1 Steckbrief Milchverarbeitungsindustrie

Die milchverarbeitende Industrie ist einer der größten Lebensmittelindustriestrukturen Deutschlands. Laut dem statistischen Bundesamt erwirtschaftete die Gesamtheit der milchverarbeitenden Betriebe im Jahr 2019 rund 27 Mrd. Euro. Die Anzahl der milchverarbeitenden Betriebe in Deutschland ging in den letzten Jahrzehnten stetig zurück, da kleinere Betriebe ihre Produktion einstellen und sich größere Betriebe zusammenschlossen, um auch auf dem internationalen Markt konkurrenzfähig zu bleiben. Seit 1950 ist die Anzahl der Betriebe von rund 3.400 auf 213 im Jahr 2019 zurückgegangen. Beim führenden deutschen Anbieter, dem Deutsche Milchkontor mit einem Jahresumsatz von rund 5,8 Mrd. Euro, handelt es sich beispielsweise um einen solchen Zusammenschluss aus den ehemaligen Betrieben Humana und Nordmilch (STATISTA, 2020c). Die Fusion fand im Jahr 2008 statt. Einzelne Unternehmen haben auf dem deutschen Markt teilweise große Anteile an den gesamten Produktionsmengen. Der Marktanteil von Meggles bei der Herstellung von Butterzubereitungen lag 2018 beispielsweise bei 49 %. Auf dem deutschen Markt sind zusätzlich große internationale Unternehmen wie Arla Foods oder FrieslandCampina vertreten. Insgesamt wurden im Jahr 2019 aus 31,75 Mio. Tonnen angelieferter Rohmilch laut dem Bundesamt für Landwirtschaft und Ernährung beispielsweise 4,5 Mio. Tonnen Konsummilch, 3,2 Mio. Tonnen Sauer- und Mischmilcherzeugnisse sowie 2,5 Mio. Tonnen Käse (vgl. Abbildung 95) hergestellt (DeStatis and BMEL, 2020)

Abbildung 95: Produktionsmengen der Molkereindustrie im Jahre 2019

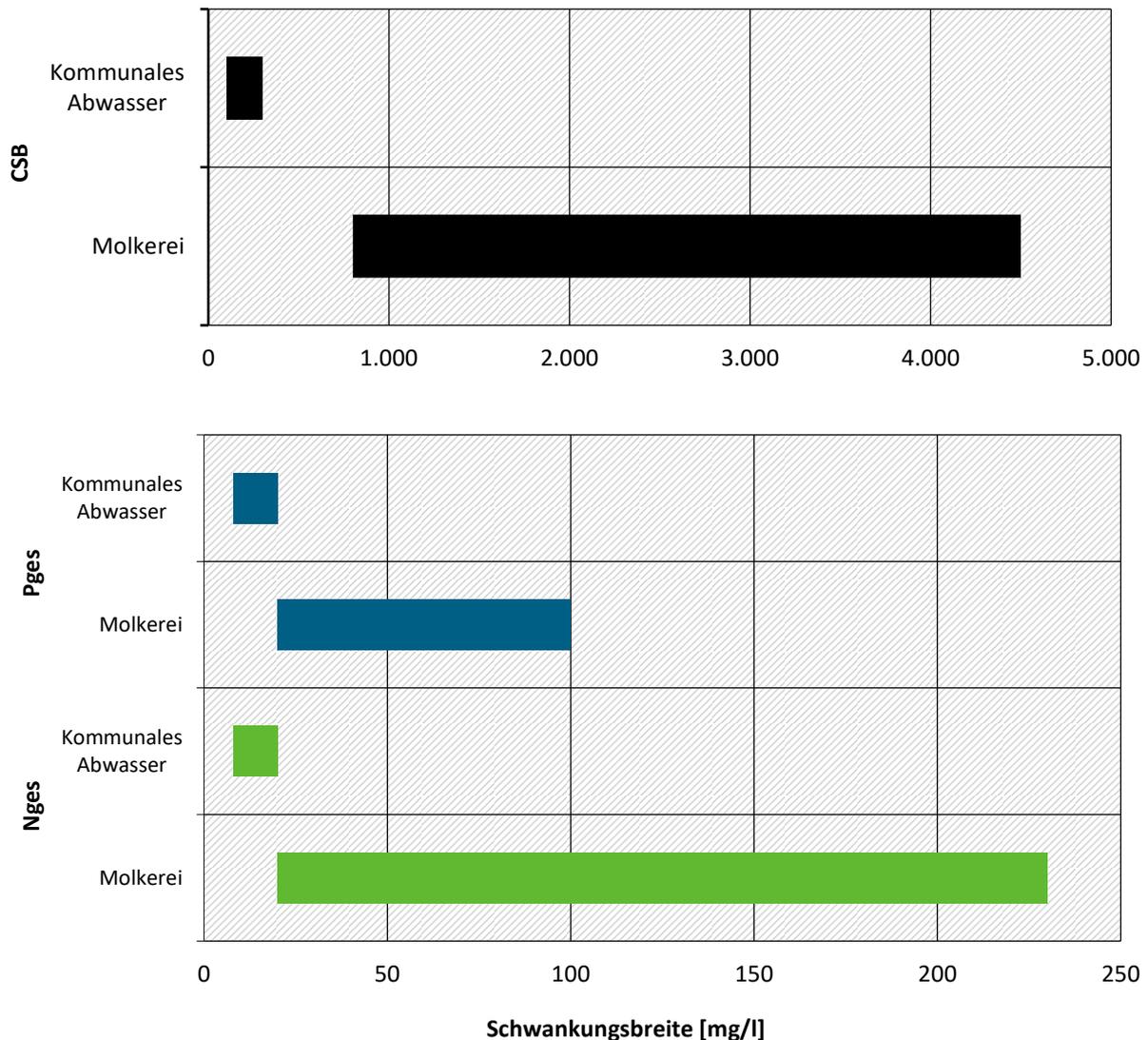


Quelle: DeStatis and BMEL (2020)

C.1.1 Abwasseranfall und -beschaffenheit

Bei der Verarbeitung von einer Tonne Rohmilch fallen durchschnittlich ca. 1-2 m³ Abwasser an (Merkblatt DWA-M 708). Das Abwasser zu Milch-Verhältnis lag nach der jährlichen Erhebung des Verbands der Deutschen Milchwirtschaft (VDM) in den Jahren 2004-2007 bei 1,48-1,55 (Schmidlein et al. 2011). Im Jahr 2019 entspräche dies bei einer angelieferten Rohmilchmenge von 32 Mio. Tonnen unter Annahme von 1,52 m³ Abwasser pro m³ Rohmilch einem geschätzten Aufkommen von 48 Mio. m³ Abwasser.

Abbildung 96: Zusammensetzung des Molkereiabwassers im Vergleich zu kommunalem Abwasser



Quelle: DWA (2011); Imhoff et al. (2018)

Dieses Abwasser wird in rund 30 % der Betriebe vor Ort behandelt und ins Gewässer eingeleitet; ansonsten werden die Abwässer in kommunalen Kläranlagen behandelt. Die Zusammensetzung des Abwassers von Milchverarbeitenden Betrieben ist in Abbildung 96 dargestellt. Das Abwasser enthält demnach Phosphor (P) in Konzentrationen von 20-100 mg/l sowie Stickstoff (N) im Bereich von 20-230 mg/l und weist nach DWA-Merkblatt 708 einen CSB von 800-4.500 mg/l auf (DWA, 2011). Die Zahlen zeigen die große Schwankungsbreite bei den entstehenden Abwässern, die insbesondere in den unterschiedlichen Produktionsverfahren begründet ist.

Die Zusammensetzung der anfallenden Klärschlämme aus der Milchwirtschaft nach Umfragen des VDM und Mischproben der landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt Nordrhein-Westfalen (LUFA) aus Bonn ist in Tabelle 61 aufgelistet. In den Jahren 1994/95 lag der Stickstoffanteil im Durchschnitt bei 5,38-7,19 % bezogen auf den TR und der Phosphatanteil (P_2O_5) bei 8,73-10,32 % bezogen auf TR. Laut einer neueren Umfrage aus dem Jahr 2005 lag der Stickstoffanteil in den untersuchten Klärschlämmen im Durchschnitt bei 10,70 % bezogen auf TR und der Phosphatanteil (P_2O_5) bei 7,93 % bezogen auf TR.

Tabelle 61: Nährstoffgehalte von Molkereischlämmen

Laut Umfragen und Mischproben aus den Jahren 1994/1995 und 2005

Parameter	Stickstoff	Ammonium-Stickstoff	Phosphat	Trockenmasse	Organische Substanz
	N [% TR]	NH ₄ -N [% TR]	P ₂ O ₅ [% TR]	[%]	[% TR]
Mischproben LUFA 1994/5	7,19	2,41	10,32	3,87	63,07
Ø VDM-Umfrage 1994/5	5,38	1,57	8,73	5,55	56,61
Ø VDM-Umfrage 2005	10,70	1,13	7,93	9,61	68,59

Quelle: Coldeway and Hannemann (2008)

C.1.2 Gesetzliche Vorgaben

Die bei der Direkteinleitung geltenden Grenzwerte der AbwV 1997 für gereinigtes Molkereiabwasser sind in Tabelle 62 aufgelistet. Bei der Behandlung von prozessspezifischen Abwässern entstehender Schlamm ist nach § 2 Nummer 1 der BioAbfV 1998 als Bioabfall definiert.

Tabelle 62: Anforderungen an die Direkteinleitung gemäß AbwV Anhang 3, Milchverarbeitung

Qualifizierte Stichprobe oder 2-h-Mischprobe

Parameter	Konzentration [mg/l]
BSB ₅	25
CSB	110
Ammoniumstickstoff (NH ₄ -N)	10
Stickstoff gesamt (N _{ges})	18
Phosphor gesamt (P _{ges})	2

Quelle: AbwV 1997 Anhang 3

Im Anhang 1 der BioAbfV 1998 wird konkretisiert, dass rein produktionspezifische Schlämme, also Inhalte von Fettabscheidern und Flotatschlamm aus der milchverarbeitenden Industrie darunterfallen, solange keine prozessunspezifischen Abwässer beigemischt worden sind. Diese Abfälle bedürfen keiner zusätzlichen behördlichen Zustimmung zur Verwertung nach § 9a der BioAbfV 1998 und können somit bodenbezogen verwertet werden. Alternativ ist eine thermische Entsorgung möglich. Die AbfKlärV 2017 gilt nur, wenn in der Abwasserbehandlung sanitäre Abwässer beigemischt werden oder der Schlamm mit kommunalem Klärschlamm vermischt wird.

C.1.3 Nährstoffpotenzial des Abwassers aus milchverarbeitenden Betrieben

Aufgrund der hohen Nährstoffkonzentrationen im Abwasser aus der Milchverarbeitung erscheint das Abwasser für eine Rückgewinnung grundsätzlich gut geeignet. Tabelle 63 und Tabelle 64 zeigen die Nährstoffmengen, die sich aus den verfügbaren Daten zur Abwassergesamtmenge und den typischen Nährstoffkonzentrationen berechnen lassen. Die Umrechnungen in EW zeigen das Potenzial im Verhältnis zu den entstehenden Nährstoffmengen im kommunalen Bereich. Bei der Datengrundlage handelt es sich um Minima und Maxima der aus der Literatur entnommenen Nährstoffkonzentrationen im Abwasser, weshalb die resultierenden Angaben einen großen Schwankungsbereich aufweisen. Für die Abwassermenge der Branche wird der in diesem Steckbrief (s.o.) berechnete Wert herangezogen.

Tabelle 63: Phosphorpotenzial im Abwasser der milchverarbeitenden Industrie 2019

Abwasseranfall 2019 [1.000 m ³]: 48.260	
Konzentration im Abwasser [mg/l]	20-100
Gesamtmenge Phosphor [1.000 kg]	965-4.826
Einwohnerwerte (umgerechnet)	1.469.100-7.345.500

Für einen genaueren Überblick ist eine gezielte Datenerhebung mehrerer Produktionsstandorte und/oder behandelnden Kläranlagen zu empfehlen. Wie bereits in Abbildung 96 dargestellt, ist besonders die Phosphorkonzentration im Vergleich zu kommunalem Abwasser hoch, während die Stickstoffkonzentration je nach Produktionsverfahren ein dem kommunalen Abwasser ähnliches Niveau aufweist. Eine gesonderte Betrachtung bietet sich daher vor allem für Phosphor an.

Tabelle 64: Stickstoffpotenzial im Abwasser der milchverarbeitenden Industrie 2019

Abwasseranfall 2019 [m ³]: 48.260.000	
Konzentration im Abwasser [mg/l]	20-230
Gesamtmenge Stickstoff [kg]	965.200*-11.099.800
Einwohnerwerte (umgerechnet)	240.400-2.764.600

*Durch die PRTR-Daten kann der rechnerisch ermittelte Minimalwert auf 1.406.700 kg Stickstoff pro Jahr nach oben korrigiert werden.

Die bodenbezogene Verwertung des Schlamms ist aktuell nach BioAbfV 1998 und DüMV 2012 in der Regel zulässig und gängige Praxis (Coldewey and Hannemann, 2008).

Eine Rückgewinnung insbesondere des Phosphors aus dem Abwasser oder Schlamm, statt der bodenbezogenen Verwertung ist aus Sicht der Kreislaufwirtschaft zu bevorzugen. Ein wichtiger Grund ist, dass zum Erreichen der Einleitwerte gemäß Anhang 3 der AbwV 1997 (Tabelle 62) der Einsatz von Eisen- und Aluminiumsalzen zur Fällung des Phosphors üblich ist (Santonja et al., 2019). Aufgrund der schlechten Pflanzenverfügbarkeit der entstehenden Phosphatverbindungen ist die Ausbringung des im Schlamm durch Metallsalze gebundenen Hauptnährstoffs Phosphor als nicht gleichwertig mit anderen Phosphordüngern zu bezeichnen (Krogstad et al., 2005; Römer, 2006). Die im Jahr 2020 erneut verschärfte DüV 2017 führt dazu, dass die Ausbringung von Düngemitteln in der Landwirtschaft sehr akkurat am tatsächlichen Nährstoffbe-

darf der Pflanze erfolgen muss, was Düngemittel mit schwankenden Nährstoffgehalten und eingeschränkter Verfügbarkeit deutlich abwertet. Dies führt dazu, dass der Schlamm aus der Abwasserbehandlung in der Milchindustrie weiter an Wert verliert und nur unter Zahlung zunehmender Entschädigungen ausgebracht wird. Eine gezielte Nährstoffrückgewinnung aus dem Abwasser bzw. aus dem Schlamm ist in milchverarbeitenden Betrieben daher zunehmend im Blickfeld und wird bereits in einigen Fällen praktiziert, wie während des extraWERT-Industrieworkshops berichtet wurde. Dass eine Phosphorrückgewinnung sinnvoll implementiert werden kann, zeigen die bereits umgesetzten Beispiele in Altentreptow und in Hünfeld (Harz and Hillbrecht, 2017; Ristow et al., 2009).

Das Beispiel Hünfeld zeigt auch, welche Dimensionen eine einzelne Produktionsanlage hinsichtlich der Phosphorfrachten annehmen kann. In dieser Anlage liegt die Phosphorfracht im Abwasser bei ca. 900 kg pro Tag, was einem Äquivalent ($1,8 \text{ g P}/(\text{EW} \cdot \text{d})$) von 500.000 EW entspricht.

Im Jahr 2018 waren 14 Milchbetriebe in Deutschland aufgrund ihrer Stickstofffrachten im Abwasser $\geq 50.000 \text{ kg/Jahr}$ und 37 Milchbetriebe aufgrund ihrer Phosphorfrachten $\geq 5.000 \text{ kg/Jahr}$ im Abwasser im PRTR gemeldet. In Abbildung 74 (S. 148, Haupttext) sind die durch die Betriebe der milchverarbeitenden Industrie eingeleiteten Gesamtfrachten und die berechneten EW für die jeweiligen Bundesländer dargestellt. Falls Betriebe diese Grenzwerte unterschreiten, werden sie nicht im Register erfasst. Die Grenzwerte können zum Beispiel entweder von kleinen Betrieben mit geringen Produktions- und Abwassermengen, oder von großen Betrieben mit eigener Abwasservorbehandlung unterschritten werden.

Die im PRTR gemeldete eingeleitete Stickstofffracht summiert sich auf ca. 1,4 Mio. kg Stickstoff, was einem EW von ca. 350.000 EW entspricht. Die durch Milchbetriebe indirekt eingeleitete Gesamtfracht für Phosphor beläuft sich auf ca. 805.000 kg. Diese Menge entspricht einem EW von ca. 1.125.000 EW. Der größte im PRTR registrierte Betrieb der Branche leitete 2018 ca. 167.000 kg Phosphor indirekt in eine kommunale Kläranlage ein, was 250.000 EW entspricht und ist somit deutlich kleiner als die zuvor erwähnte Produktionsanlage in Hünfeld, welche beispielsweise nicht im PRTR registriert ist.

Mit 37 erfassten Betrieben ist nur ein kleiner Teil der insgesamt 213 gemeldeten milchverarbeitenden Betriebe in Deutschland (Stand 2019) in dem PRTR-Register gelistet. Die aufgeführten Betriebe leiten insgesamt eine Fracht von ca. 805.000 kg P/a bzw. 1,4 Mio. kg N/a ein, wodurch sich die zuvor berechnete minimale theoretische Gesamtfracht des Stickstoffs (vgl. Tabelle 64) nach oben korrigieren lässt.

Neben der bodenbezogenen Verwertung ist auch die thermische Entsorgung der Schlämme inzwischen gängige Praxis. Eine Verbrennung gemeinsam mit Klärschlamm ist ebenfalls möglich, wird allerdings mit Inkrafttreten der Phosphorrückgewinnungspflicht möglicherweise teurer. Vorteilhaft bei der Verbrennung gemeinsam mit Klärschlamm wäre, dass ab 2029 das Phosphorpotenzial des Schlammes genutzt würde. Andere wertgebende Nährstoffe gehen bei diesem Verwertungsweg verloren, insbesondere Stickstoff.

C.1.4 Auswirkungen der AbfKlärV auf die milchverarbeitende Industrie

Die Schlämme aus der betrieblichen Abwasserbehandlung fallen unter die BioAbfV 1998, also nicht unter die AbfKlärV 2017, und es liegt keine Verpflichtung zur Phosphorrückgewinnung ab 2029 vor. Dennoch gibt es bereits heute Betriebe, die eine Phosphorrückgewinnung umsetzen. Eine Verpflichtung hierzu ist jedoch maßgeblich, sofern sanitäres Abwasser den Produktionsabwässern beigemischt wird.

Betriebe, die Sanitärabwässer und Produktionsabwässer trennen, dürfen ihre anfallenden Schlämme aus der Produktionsabwasserbehandlung weiterhin bodenbezogen verwerten oder ggf. ohne anschließende Phosphorrückgewinnung thermisch verwerten.

Es gibt einige Großbetriebe in Deutschland, die keine Trennung der genannten Abwasserteilströme vornehmen. Diese Betriebe stehen spätestens 2029 vor der Frage, ob eine Trennung der Abwässer nachträglich umgesetzt wird bzw. werden kann oder ob in Zukunft der Klärschlamm der gemeinsamen Behandlung von sanitärem und betrieblichen Abwasser nach den Regeln der AbfKlärV 2017 verwertet wird.

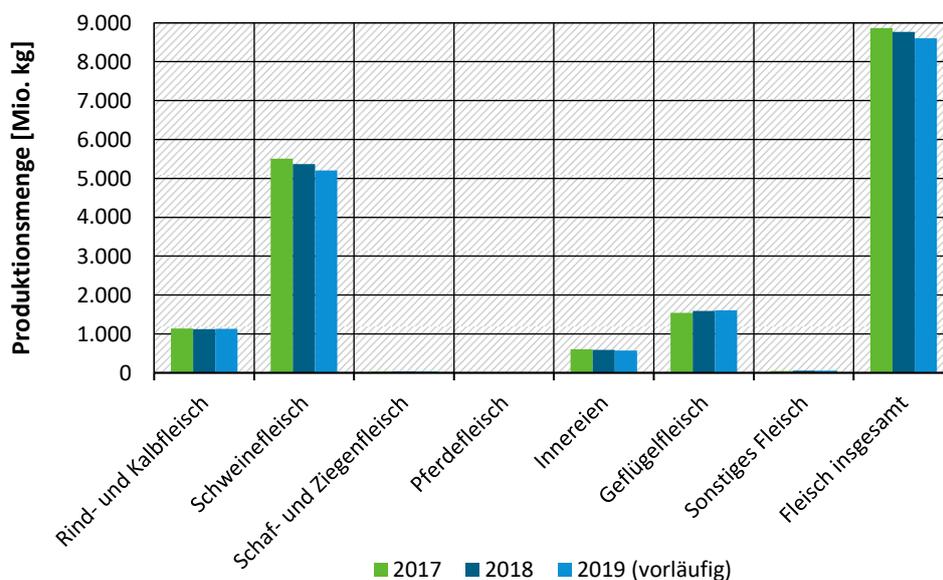
Auch bei der Indirekteinleitung durch größere Betriebe kann es ab 2029 zu Änderungen kommen. Die indirekte Einleitung von Abwasser aus der Milchindustrie kann die Gesamtposphorbilanz von kommunalen Kläranlagen erheblich beeinflussen. In einem Beispiel aus Nowak (2020) wird fast 50% des Phosphorzulaufs einer Kläranlage aus einem milchverarbeitenden Betrieb eingeleitet. Eine solche Konstellation wird ab 2029 zu der Frage führen, ob solche Betriebe an den Mehrkosten zur Phosphorrückgewinnung beteiligt werden.

Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass es bei den Verwertungswegen zu strukturellen Änderungen kommen wird. Eine gemeinsame Vergärung mit kommunalem Schlamm wird aufgrund der neuen Regelungen für kommunalen Klärschlamm ab 2029 möglicherweise wirtschaftlich uninteressant. Weiterhin werden die Anzahl der Standorte und Kapazitäten für Klärschlammverbrennungsanlagen zunehmen, wodurch sich auch für den Schlamm aus der Milchindustrie neue Verwertungswege in der Verbrennung öffnen können. Dieser Verwertungsweg wird allerdings ebenfalls mit erhöhten Aufwendungen verbunden sein, wenn eine nachgelagerte Phosphorrückgewinnung notwendig ist. Aus Sicht des Ressourcenschutzes wäre eine solche Umsetzung zu begrüßen.

C.2 Steckbrief Schlacht- und Fleischverarbeitungsindustrie

C.2.1 Branchenüberblick

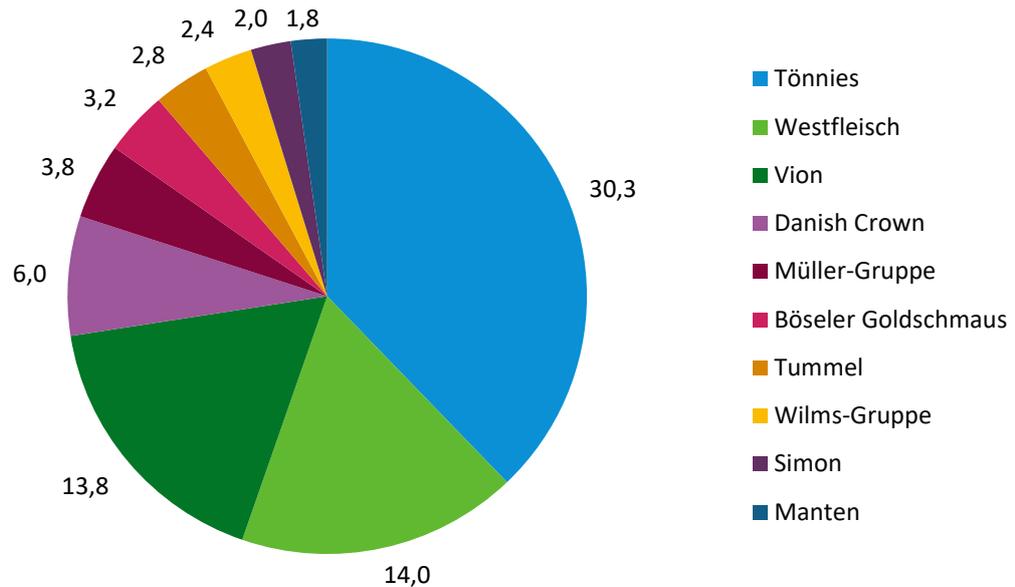
Abbildung 97: Nettofleischerzeugung in Deutschland in den Jahren 2017-2019



Quelle: DeStatis (2020b)

In Deutschland lag die Fleischerzeugung im Jahr 2018 inklusive Innereien, Schlacht- und Neben-erzeugnissen bei 8,7 Mio. Tonnen. Nach Angabe des Bundesverbands der deutschen Fleischwa-renindustrie e. V. gab es 2018 in Deutschland 402 fleischverarbeitende Betriebe (BVDF, 2018). Dazu zählen sowohl Klein- als auch Großbetriebe. Die Gesamtschlachtmenge (vgl. Abbildung 97) hat sich in den vergangenen 10 Jahren um ca. 6 % erhöht, wobei sie in den letzten Jahren leicht rückläufig war (Agethen, 2019). Insgesamt geht der Trend in der Branche weiter zu wenigen Großbetrieben, so dass inzwischen beispielsweise die 3 Unternehmen Tönnies, Westfleisch und Vion etwa 58 % aller Schweine in Großschlachthöfen schlachten (vgl. Abbildung 98).

Abbildung 98: Marktanteile der Schweineschlachtbetriebe im Jahr 2019



Quelle: Sieler (2020)

C.2.2 Abwasseranfall und -zusammensetzung

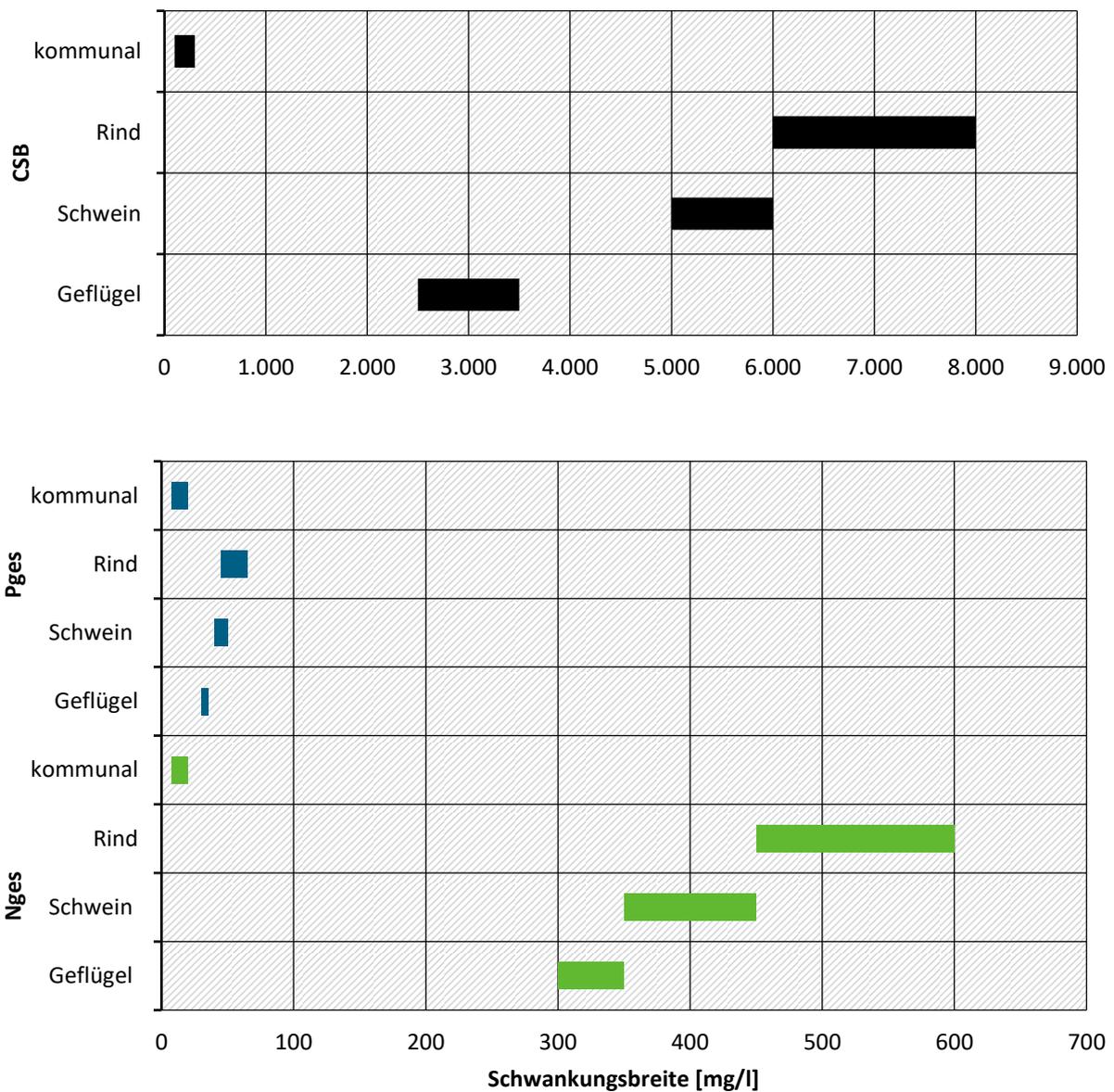
Die in Schlacht- und Fleischverarbeitungsbetrieben angewandten Prozesse unterscheiden sich stark voneinander, da sich verschiedene Schlachtbetriebe auf bestimmte Tierarten spezialisiert haben. Sie können in die folgenden 4 Gruppen eingeteilt werden (Beier, 2020):

- Großschlachtbetriebe
- Geflügelschlachtereien
- Fleischzerlegebetriebe
- Fleischverarbeitende Industrie

Zerlegebetriebe haben nur geringe Abwasserbelastungen, Schlachtbetriebe im Vergleich die höchsten. Das Abwasser aus Betrieben der Fleischverarbeitung zeichnet sich aufgrund der zusätzlichen Verarbeitung, wie z.B. dem Marinieren, durch höhere Chlorid-, Sulfat-, Nitrit- und ggf. auch Fettkonzentrationen aus Abeling and Hartwig (2015). In Abbildung 99 sind die Phosphor- und Stickstoffkonzentrationen sowie der CSB im Abwasser von Schlachtbetrieben dargestellt. Die im Abwasser enthaltenen Stoffe sind abhängig von der Menge der verarbeiteten Tiere, der Tierart und dem Rückhalt der Abfälle und Konzentrate durch produktionsintegrierte Maßnahmen (Rosenwinkel and Schrewe, 2000).

Abbildung 99: Abwasserzusammensetzung verschiedener Schlachtbetriebe

Im Vergleich zu kommunalem Abwasser



Quelle: DWA (2017); Imhoff et al. (2018)

Das Abwasser entstammt im Wesentlichen der Anlagenreinigung. Es enthält neben tierischen Restprodukten auch Desinfektions- und Reinigungsmittel, wodurch es zu einer Emulsion der Fette und zur Bildung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene durch chlorhaltige Desinfektionsmittel kommen kann (DWA, 2017). Bei der Behandlung und Verarbeitung von Schlachtkörpern entstehen durch den Abbau von Feststoffen hohe Konzentrationen an BSB, CSB und Abfiltrierbaren Stoffen. Die Stickstoff- und Phosphorverunreinigungen entstammen beispielsweise dem Abbau von Proteinen. Insbesondere Blut ist ein nährstoffreicher Stoffstrom, wird allerdings als Wertstoff größtenteils aufgefangen und aufbereitet, wodurch nur eine nicht zu vermeidende Restmenge ins Abwasser gelangt (Abeling and Hartwig, 2015).

Übliche Verfahren der Abwasserbehandlung sind Siebung, Sandfang und Flotation als Vorbehandlung sowie anschließende Misch- und Ausgleichsbecken und aerobe biologische Verfahren (Abeling and Hartwig, 2015). Das Siebgut, wie z.B. Sägespäne, Stroh oder Sand kann zum Teil kompostiert werden. Fleischreste, Borsten, Federn und Innereien müssen hingegen in einer Tierkörperbeseitigungsanlage entsorgt werden. Das Sand- und Schlammfanggut kann in die thermische Verwertung gegeben werden.

Einen entscheidenden Einfluss auf die Nährstoffentnahme bei der Behandlung von Abwasser aus Schlachtbetrieben haben die Flotation und entsprechend die entstehenden Flotatschlämme. Diese Flotatschlämme können aus freien und emulgierten Fetten, absetzbaren und abfiltrierbaren Stoffen und Eiweißen bestehen und werden in den Faulbehältern der Kläranlagen oder in externen Biogasanlagen verwertet. Sollte Überschussschlamm in einer aeroben Abwasserbehandlungsanlage anfallen, kann auch dieser einer Schlammfaulungsanlage zugeführt werden (DWA, 2017).

Tabelle 65 zeigt, wie groß der Einfluss der Flotation auf die Nährstoffkonzentrationen im Abwasser ist. Die Eliminationsleistung von etwa 90 % des Phosphors und 75 % des Stickstoffs, lässt sich allerdings nur unter Zugabe von Chemikalien erreichen, u.a. kationischen Primärflockungsmitteln, bei welchen es sich häufig um Eisen- oder Aluminiumsalze handelt.

Tabelle 65: Zu- und Ablaufkonzentrationen von Flotationsanlagen aus der Schlachtung

Parameter	Tier	Rohabwasser	Ablauf Flotation
Stickstoff gesamt N_{ges} [mg/l]	Rinder und Kälber	450-600	100-120
	Schweine	400	80-120
	Geflügel	300-350	80-100
Phosphor gesamt P_{ges} [mg/l]	Rinder und Kälber	45-65	≤ 10
	Schweine	40-50	≤ 7,5
	Geflügel	30	≤ 5

Quelle: DWA (2017)

Ohne Zugabe von Chemikalien liegen die Reduktionsraten bei 30-35 % für Phosphor und bei bis zu 25 % für Stickstoff (DWA, 2017). In Großschlächtereien kommen in den Flotationsanlagen in der Regel Eisensalze zum Einsatz. Aluminiumsalze können ebenfalls eingesetzt werden, sind aber nach Teilnehmer*innen des extraWERT-Workshops (vgl. Kapitel 8.3.2) die Ausnahme.

Tabelle 66: Abwasseranfall in Schlachtbetrieben

	Spezifischer Abwasseranfall	Schlachtungen 2019	Berechnete Abwassermenge
Rind	950 l/Rind	3,39 Mio.	3,22 Mio. m ³ /a
Schwein	200 l/Schwein	55,13 Mio.	11,03 Mio. m ³ /a
Geflügel	5 l/kg Schlachtgewicht	1,58 Mio. t	7,9 Mio. m ³ /a

Quellen: DeStatis and BMEL (2020); DWA (2017)

Aus Tabelle 66 lassen sich die produzierten Abwassermengen bei der Schlachtung verschiedener Tierarten entnehmen. Weitere Abwässer in Schlacht- und Fleischverarbeitungsbetrieben fallen bei der Fahrzeugwäsche der Viehwagen und Fleischtransporter, der Behälterreinigung, der Kühlung und der Reinigung der Räucherkammern an (DWA, 2017).

C.2.3 Gesetzliche Vorgaben

Das Abwasser kann vollständig in einer betriebseigenen Kläranlage behandelt oder nach einer Vorbehandlung in eine kommunale Kläranlage eingeleitet werden (Beier, 2020). Betriebe mit betriebseigenen Kläranlagen müssen die in Tabelle 67 dargestellten Anforderungen aus Anhang 10 der AbwV 1997 einhalten. In vielen Fällen handelt es sich bei den Betrieben allerdings um Indirekteinleiter, wobei in der Regel eine Vorbehandlung verpflichtend ist, um Grob- und Schwimmstoffe sowie Lipide vor der Einleitung in das öffentliche Kanalnetz weitgehend zu entfernen. Für weitere Teilströme aus produktionsunspezifischen Prozessen können auch die Anforderungen aus Anhang 31 und Anhang 49 der AbwV gelten.

Tabelle 67: Anforderungen an die Direkteinleitung gemäß AbwV Anhang 10, Fleischwirtschaft

Qualifizierte Stichprobe oder 2-h-Mischprobe

Parameter	Konzentration [mg/l]
BSB ₅	25
CSB	110
Ammoniumstickstoff (NH ₄ -N)	10
Stickstoff gesamt (N _{ges})	18
Phosphor gesamt (P _{ges})	2

Quelle: AbwV Anhang 10

Für den Schlamm aus der Abwasserbehandlung von Schlacht- und Fleischverarbeitungsbetrieben gilt zunächst der Abfallschlüssel 02 02 04, sofern keine Vermischung mit sanitären Abwässern erfolgt ist. Somit handelt es sich um Bioabfälle, deren Verwertung einer Zustimmung nach § 9a der BioAbfV 1998 und einer anaeroben Behandlung bedarf.

Des Weiteren ist die DüMV zu berücksichtigen, in der neben allgemeinen Grenzwerten für Düngemittel, spezifische Anforderungen (z.B. Mindestnährstoffgehalte) an organische und organisch-mineralische Düngemittel gestellt werden.

C.2.4 Nährstoffpotenzial des Abwassers aus Schlachtbetrieben

Zur Betrachtung des Nährstoffpotenzials aus betrieblichen Abwässern ist immer zu berücksichtigen, welche Form der Abwasserbehandlung stattfindet und ob eine Direkt- oder Indirekteinleitung vorliegt. Da bei der Behandlung von Abwasser aus Schlachtbetrieben die Flotation als Vorbehandlung der Stand der Technik ist, verbleibt das wesentliche Nährstoffpotenzial im Flotatschlamm. Dies gilt sowohl für direkt als auch indirekt einleitende Betriebe, da in beiden Fällen eine Flotation zum Einsatz kommen kann. Bei großen Schlachtbetrieben werden die Nährstoffe aus dem Abwasser in eigenen betrieblichen Behandlungsanlagen in den Flotatschlamm und die nicht flotierten in den Überschussschlamm gebracht. In einigen Fällen bestehen auch Kooperationen mit kommunalen Kläranlagen.

Tabelle 68: Parameter zur Berechnung der Nährstoffpotenziale aus Schlachtbetrieben

	Geschlachtete Tiere bzw. *Schlachtgewicht in kg	Abwasseranfall [l/Tier] bzw. *[l/kg Schlacht-gewicht]	Phosphor-konzentration im Abwasser [mg/l]	Stickstoff-konzentration im Abwasser [mg/l]
Rinder	3.386.285	950	45-65	450-600
Schweine	55.130.976	200	40-50	350-450
Geflügel	*1.583.760.626	*5	30-35	300-350

Quellen: DWA (2017) DeStatis (2020a; 2020b)

In diesen Fällen wird das Abwasser aus den Schlachtbetrieben z.B. über Druckleitungen direkt zur kommunalen Kläranlage befördert und vor Ort die Flotationsanlage betrieben bzw. es findet die weitere Abwasserbehandlung statt. Als Beispiel kann hier einer der Westfleisch Schlachthöfe in Coesfeld genannt werden. Dort werden jährlich 225.000 kg Stickstoff und 28.300 kg Phosphor der örtlichen Kläranlage ohne Vorbehandlung zugeführt, was einem umgerechneten EW von 56.000 EW (bei 11 g N/(EW · d)) bzw. 43.000 EW (bei 1,8 g P/(EW · d)) entspricht (Hackling, 2020; Thru.de, 2020). Das Abwasser des Tönnies-Schlachthofs in Rheda-Wiedenbrück, welches im Jahr 693.500 kg Stickstoff und 73.000 kg Phosphor beinhaltet, wird ebenfalls in der örtlichen Kläranlage behandelt (Abeling and Hartwig, 2015).. Dies entspricht Äquivalenten von 172.700 EW (bei 11 g N/(EW · d)) und 111.000 EW (bei 1,8 g P/(EW · d)).

Tabelle 69: Berechnete Gesamtphosphorfrachten im Abwasser aus Schlachtbetrieben

In Kilogramm Phosphor pro Jahr

	Min	Max
Rinder	144.764	209.103
Schweine	441.048	551.310
Geflügel	237.564	277.158
Gesamt	823.375	1.037.571
EW	1.253.235	1.579.256

Im Jahr 2018 waren in Deutschland 6 fleischverarbeitende Betriebe aufgrund ihrer Stickstofffrachten (≥ 50.000 kg/a) und 9 fleischverarbeitende Betriebe aufgrund ihrer Phosphorfrachten (≥ 5.000 kg/a) im Abwasser im PRTR gemeldet. In Abbildung 75 (S. 149, Haupttext) sind die gemeldeten Frachten der Fleischverarbeitungs-industrie und die als Äquivalenzwerte berechneten EW je Bundesland dargestellt. Falls Betriebe diese Grenzwerte unterschreiten, werden sie nicht im Register erfasst. Die Grenzwerte können zum Beispiel entweder von kleinen Betrieben mit geringen Produktions- und Abwassermengen, oder von großen Betrieben mit eigener Abwasser-vorbehandlung unterschritten werden.

Die abgeleitete Stickstofffracht beträgt 624.000 kg Stickstoff, was einem EW von ca. 155.000 EW entspricht. Die durch fleischverarbeitende Betriebe indirekt eingeleitete Gesamtfracht für Phosphor von 99.000 kg entspricht 151.000 EW. Vereinzelt Betriebe stechen aus dem Datensatz heraus. Im betrachteten Jahr leitete ein Einzelbetrieb beispielsweise 225.000 kg Stickstoff (\approx 56.000 EW) in eine kommunale Kläranlage ein, was ca. 36 % der im PRTR erfassten Gesamtfracht an Stickstoff entspricht.

In Anbetracht der insgesamt 402 gemeldeten fleischverarbeitenden Betriebe in Deutschland (Stand 2018) ist ersichtlich, dass mit 9 bzw. 6 erfassten Betrieben nur jeweils ein kleiner Teil der Betriebe dieser Branche im PRTR registriert ist. Insgesamt machten die 9 gelisteten Betriebe, also ca. 2,5 % der Gesamtbetriebe, eine gemeldete Phosphorfracht von ca. 99.000 kg P/a aus. Die im PRTR gemeldeten 6 Betriebe, also ca. 1,5 % der Gesamtbetriebe, stießen eine Stickstofffracht von 624.000 kg N/a aus.

Die beiden Beispiele und die PRTR-Auswertung zeigen, dass mit dem Abwasser des Industriezweigs, insbesondere aus großen Schlachtereien relevante Stickstoff- und Phosphormengen punktuell anfallen. Das mit den für Deutschland verfügbaren Daten berechnete Gesamtpotenzial kann in Tabelle 68 bis **Fehler! Ungültiger Eigenverweis auf Textmarke.** eingesehen werden. Für Stickstoff liegt es mit den getroffenen Annahmen bei bis zu 9,66 Mio. kg Stickstoff pro Jahr (2,4 Mio. Einwohneräquivalente), das Potenzial für Phosphor liegt bei bis zu 1,04 Mio. kg Phosphor pro Jahr (1,6 Mio. Einwohneräquivalente).

Tabelle 70: Berechnete Gesamtstickstofffrachten im Abwasser aus Schlachtbetrieben

In Kilogramm Stickstoff pro Jahr

	Min	Max
Rinder	1.447.637	1.930.182
Schweine	3.859.168,	4.961.788
Geflügel	2.375.641	2.771.581
Gesamt	7.682.446	9.663.551
EW	1.913.436	2.406.862

Da ein Großteil der Nährstoffe im Flotatschlamm vorliegt, ist dieser Stoffstrom für eine Potenzialbetrachtung am relevantesten. Bei der Flotation kommen zur Verbesserung der Abscheideleistung häufig Eisen- und Aluminiumsalze zum Einsatz, was die Düngewirkung des dadurch gebundenen Phosphors erheblich verschlechtern kann (Krogstad et al., 2005; Römer, 2006). Dieser Stoffstrom kann einen Ansatzpunkt zur Optimierung der Ressourceneffizienz darstellen, da sowohl die Rückführung in die Landwirtschaft im Sinne der bodenbezogenen Verwertung als auch die thermische Verwertung (ohne nachgeschaltete Nährstoffrückgewinnung) keine vollwertige Nutzung darstellen. Eine spezifische Betrachtung der Düngewirkung von Flotatschlamm aus der Fleischindustrie liegt nicht vor und sollte vor einer weiteren Betrachtung geprüft werden.

C.2.5 Auswirkungen der AbfKlärV auf die Fleischverarbeitungsindustrie

Der Schlamm aus Abwasser der fleischverarbeitenden Industrie fällt zunächst nicht unter die AbfKlärV 2017, sondern unter die BioAbfV 1998. Dies gilt allerdings nur so lange, wie keine Vermischung mit sanitären Abwässern vorliegt. In Zukunft werden daher die bei der Abwasserbehandlung in der Fleischindustrie entstehenden Schlämme konsequent von kommunalen Klärschlämmen getrennt werden müssen, wenn man eine Verpflichtung zur Phosphorrückgewinnung nach AbfKlärV vermeiden möchte. Dies ist insbesondere relevant, da Beispiele bekannt sind (siehe oben), bei denen große Schlachtereibetriebe die Abwasserbehandlung und insbesondere die Schlammbehandlung in enger Verzahnung mit den örtlichen kommunalen Kläranlagen durchführen.

Für direkt einleitende Betriebe ohne eine Mischung mit betrieblichen sanitären Abwässern gibt es entsprechend keinerlei Änderungen zur bisherigen rechtlichen Situation. Gleiches gilt auch für indirekt einleitende Betriebe. Hier kann es allerdings langfristig dazu kommen, dass kommunale Betriebe zusätzliche Aufwendungen für die Verpflichtungen ab 2029 an Einleiter mit erheblichen Auswirkungen auf die Klärschlammzusammensetzung beteiligen. Da alle kommunalen Kläranlagen mit mehr als 20 g P/kg Trockenmasse eine Phosphorrückgewinnung durchführen müssen, besteht für Betriebe im Einzugsgebiet kleinerer Kläranlagen ggf. die Situation, den Phosphorgehalt entscheidend zu beeinflussen. Entsprechende Betriebe sollten frühzeitig für diese Situation sensibilisiert werden.

C.3 Steckbrief Brauereiindustrie

C.3.1 Branchenüberblick

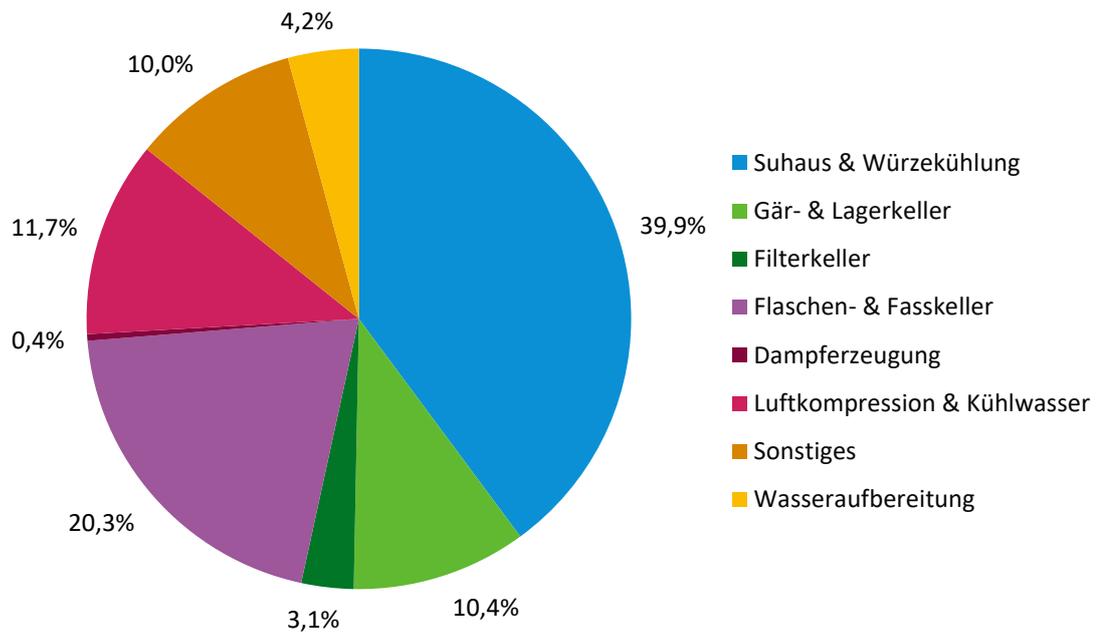
Nach dem Deutschen Brauer-Bund DBB (2020) steht Deutschland weltweit auf Platz 5 der größten Braunationen. Auf europäischer Ebene ist Deutschland die mit großem Abstand größte Braunation und gleichzeitig auch die größte Konsumnation (Photiades, 2017).

Die größten Produzenten in Deutschland sind die Radeberger Gruppe und der amerikanische Konzern Anheuser-Busch InBev (STATISTA, 2020a). Darüber hinaus liegen die Brauereien Krombacher, Oettinger und Bitburger beim Inlandsabsatz in Deutschland vorne (2020). Laut dem deutschen Brauer Bund e. V. wächst die Zahl der Brauereien in Deutschland stetig. Zum Stand Februar 2020 wurden 1.548 Brauereibetriebe gezählt (DBB, 2020). Dieser Zuwachs ist dem Craft-Beer-Trend, welchem eine Vielzahl von Mikro- und Kleinbrauereien entsprungen sind, zuzurechnen. Dennoch liegt der Marktanteil von Braustätten mit einem jährlichen Ausstoß über 1 Mio. hl bei rund 60 % (STATISTA, 2020a).

C.3.2 Abwasseranfall und -beschaffenheit

Bei der Herstellung eines Hektoliters Bier fallen durchschnittlich ca. 0,25-0,6 m³ Abwasser an (Rosenwinkel and Schrewe, 2000). Der Abwasseranfall teilt sich dabei anhand des in Abbildung 100 dargestellten Fallbeispiels auf die einzelnen Produktionsbereiche einer Brauerei auf. Die verschiedenen Teilströme weisen zudem spezifische Belastungen auf. Ein direkter Produktkontakt führt beispielsweise zu einem hohen CSB, andere Ströme wie z.B. im Gär- und Filterkeller haben zudem hohe Partikelbelastungen (Reimann et al., 2012).

Abbildung 100: Frischwassereinsatz unterschiedlicher Produktionsbereiche einer Beispielbrauerei



Quelle: Walter (2005) zitiert in Reimann et al. (2012)

Die laut Photiades (2017) im Jahr 2016 in Deutschland produzierten 94,96 Mio. hl Bier führen unter Annahme des spezifischen Abwasseranfalls zu einer Abwassermenge von 24-57 Mio. m³. Die wichtigsten Parameter der Abwasser-Zusammensetzung von Brauereibetrieben sind in Abbildung 101 dargestellt. Das Abwasser enthält nach DWA-Merkblatt 732 10-30 mg P/l, 30-100 mg N/l und hat eine CSB-Konzentration von 1.800-3.000 mg/l (DWA, 2010).

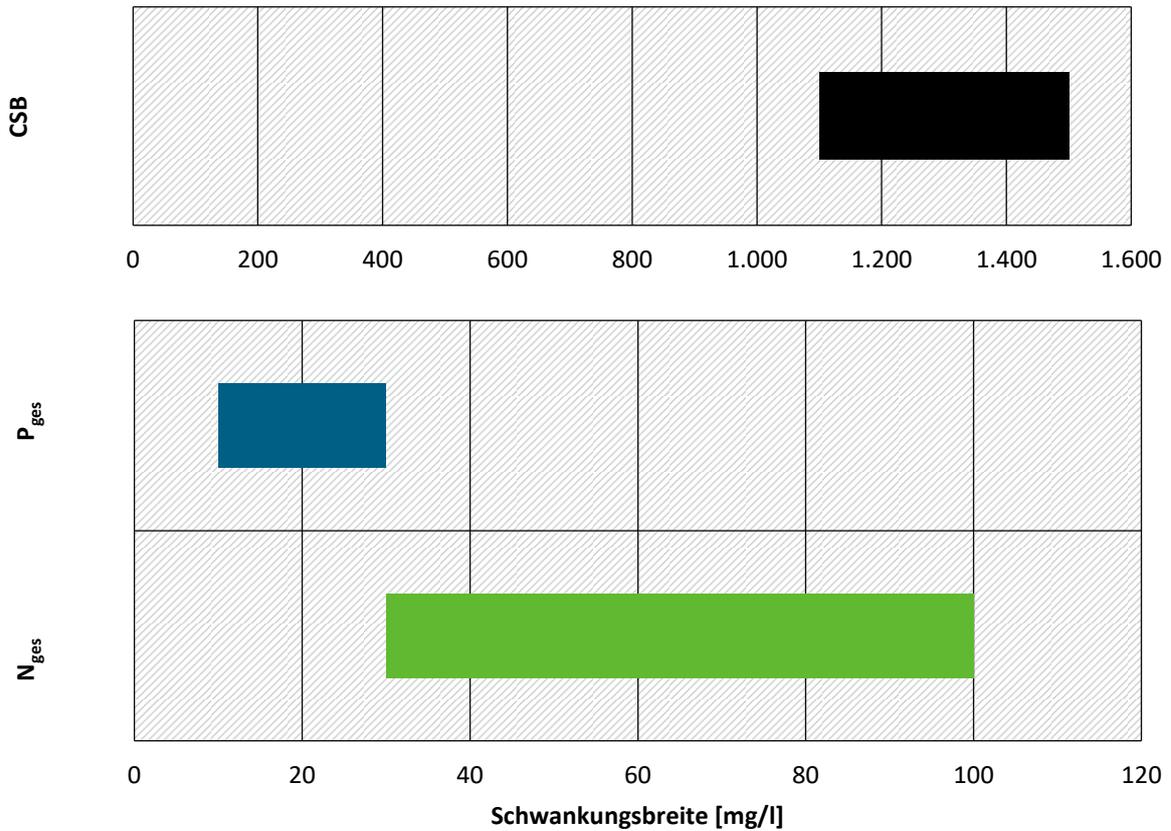
Laut einer Umfrage sind ca. 90 % aller Brauereien Indirekteinleiter und leiten ihr anfallendes Abwasser überwiegend zur Behandlung in kommunalen Kläranlagen ein (Nieroda, 2007; Reimann et al., 2012). Der genaue Anteil, beziehungsweise die Verteilung der Gesamtabwassermenge zwischen indirekt und direkt einleitenden Betrieben ist jedoch nicht bekannt. Die Vorbehandlung bei Indirekteinleitung ist vorwiegend eine mechanische Vorbehandlung zur Abtrennung von größeren Störstoffen, wie Spelzen, Etiketten oder Scherben. Eine Sedimentation oder Flotation ist, aufgrund des geringen Anteils absetzbarer Stoffe, in der Regel nicht wirtschaftlich (DWA, 2010).

Bei direkt einleitenden Betrieben kommen aerobe und anaerobe Abwasserbehandlungstechnologien zur Einhaltung der gesetzlichen Grenzwerte zum Einsatz, welche in Kapitel C.3.3 näher betrachtet werden. Neben der biologischen Phosphorelimination kommen je nach Abwasserzusammensetzung auch Fällmittel zur chemischen Phosphorelimination zum Einsatz (DWA, 2010). Im DWA-Merkblatt zu Abwässern der Brauereiindustrie (DWA, 2010) werden beispielhaft anaerob-aerobe Anlagen zur Indirekt- (Kapitel 7.6.3) und Direkteinleitung (Kapitel 7.6.5) anhand ihrer Fließbilder vorgestellt.

Bemerkenswert dabei ist, dass der Direkteinleiter seinen Überschussschlamm im kommunalen Faulbehälter mitverwertet, wodurch der Stoffstrom wieder mit dem der kommunalen Kläranlage zusammengeführt wird.

Abbildung 101: Konzentrationsbereiche von Abwasserinhaltsstoffen des Brauereiabwassers

aus Tagesmischproben im Vergleich zu kommunalem Abwasser: CSB 300-1.000 mg/l; Phosphor 5-15 mg/l; Stickstoff 25-80 mg/l.



Quelle: DWA (2010); Imhoff et al. (2018)

In Tabelle 71 sind die Ablaufwerte der 2 angesprochenen anaerob-aeroben Anlagen zum Vergleich aufgelistet. Die Nährstoffkonzentrationen des indirekt eingeleiteten Abwassers sind dabei niedriger als in kommunalem Abwasser. In Tabelle 72 ist die Klärschlammzusammensetzung für eine Beispielbrauerei mit anaerob-aerober Abwasserbehandlungsanlage aufgelistet (DWA, 2010).

Tabelle 71: Ablaufwerte von 2 Abwasserbehandlungsanlagen der Brauereiindustrie

Anaerob-aerob-Anlagen als Indirekt- und Direkteinleiter

Parameter	Konzentration [mg/l]	
	Indirekteinleiter	Direkteinleiter
CSB	93	50
Stickstoff gesamt (N _{ges})	18	< 10
Phosphor gesamt (P _{ges})	2	< 2

Quelle: DWA (2010)

Die eingesetzte Abwasserbehandlung ist auf einen optimalen Abbau des Stickstoffs, sowie eine biologische Phosphateliminerung ausgelegt und der anfallende Schlamm wird im Anschluss mit Kalk konditioniert und bodenbezogen verwertet.

Tabelle 72: Inhaltsstoffe eines Abwasserschlamms aus der Brauereiindustrie

Überschussschlamm aus anaerob-aerober Behandlung mit Trockensubstanz bei ca. 30 %

Parameter	%-Anteil in Trockensubstanz	%-Anteil in Originalsubstanz
Stickstoff gesamt (N_{ges})	2,32	0,67
Phosphor gesamt (P_{ges})	1,24	0,36
Kalium gesamt (K_{ges})	0,1	0,03
Magnesium gesamt (M_{ges})	0,34	0,1

Quelle: DWA (2010)

Laut Untersuchungen der Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft kann der in Tabelle 72 anfallende Prozessschlamm ohne Bedenken bodenbezogen verwertet werden, da er unter anderem die für das Pflanzenwachstum nötigen Nährstoffe enthält, eine gute Stickstoff-Verfügbarkeit aufweist und verglichen mit einem NPK-Dünger (Stickstoff-Phosphor-Kalium-Dünger) eine leicht verbesserte Düngewirkung zeigte (DWA, 2010).

C.3.3 Gesetzliche Vorgaben

Aufgrund der überwiegenden Indirekteinleitung von Brauereiabwasser gelten überwiegend die örtlichen Satzungen zur Einleitung des Abwassers in die Kanalisation. Die restlichen Brauereien müssen die in der AbwV 1997 geregelten gesetzlichen Vorgaben für Brauereien (Tabelle 73) einhalten.

Für die bei der betriebseigenen Abwasserbehandlung entstehenden Schlämme gelten mit Ausnahme von Schlämmen aus der Dekarbonisierung die Abfallschlüssel 02 03 05 bis 02 07 05 der BioAbfV 1998. Im Falle der bodenbezogenen Verwertung greift dann zusätzlich das Düngemittelrecht. Für Schlämme, die nicht nur aus der Behandlung von produktionsspezifischen sondern auch betrieblichen sanitären Abwässern stammen, gilt hingegen die AbfklärV 2017 (DWA, 2010).

Tabelle 73: Anforderungen an die Direkteinleitung gemäß der AbwV Anhang 11

Qualifizierte Stichprobe oder 2-h-Mischprobe

Parameter	Konzentration [mg/l]
BSB ₅	25
CSB	110
Ammoniumstickstoff (NH_4-N)	10
Stickstoff gesamt (N_{ges})	18
Phosphor gesamt (P_{ges})	2

Quelle: AbwV Anhang 11

C.3.4 Theoretisches Nährstoffpotenzial des Abwassers

Die Nährstoffkonzentrationen in Brauereiabwasser sind im Vergleich zu kommunalem Abwasser zwar erhöht, allerdings nicht in gleichem Ausmaß wie dies bei anderen Zweigen der Lebensmittelindustrie der Fall ist. Aufgrund der hohen Produktionsmengen und daraus resultierenden Gesamtmenge des Abwassers ist die Branche trotzdem für Untersuchungen von Nährstoffpotenzialen interessant. Auf der einen Seite darf der von betriebseigenen Abwasserbehandlungsanlagen, bzw. Direkteinleitern erzeugte Schlamm bodenbezogen verwertet werden. Sofern die Nährstoffe gut pflanzenverfügbar sind und die Abnahme in der Landwirtschaft erfolgt, wird dieses Potenzial entsprechend bereits genutzt. Auf der anderen Seite wird das Abwasser der indirekt einleitenden Betriebe im kommunalen Bereich verwertet.

Im PRTR waren im Jahr 2018 insgesamt 11 indirekt einleitende Brauereien in Deutschland aufgrund ihrer Phosphorfrachten ≥ 5.000 kg/a gemeldet. In Abbildung 76 (S. 150, Haupttext) sind die 2018 durch die Betriebe der Brauereiindustrie abgeleiteten Gesamtfrachten und die berechneten EW für die verschiedenen Bundesländer dargestellt. Falls Betriebe diese Grenzwerte unterschreiten, werden sie nicht im Register erfasst. Die Grenzwerte können zum Beispiel entweder von kleinen Betrieben mit geringen Produktions- und Abwassermengen, oder von großen Betrieben mit eigener Abwasservorbehandlung unterschritten werden.

Die abgeleitete Phosphorfracht summiert sich auf 144.800 kg Phosphor und entspricht einem EW von ca. 220.000 E, bei Annahme von 1,8 g Phosphor pro Einwohner und Jahr. Einzelne Großbetriebe haben daran besonders hohe Anteile. Beispielsweise leitete ein Betrieb im Jahr 2018, 34.100 kg Phosphor in kommunale Kläranlagen ein, was einem EW von ca. 52.000 EW entspricht. Von den insgesamt 1.548 gemeldeten Brauereibetrieben in Deutschland (Stand 2020) ist mit 11 erfassten Betrieben nur ein kleiner Teil der Brauereien im PRTR registriert ist. Das Potenzial unter Berücksichtigung der vor der Einleitung im Schlamm zurückgehaltenen Nährstoffe und der kleinen Betriebe sollte entsprechend deutlich darüber liegen.

Unter Annahme einer mittleren Abwassermenge von 40 Mio. m³ ergibt sich mit den Nährstoffkonzentrationen aus Kapitel C.3.2 ein rechnerisches Potenzial zwischen 0,40-1,21 Mio. kg Phosphor pro Jahr und 1,21-4,04 Mio. kg Stickstoff pro Jahr für die gesamte Branche. Die 11 im Jahr 2018 im PRTR gemeldeten indirekt einleitenden Betriebe decken für Phosphor circa 36 % der berechneten Mindestfracht der gesamten Branche ab.

C.3.5 Auswirkungen der AbfKlärV auf die Brauereiindustrie

Die AbfKlärV 2017 hat in der Regel keine direkten Auswirkungen für die Brauereiindustrie. Da der überwiegende Teil der Betriebe Indirekteinleiter sind, ist dieses Abwasser entsprechend im kommunalen Bereich eingeschlossen. Die auf betriebseigenen Behandlungsanlagen entstehenden Schlämme der direkt einleitenden Betriebe fallen unter die BioAbfV 1998 und dürfen als Sekundärstoffdünger auf Feldern ausgebracht werden, wodurch der enthaltene Phosphor genutzt wird. Die AbfKlärV 2017 ist erst maßgeblich, sofern in der betrieblichen Abwasserbehandlung sanitäres Abwasser beigemischt wird oder der Schlamm mit kommunalem Klärschlamm gemischt wird. Betriebe dürfen ihre anfallenden Schlämme also auch 2029 weiterhin bodenbezogen verwerten oder ggf. ohne anschließende Phosphorrückgewinnung thermisch verwerten. Da es in der Branche direkteinleitende Betriebe gibt, deren Schlamm gemeinsam mit kommunalem Klärschlamm behandelt wird, werden hier ab 2029 die Regelungen der AbfKlärV 2017 umzusetzen sein oder eine getrennte Klärschlammbehandlung realisiert werden.

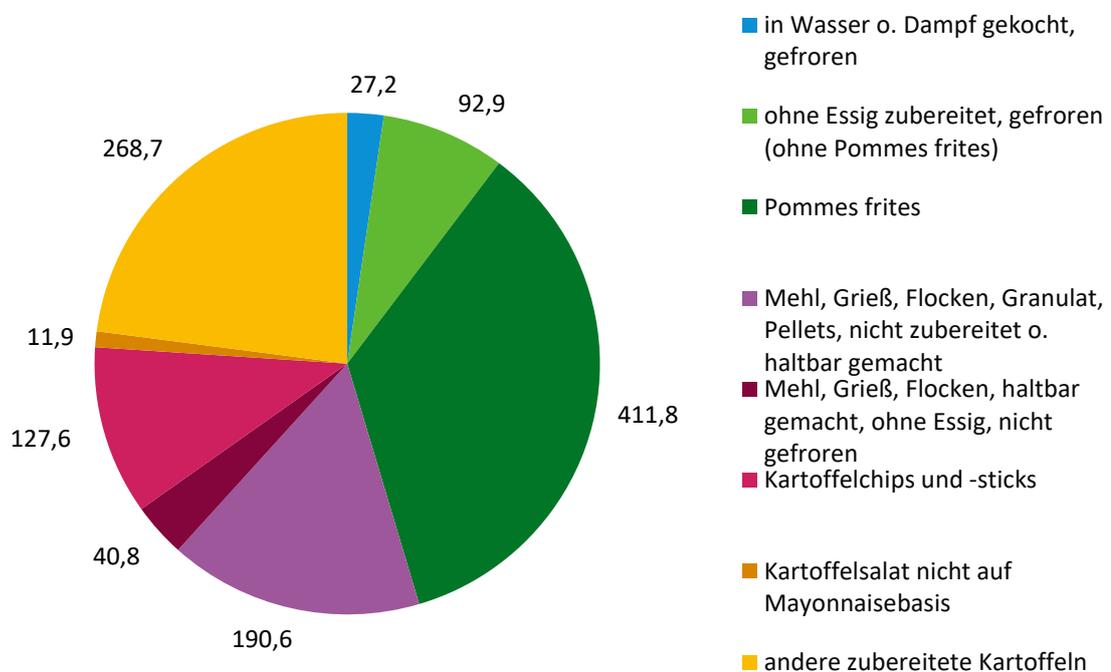
C.4 Steckbrief Kartoffelverarbeitungsindustrie

C.4.1 Branchenüberblick

Im Jahr 2019 gab es in Deutschland 74 kartoffelverarbeitende Betriebe, welche im Wirtschaftsjahr 2018/19 rund 8,92 Mrd. kg Kartoffeln verarbeitet haben (DeStatis and BMEL, 2020). Insgesamt wurden 34 % der erzeugten Kartoffeln in der Veredelungsindustrie verwendet. Zu der Kartoffelveredelungsindustrie zählen verschiedene Zweige, welche beispielhaft in Abbildung 102 dargestellt sind und sich in Produktionsprozessen und Weiterverarbeitungsschritten stark unterscheiden. Der mit Abstand größte Sektor hinsichtlich der Produktionsmenge ist die Verarbeitung zu Pommes Frites. Dieser Sektor bestand im Jahr 2018 in Deutschland lediglich aus 4 Unternehmen (DeStatis, 2019).

Abbildung 102: Produktionsmengen verschiedener Kartoffelerzeugnisse in Deutschland

Produktion in Mio. kg



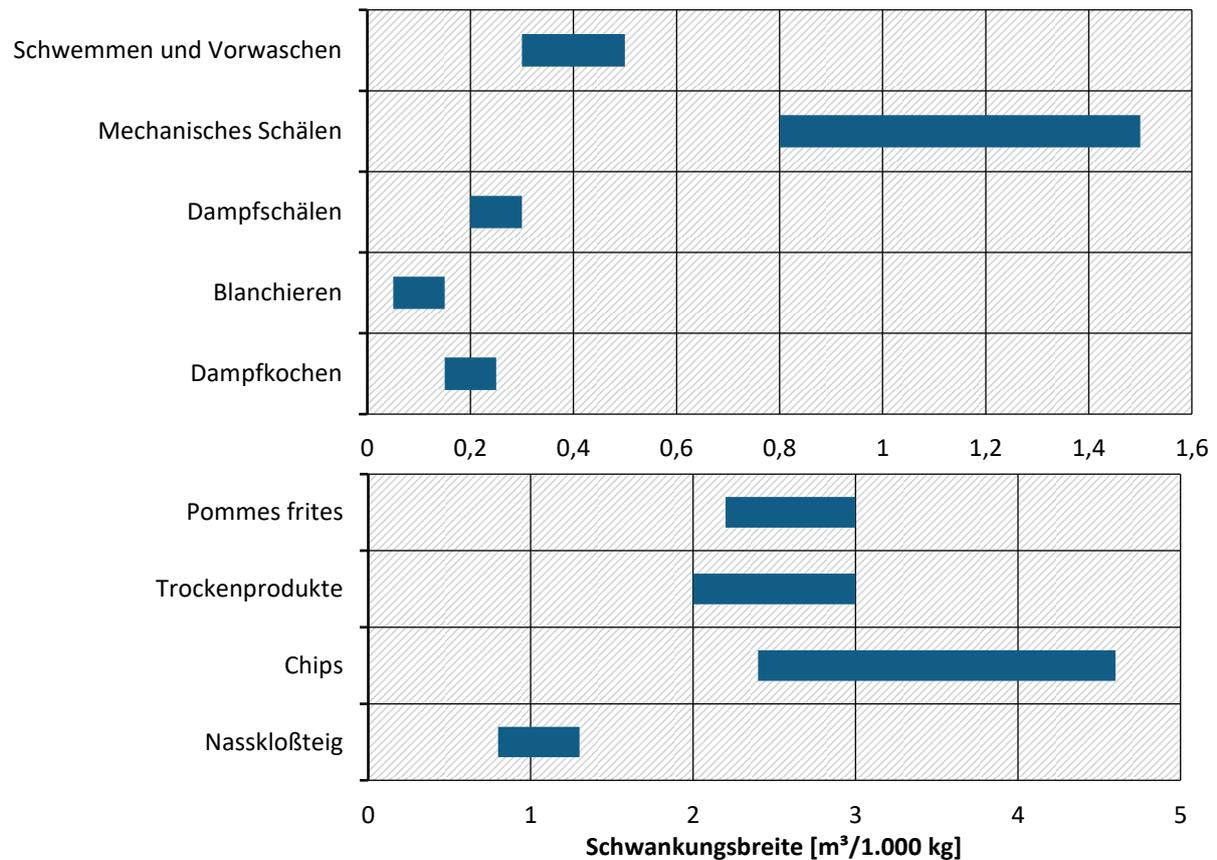
Quelle: DeStatis (2019)

C.4.2 Abwasseranfall und -beschaffenheit

Die Abwassermenge und -zusammensetzung schwanken in Abhängigkeit vieler verschiedener Faktoren und lassen sich nur mit großer Schwankungsbreite für die gesamte kartoffelverarbeitende Branche zusammenfassen. Für verschiedene Kartoffelprodukte werden jeweils andere Verfahren verwendet, deren Abwasser sich stark unterscheidet. Einzelne Prozesse, wie beispielsweise das Blanchieren, sind sehr wasserintensiv (Lebek and Krüger, 2015). Der mittlere Abwasseranfall eines kartoffelverarbeitenden Betriebs liegt nach DWA-Merkblatt 753 zwischen 2 und 8 m³/t verarbeitete Rohkartoffeln (DWA, 2005). In Abbildung 103 sind die Abwassermengen für unterschiedliche Kartoffelprodukte und Verarbeitungsprozesse dargestellt.

Abbildung 103: Spezifische Produktionsabwassermengen pro Tonne verarbeiteten Kartoffeln

Angaben für verschiedene Verarbeitungsschritte und Produkte



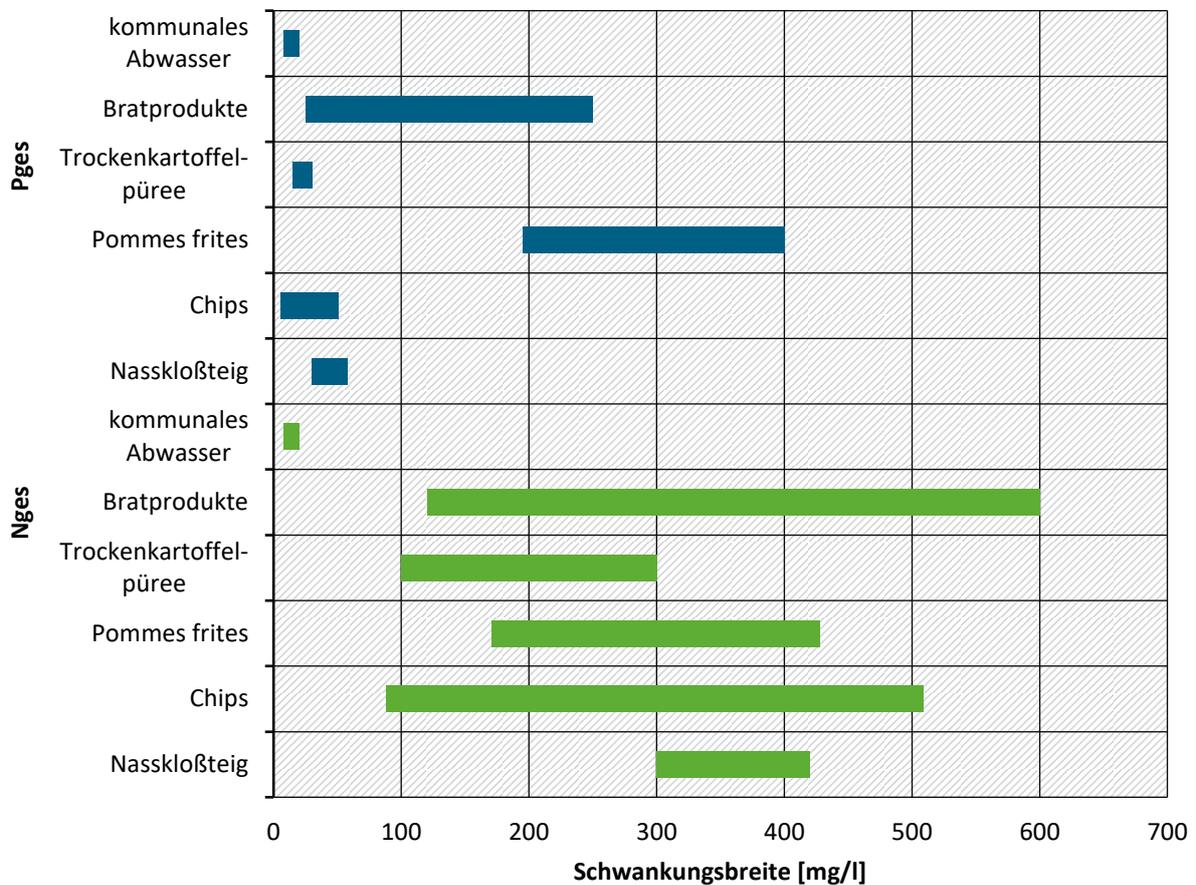
Quelle: DWA (2005)

Die anfallende Behandlungsabwassermenge liegt bei ca. 0,5-1,6 m³ pro Tonne verarbeiteter Kartoffeln (DWA, 2005). Das Prozessabwasser wird von der Beschaffenheit der Kartoffeln und den eingesetzten Verarbeitungsprozessen beeinflusst. Das Abwasser aus der Kartoffelreinigung enthält vor allem mineralische Verunreinigungen bzw. Erde, deren Zusammensetzung stark regional geprägt ist. Bei den verschiedenen Schäl- und Schneidprozessen fallen vor allem ungelöste organische Stoffe, wie z.B. Schalen und Stärke an, weshalb ein hoher CSB zwischen 3.600 und 9.000 mg/l im Abwasser der meisten Kartoffelprodukte vorliegt (DWA, 2005). Dieser hohe Sauerstoffbedarf wird vor allem von den absetzbaren Stärkemolekülen hervorgerufen (Lebek and Krüger, 2015). Im Abwasser befinden sich durch den hohen Kaliumgehalt und die wasserlöslichen Eiweiße der Kartoffeln außerdem ca. 300 mg/l Kalium und ca. 100 mg/l Stickstoff (DWA, 2005; Lebek and Krüger, 2015). Das im Prozess anfallende Kühlwasser ist aufgrund der häufig eingesetzten indirekten Kühlung nur selten verunreinigt.

Des Weiteren fallen bei der Produktion von Bratprodukten und Kartoffelchips große Mengen von lipophilen Stoffen an (DWA, 2005; Lebek and Krüger, 2015; Rosenwinkel et al., 2015b). Innerbetriebliche Maßnahmen, wie z.B. die Wiederverwendung von Frischwasser reduzieren die Menge des Abwassers und erhöhen gleichzeitig die vorliegenden Nährstoffkonzentrationen (DWA, 2005). Auch die Jahreszeit hat einen Einfluss auf die Abwasserbeschaffenheit, da Kartoffeln mit zunehmender Lagerzeit ihre Qualitätseigenschaften ändern, wodurch beispielsweise durch Variationen der Schältdicke oder der benötigten Wassermenge die Abwasserinhaltsstoffe oder der Abwasseranfall erhöht werden.

Abbildung 104: Nährstoffkonzentrationen der Produktionsabwässer verschiedener Kartoffelerzeugnisse

Kommunales Abwasser: CSB 300-1.000 mg/l; P 5-15 mg/l; N 25-80 mg/l.



Quelle: DWA (2005); Imhoff et al. (2018); Lebek and Krüger (2015)

Abbildung 104 zeigt die Abwasserbeschaffenheit für verschiedene Kartoffelerzeugnisse im Vergleich zu kommunalem Abwasser. Der Stickstoffgehalt ist bei der Nasskloßteigherstellung mit 300-420 mg/l und den Bratprodukten mit 120-600 mg/l am höchsten. Bei der Herstellung von Pommes frites entsteht das Abwasser mit dem höchsten Phosphorgehalt von 195-400 mg/l (DWA, 2005; Lebek and Krüger, 2015; Rosenwinkel et al., 2015b). Die primäre Phosphorquelle ist dabei das Dinatriumdihydrogendiphosphat (E450i). Die Kartoffeln werden damit nach dem Blanchieren behandelt, damit sie beim Vorkochen vor dem Einfrieren keine graue Farbe annehmen. Zusätzlich werden durch das Blanchieren Phosphate aus den Kartoffeln herausgelöst (Desmidt et al., 2015; Santonja et al., 2019).

Die meisten der kartoffelverarbeitenden Betriebe in Deutschland sind Indirekteinleiter. Laut (DWA, 2005) haben Anfang der 2000er Jahre nur 6 Betriebe ihr Abwasser direkt eingeleitet. Eine betriebseigene Vorbehandlung des Abwassers ist sowohl für Direkt- als auch für Indirekteinleiter notwendig, um Geruchsemissionen und Probleme beim Betrieb von Kanalisation und Kläranlagen zu vermeiden und die rechtlichen Anforderungen an die Beschaffenheit des Abwassers einzuhalten. Dies geschieht meistens mit mechanischen sowie physikalisch-chemischen Verfahren, deren Ziel die Reduktion der mineralischen, organischen und lipophilen Bestandteile des Abwassers ist. Zusätzlich werden auch biologische Vorbehandlungsstufen eingesetzt (DWA, 2005).

Während der Abwasserbehandlung werden eisen- und aluminiumhaltige Salze als Flockungshilfs- und Fällmittel eingesetzt (DWA, 2005). Der durch die chemische Phosphatfällung an Eisen oder Aluminium gebundene Phosphor ist für die Düngung nur sehr eingeschränkt geeignet, da er unter in Deutschland üblichen pH-Bedingungen der Böden nicht pflanzenverfügbar ist (Römer, 2006).

C.4.3 Gesetzliche Vorgaben

Für direkteinleitende Betriebe werden gesetzliche Anforderungen an die Qualität des Abwassers in Anhang 8 der AbwV 1997 wie in Tabelle 74 dargestellt spezifiziert. Die Anforderungen für eine indirekte Einleitung ergeben sich aus den jeweils geltenden Ortsentwässerungssatzungen (DWA, 2005).

Tabelle 74: Anforderungen an die Direkteinleitung gemäß der AbwV Anhang 8

Qualifizierte Stichprobe oder 2-h-Mischprobe

Parameter	Konzentration [mg/l]
BSB ₅	25
CSB	150
Ammoniumstickstoff (NH ₄ -N)	10
Stickstoff gesamt (N _{ges})	18
Phosphor gesamt (P _{ges})	2

Quelle: AbwV Anhang 8

Eine bodenbezogene Verwertung des in einer Abwasserbehandlung anfallenden Klärschlammes industrieller kartoffelverarbeitender Betriebe ist nach § 15 Abs. 4 der AbfKlärV 2017 nicht zugelassen. Abwässer, die in Prozessen nach der Schälung der Kartoffeln anfallen sind jedoch im Sinne der Auslegungshilfe zu Paragraph 15 Absatz 4 der AbfKlärV 2017 keine Abwässer der Kartoffelverarbeitung und fallen nicht unter das Verbot (BMUV, 2017).

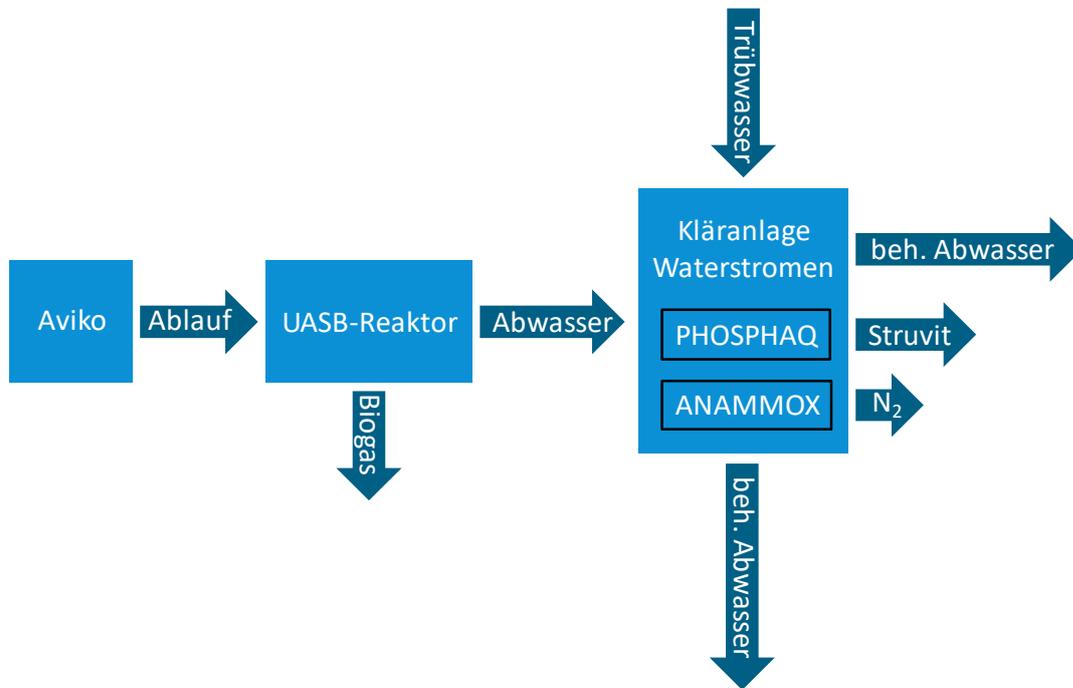
Ein Grund für das Aufbringungsverbot ist der Seuchenschutz und die Vermeidung der Verbreitung von widerstandsfähigen Schadorganismen im Anwendungsbereich der kartoffelverarbeitenden Industrie, insbesondere *Synchytrium endobioticum* (Erreger des Kartoffelkrebses) nach DüMV 2012 § 5 Abs. 2. Die Ausbreitung dieser Quarantäneschadorganismen in neue Anbaugelände soll dadurch verhindert werden.

Dieses Aufbringungsverbot gilt nicht, wenn diese Schlämme der Kartoffelverarbeitung nach den Zusatzbestimmungen der BioAbfV 1998 hygienisierend weiterbehandelt wurden und die behandelten Abwässer während der Abwasserbehandlung nicht mit prozessfremden Abwässern, wie sanitären Abwässern vermischt worden sind. Werden diese Kriterien erfüllt, gelten sie nach § 2 Nummer 1 a) als Bioabfälle und können als solche bodenbezogen verwertet werden. Liegt jedoch nachweislich eine Infektion mit dem Kartoffelkrebs-Erreger vor, so wird die betroffene Anbaufläche inklusive einer zusätzlichen Sicherheitszone für mehrere Jahrzehnte für den Kartoffelanbau gesperrt. Dann sind auch hygienisierende Maßnahmen nicht mehr ausreichend, da der Erreger selbst bei 140 °C über 2 h nicht vollständig inaktiviert werden kann. Eine Fläche gilt als infiziert, sobald der Erreger an einer Kartoffelpflanze bzw. Knolle nachgewiesen werden konnte (BMUV, 2017).

C.4.4 Nährstoffpotenzial des Abwassers aus Kartoffelverarbeitungsbetrieben

Die meisten Betriebe leiten ihr Abwasser indirekt ein, sodass der darin enthaltene Phosphor auf kommunalem Weg ab 2029 rückgewonnen wird, sofern die jeweiligen Kläranlagen bzw. Klärschlämme unter die Anforderungen der AbfKlärV 2017 fallen.

Abbildung 105: Fließschema der Abwasserbehandlung des Unternehmens Aviko



Quelle: PAQUES (2013)

Da die Betriebe aber eine Vorbehandlung zwischenschalten, bei welcher mechanische sowie physikalisch-chemische oder biologische Verfahren eingesetzt werden, wird ein großer Teil der Nährstofffracht bereits vor Erreichen der kommunalen Kläranlage entnommen und bleibt im dort anfallenden Schlamm zurück. Dieser wird dann unter Einhaltung der Regelungen von Bio-AbfV 1998 und DüMV 2012 weiterverarbeitet.

Im Ausland werden in der Industrie bereits einige Nährstoffrückgewinnungsverfahren eingesetzt. Die Firma Aviko ist ein niederländisches Unternehmen mit Hauptsitz in Steenderen, welches u.a. Pommes frites und andere Kartoffelfertiggerichte herstellt. Das dort anfallende Abwasser wird zunächst in einem UASB-Reaktor (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) vorbehandelt. Die anschließende Weiterbehandlung findet gemeinsam mit kommunalem Abwasser in der Kläranlage Waterstromen statt. Dort wird eine Kombination der Prozesse PHOSPAQ und ANAMMOX angewendet, welche schematisch in Abbildung 105 dargestellt ist.

Im PHOSPAQ-Reaktor wird Phosphat unter Zugabe von Magnesiumoxid (MgO) als Magnesiumammoniumphosphat, auch bekannt als MAP oder Struvit, ausgefällt. Pro Jahr werden am Standort 400 Tonnen MAP produziert. Der ANAMMOX-Prozess überführt Ammonium in gasförmigen Stickstoff. Durch Anwendung der beiden Verfahren verringert sich die Menge an zu behandelndem Klärschlamm, und die Kläranlage spart dabei über 1,5 Mio. €/a an Abgaben für Stickstoff und Phosphor im Ablaufstrom (PAQUES, 2013).

Darüber hinaus sind weitere im Ausland bereits angewandte Verfahren in Tabelle 75 dargestellt.

Tabelle 75: Von Betrieben der Kartoffelverarbeitung angewendete Phosphorrückgewinnungsverfahren

Rückgewinnungsverfahren	Effizienz der PO ₄ -P-Reduktion	Standorte	Menge des produzierten Struvits [kg/Tag]
NuReSys	85 %	Agristo NV (Harelbeke, Belgien) seit 2008	600-800
		Clarebout Potatoes NV (Nieuwkerke, Belgien) seit 2011	1.800
		Clarebout Potatoes (Warneton, Belgien) seit 2012	1.700-2.000
PHOSPAQ	80 %	Waterstromen (Olburgen, Niederlande) seit 2006	1.200
		Waterstromen (Lomm, Niederlande) seit 2008	800
ANPHOS	80-90 %	Lamb-Weston/Meijer (LWM) (Kruiningen, Niederlande)	2000
		LWM (Bergen op Zomm, Niederlande)	-
		Peka Kroef (Odiliapeel, Niederlande)	-

Quellen: Desmidt et al. (2015); NuReSys (2020)

C.4.5 Auswirkungen der AbfKlärV auf die Kartoffelverarbeitungsindustrie

Die AbfKlärV aus dem Jahr 2017 hat starke Auswirkungen auf bestehende Systeme zur Entsorgung von Klärschlämmen aus Betrieben der Kartoffelverarbeitung. Nach § 15 Abs. 4 der AbfKlärV ist die bodenbezogene Verwertung von Klärschlamm, Klärschlammgemischen und -komposten unzulässig, wenn der Klärschlamm aus der Behandlung von Abwasser der industriellen Kartoffelverarbeitung stammt. Ziel dieses Verbots ist die Einschränkung der Ausbreitung von Kartoffelkrankheitserregern wie dem Erreger des Kartoffelkrebses *Synchytrium endobioticum* (BMUV, 2017).

Laut der Union der kartoffelverarbeitenden Betriebe war die Verwertung von Schlämmen aus der Kartoffelverarbeitungsindustrie teilweise bereits vor 2017 durch föderale Qualitätsprogramme untersagt und ist auch aktuell zum Teil an Einzelfallentscheidungen von örtlichen Behörden gebunden (Berichte innerhalb des extra-WERT-Industrieworkshops vgl. Kapitel 8.3.2). Eine Verbrennung der entstehenden Schlämme ist daher teilweise unumgänglich, stellt für die Betriebe allerdings aufgrund regional fehlender Kapazitäten häufig ein Problem dar. Hier kann es durch die Erhöhung der Kapazitäten zur Umsetzung der AbfKlärV 2017 zu Verbesserungen kommen.

C.5 Steckbrief Hefeindustrie

C.5.1 Branchenüberblick

In Hefefabriken werden verschiedene Hefesorten wie Backhefe und Hefen für die pharmazeutische Industrie sowie Hefeextrakte hergestellt. Das Grundsubstrat für die Hefeherstellung ist überwiegend Melasse, bei welcher es sich um ein Nebenprodukt der Zuckerherstellung handelt (Rosenwinkel et al., 2015a). In Deutschland wird Hefe großtechnisch produziert, und die Zahl der produzierenden Unternehmen ist rückläufig. Der Deutsche Verband der Hefeindustrie e.V. verzeichnete im Jahre 2012 5 Produktionsstätten für Hefe. Trotz abnehmender Anzahl an Produktionsstätten ist die produzierte Hefemenge im Laufe der letzten Jahre gestiegen. Im Jahr 2001 wurden laut dem statistischen Bundesamt 108,5 Mio. kg Hefe produziert (ATV-DVWK, 2003b; DeStatis and BMEL, 2020). Im Jahr 2019 stieg die produzierte Backhefemenge laut dem Statistischen Bundesamt auf 128,9 Mio. kg an. In Tabelle 76 sind die gesamten Produktionsmengen von Hefen in Deutschland aus dem Jahr 2019 aufgelistet (DeStatis, 2019).

Tabelle 76: Produktionsmengen verschiedener Erzeugnisse der Hefeindustrie

Erzeugnis	Produktionsmenge [1.000 kg/a]
Backhefen (lebend), nicht getrocknet	128.907
Andere Hefen, lebend (einschl. Mutterhefen)	64.661
Hefen u.a. Einzeller-Mikroorganismen, nicht lebend	44.482
Summe	238.050

Quelle: (DeStatis, 2019)

C.5.2 Abwasseranfall und -beschaffenheit

Bei der Hefeproduktion fallen nach Merkblatt 778 der DWA (vor 2004 namentlich ATV-DVWK) pro Tonne verwendeter Melasse durchschnittlich spezifische Abwassermengen von 6,65-9,95 m³ sowie zusätzliches Spül- und Reinigungswasser an (ATV-DVWK, 2003b). Eine Aufschlüsselung des Abwasseranfalls spezifischer Teilströme ist in Tabelle 77 dargestellt. Zur Zuordnung dieser Teilströme ist die Backhefe-produktion beispielhaft in Abbildung 106 dargestellt.

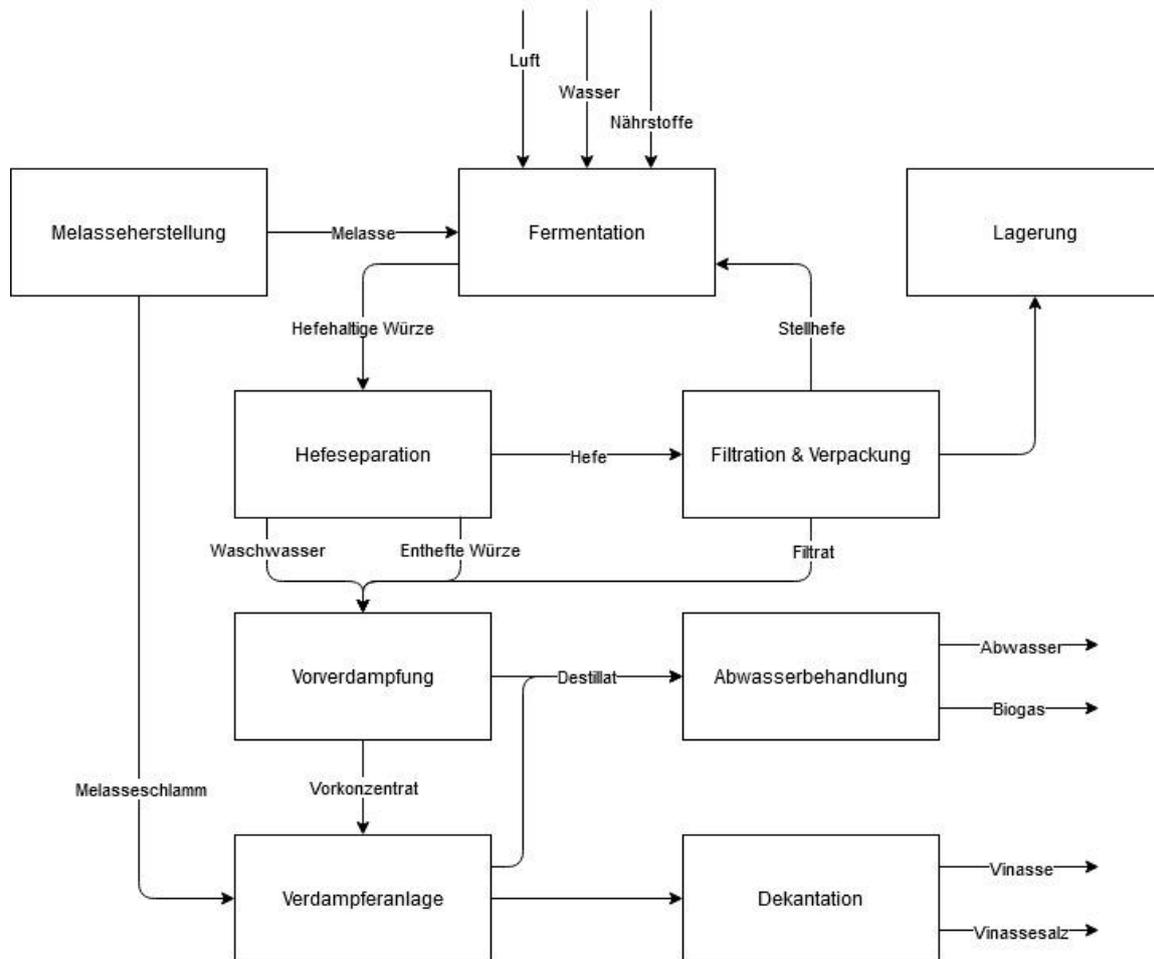
Tabelle 77: Abwasseranfall (Richtwerte) für die spezifischen Teilströme bei der Backhefeproduktion aus Melasse

Teilstrom	Spez. Abwassermenge [m ³ /1.000 kg Melasse]
Melasseschlamm	0,05
Enthefte Würze	4,0-6,0
(Separations-) Waschwasser	1,8-2,7
Filtrat	0,8-1,2

*nicht berücksichtigt wurde das in unterschiedlichen Mengen zusätzlich anfallende Spül- und Reinigungsabwasser

Quelle: ATV-DVWK (2003b)

Abbildung 106: Fließbild Backhefeherstellung



Quelle: ATV-DVWK (2003b)

Laut Bronn (1996) beträgt der Gesamtabwasseranfall inkl. Spül- und Reinigungsabwasser bei der Produktion von einer Tonne Hefe 20-60 m³ für Frischbackhefe und 70-210 m³ für Trockenbackhefe, wobei in den Prozessen je 1.150-1.300 kg und 4.000-4.500 kg Melasse verwendet werden.

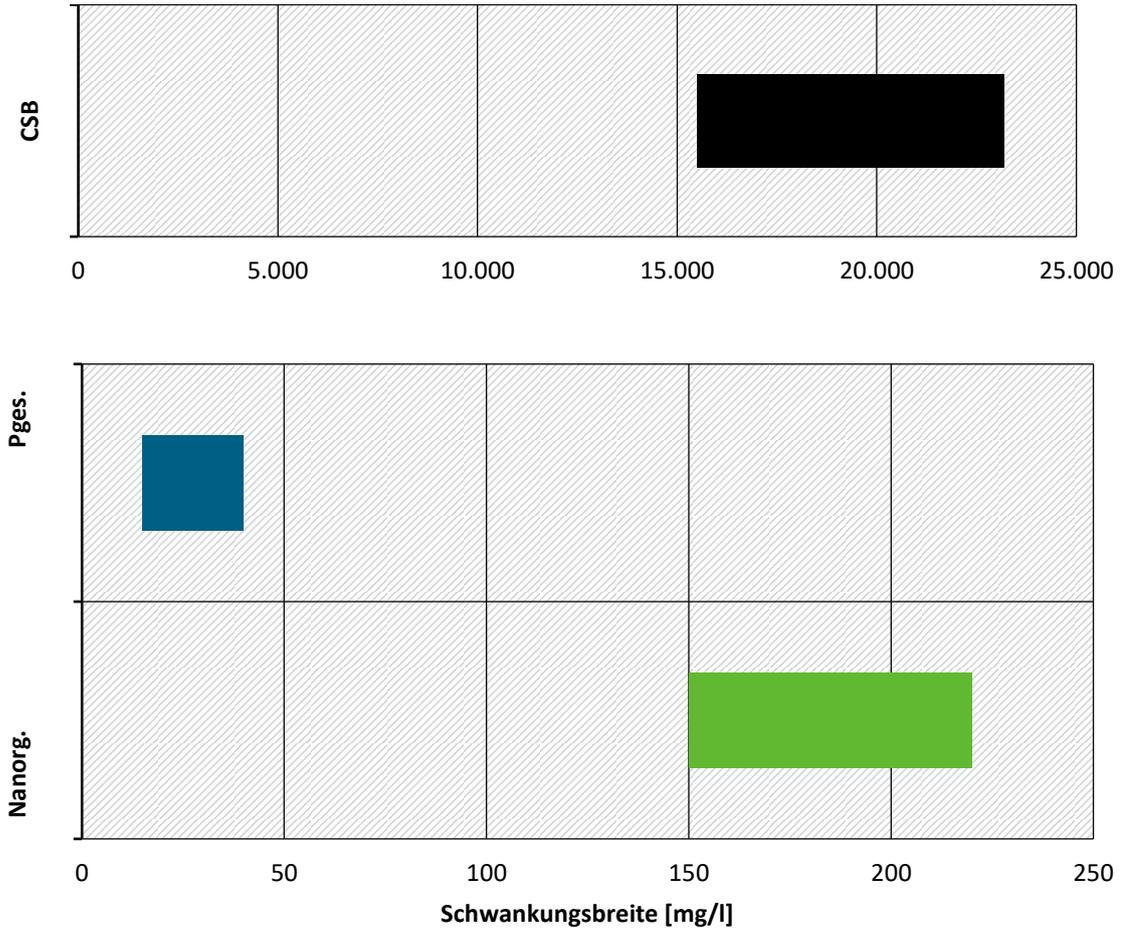
Die eingesetzten Mengen sind dabei stark von der Qualität der eingesetzten Rohstoffe, einer möglichen Nebenproduktion von Alkohol oder der Art der Melasseverdünnung abhängig (ATV-DVWK, 2003b). Das anfallende Kühlwasser wird in den großtechnischen Anlagen meist in Kreisläufen über Rückkühltürme geführt, weshalb der dadurch resultierende Frischwasseranfall gering ausfällt (Bronn, 1996).

Die Parameter der Zusammensetzung des Gesamtabwassers von Hefeproduktionsbetrieben verglichen mit den Parametern von kommunalem Abwasser sind in Abbildung 107 dargestellt. Das Abwasser ohne enthefte Würze enthält demnach 15-40 mg P/l, 150-220 mg N_{anorg.}/l und hat eine CSB-Konzentration von 15,5-23,2 g/l (ATV-DVWK, 2003b).

Zudem weist das Abwasser hohe Sulfatkonzentrationen von 400-3.200 mg/l auf (Rosenwinkel et al., 2015a). Der nährstoffreichste Strom in der Hefeherstellung ist die enthefte Würze, in welcher nach der Hefeseparation knapp 90 % der Gesamtnährstofffracht verbleiben. Die enthefte Würze enthält nach Trautmann (2020) 12-21 g Kjeldahl-Stickstoff/l und 20-80 mg P/l.

Abbildung 107: Konzentrationsbereiche von Abwasserinhaltsstoffen bei der Hefeherstellung

Kommunales Abwasser: CSB 300-1.000 mg/l; P 5-15 mg/l; N 25-80 mg/l.



Quelle: ATV-DVWK (2003b); Imhoff et al. (2018)

C.5.3 Gesetzliche Vorgaben

Für das direkte Einleiten von Abwasser der Backhefeherstellung bestehen keine gesetzlichen Mindestanforderungen oder Grenzwerte für Nährstoffe über die AbwV 1997. Die örtlichen Verbände bestimmen unter Berücksichtigung der eingesetzten Verfahrenstechnik über die jeweiligen Einleitungsbedingungen für die Hefeproduzenten. Die meisten der deutschen Hefehersteller sind jedoch als Indirekteinleiter an das öffentliche Kanalsystem angeschlossen, und die Abwässer werden gemeinsam mit den kommunalen Abwässern behandelt (ATV-DVWK, 2003b).

Viele Betriebe behandeln ihr Abwasser zunächst durch anaerobe Prozesse, um einen Großteil der Schmutzfracht abzubauen und nutzen das anfallende Biogas gleichzeitig zur Energieerzeugung. In einigen Betrieben wird das Prozesswasser eingedampft, um den so entstehenden Vinasse-Rückstand (vgl. Abbildung 106) als Futtermittelzusatz zu vermarkten (Bronn, 1996). Vinasse fällt unter Anlage 2, Tabelle 6, Nummer 6.3.1. der DüMV 2012 und ist ein zulässiges Düngemittel aus Rückständen von Produktionsprozessen.

Bei der Dekantation fällt zusätzlich kristallines Kaliumsulfat (Vinassesalz) an, welches abgetrennt und ebenfalls als Düngemittel eingesetzt wird (ATV-DVWK, 2003b). Sonstige Schlämme aus der Abwasserbehandlung der Hefeindustrie sind durch die BioAbfV 1998 erfasst.

C.5.4 Theoretisches Nährstoffpotenzial des Abwassers aus der Hefeindustrie

Die Produktionsmengen der Hefeindustrie sind insgesamt so gering, dass dies verglichen mit anderen Zweigen der Lebensmittelindustrie für die Phosphor-Gesamtbilanz in Deutschland kaum relevant ist. Aus einzelnen Anlagen können jedoch punktuell aufgrund der hohen spezifischen Nährstoffkonzentrationen im Abwasser relevante Mengen an Phosphor, Stickstoff und Kaliumsulfat rückgewonnen werden. Die in Abbildung 107 aufgeführten Nährstoffkonzentrationen im Abwasser zeigen deutlich höhere Konzentrationen als in kommunalem Abwasser. Insbesondere der Abwasserstrom der entheften Würze ist als Ansatzpunkt für eine Nährstoffrückgewinnung geeignet, da dort die Konzentrationen von Phosphor, Stickstoff besonders hoch sind. Die Rückführung des überwiegenden Teils der Nährstoffe aus diesem Stoffstrom wird allerdings bereits betrieben, wodurch das tatsächliche ungenutzte Potenzial geringer ist, als die Daten zunächst vermuten lassen. Die bei der Hefeproduktion entstehenden Reststoffe werden teilweise einem hochwertigen Verwertungspfad zugeführt. Das Vinassesalz und die Vinasse können als hochwertige Düngemittel nach DüV 2017 bzw. als Futtermittel verwertet werden und enthalten vor allem Kaliumsulfat bzw. Kalium und Stickstoff.

Als Beispiel kann die Produktionsanlage UNIFERM GmbH & Co. KG Monheim genannt werden, in der frische Backhefe und Alkohol hergestellt wird. Ihre Kapazität deckt rund ein Drittel des deutschen Hefebedarfs. Die hochbelasteten Abwässer des Betriebes werden einer mehrstufigen Verdampferanlage zugeführt und dort zu Rohvinasse mit einer TS-Konzentration von ca. 75 % eingedampft. Mittels Dekanter wird das im Prozess kristallisierende Kaliumsulfat abgetrennt und anschließend einer Kugelmühle zur Weiterverarbeitung zugeführt. Das abgezogene und gemahlene Kaliumsulfat wird anschließend in einer wässrigen Schlämmlung in der Landwirtschaft als Düngemittel eingesetzt. Die vom Salz befreite Vinasse findet Verwendung als Futterzusatz für Wiederkäuer. Im Gesamtprozess werden die Konzentrationen der für das Abwasser relevanten Inhaltsstoffe um ca. 98 % reduziert und das Abwasser anschließend indirekt eingeleitet. (ATV-DVWK, 2003b)

Das Beispiel zeigt, dass in der Branche bereits gezielte Rückgewinnung von Nährstoffen praktiziert wird. Die gezielte Rückgewinnung von Phosphor steht allerdings bisher noch nicht im Fokus. Ob es hier Potenzial gibt, hängt stark von den spezifischen Randbedingungen ab. Noch im Abwasser befindliche Stickstoff- und Phosphormengen werden in der Regel indirekt eingeleitet. Da die Zusammensetzung und die bestehenden Entsorgungswege des entstehenden Schlammes unbekannt sind, ist hier im Einzelfall eine gezielte Untersuchung durchzuführen.

C.5.5 Auswirkungen der AbfklärV auf die Hefeindustrie

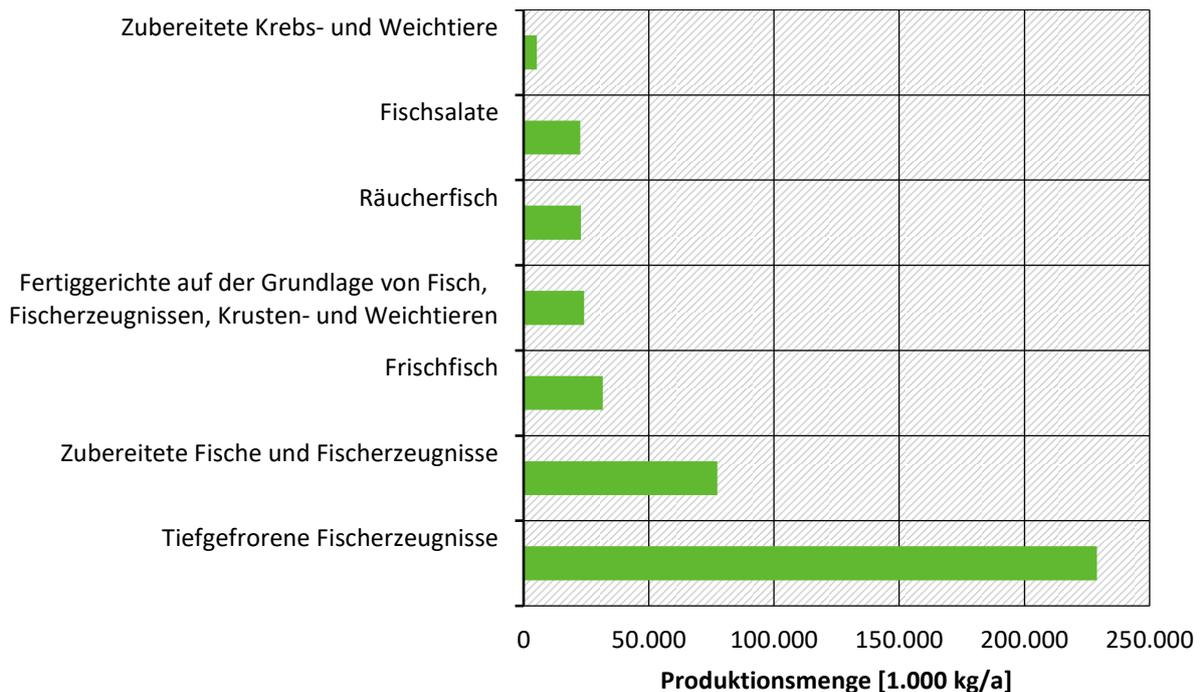
Der Schlamm aus Abwasser der Hefeindustrie fällt zunächst nicht unter die AbfklärV 2017, sondern unter die BioAbfV 1998. Dies gilt allerdings nur so lange, wie keine Vermischung der Produktionsabwässer mit sanitären Abwässern vorliegt. In Zukunft wird daher die Abwasserbehandlung von Produktionsabwasser konsequent von sanitärem Abwasser getrennt werden müssen, wenn eine Verpflichtung zur Phosphorrückgewinnung nach AbfklärV 2017 vermieden werden soll. Da dies aktuell noch in Einzelfällen praktiziert wird, wird es direkte Auswirkungen auf die Abwasserbehandlung bzw. Schlamm Entsorgung dieser Betriebe geben.

C.6 Steckbrief Fischverarbeitungsindustrie

C.6.1 Branchenüberblick

Im Jahr 2018 lag die Fischproduktion weltweit bei 178,5 Mrd. kg/a. Die Produktion insgesamt stieg von 1961-2017 um 3,1 % pro Jahr und somit wesentlich schneller als die terrestrische Fleischproduktion. Der weltweite Konsum lag 2018 bei 20,5 kg Fisch pro Einwohner und Jahr (FAO, 2020).

Abbildung 108: Produktionsmengen von Fischerzeugnissen in Deutschland 2019



Quelle: DeStatis (2019)

In Deutschland wurden im Jahr 2011 ca. 492 Mio. kg Fischereierzeugnisse in 58 Produktionsbetrieben hergestellt (Barjenbruch and Steinke, 2015). Der Nettoumsatz der Fischerei und Aquakultur in Deutschland lag im Jahr 2018 bei ca. 2,33 Mrd. € (STATISTA, 2020b). Die aktuellen Produktionsmengen von Fischerzeugnissen in Deutschland nach (DeStatis, 2019) sind in Abbildung 108 dargestellt.

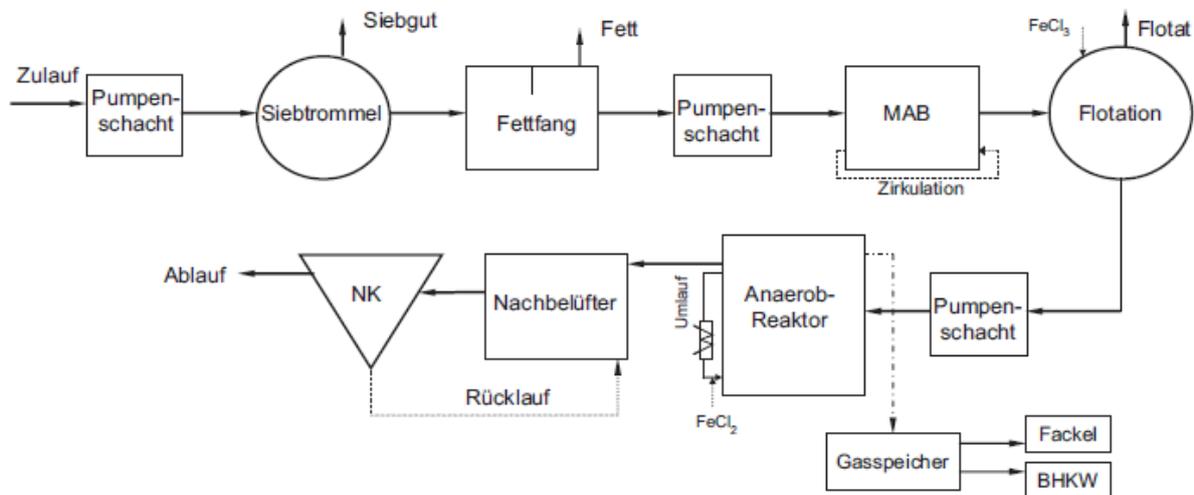
C.6.2 Abwasserzusammensetzung und -beschaffenheit

Die Fischverarbeitung ist wasserintensiv, da die Fische in der Nahrungsmittelherstellung gründlich gereinigt werden müssen. Die genaue Menge variiert aufgrund verschiedener Verarbeitungsprozesse, wie beispielsweise dem Räuchern, Filetieren oder Konservieren sowie der verwendeten Fischart stark. Der Wasserbedarf der Fischherstellung liegt nach Barjenbruch and Steinke (2015) in der Regel im Bereich von 5-32 m³/t. Auch die Zusammensetzung des Abwassers variiert in Abhängigkeit von den zugesetzten Stoffen, wie z.B. Öl oder Tomatensauce, den angewandten Verfahren und der verarbeiteten Fischart. Des Weiteren werden manche Fischarten bereits auf See bearbeitet, wodurch die Belastungen des Abwassers an Land mit organischen Reststoffen geringer sind (Santonja et al., 2019).

Die im Abwasser vorliegenden organischen Verbindungen bestehen vorwiegend aus Proteinen und Fetten (Barjenbruch, 2020). Wird der Fisch filetiert, stammen diese zu über einem Drittel aus dem Häutungsprozess (Santonja et al., 2019). Der CSB schwankt allgemein von 1.000 bis >30.000 mg/l (Barjenbruch and Steinke, 2015), kann abhängig von Verarbeitung und eingesetzten Konservierungsverfahren aber auch deutlich höhere Werte von bis zu 90.000 mg/l annehmen (Santonja et al., 2019). Die Gesamtstickstoffverbindungen des Abwassers unterschreiten selten Konzentrationen von 120 mg/l und die Phosphor-Konzentration schwankt meistens zwischen 40 und 100 mg/l und liegt damit deutlich über den Konzentrationen in kommunalen Abwässern (Barjenbruch, 2020).

Abbildung 109: Fließbild der Abwasserbehandlungsanlage Rügen Fisch

MAB = Misch- und Ausgleichsbecken; NK = Nachklärung



Quelle: Barjenbruch and Steinke (2015)

Insgesamt unterliegen die Stoffströme starken täglichen, wöchentlichen und jährlichen Schwankungen. Zu den sehr hohen Gehalten an ungelösten Stoffen, überwiegend Eiweiße und Fette, liegen große Mengen an kolloidal gelösten organischen Stoffen im Abwasserstrom vor sowie Reinigungs- und Desinfektionsmittel (ATV-DVWK, 2000).

Nach Merkblatt 768 „Abwasser der Fischverarbeitung“ der DWA (vor 2004 namentlich ATV-DVWK) im Jahr 2000 waren alle fischverarbeitenden Betriebe in Deutschland Indirekteinleiter (ATV-DVWK, 2000). Es findet in der Regel eine Vorbehandlung des anfallenden Abwassers statt, bevor das Abwasser in kommunale Abwasserbehandlungsanlagen geleitet wird. Als Beispiel für die Vorbehandlung kann die Abwasserbehandlungsanlage Rügen Fisch betrachtet werden, deren Fließbild in Abbildung 109 dargestellt ist.

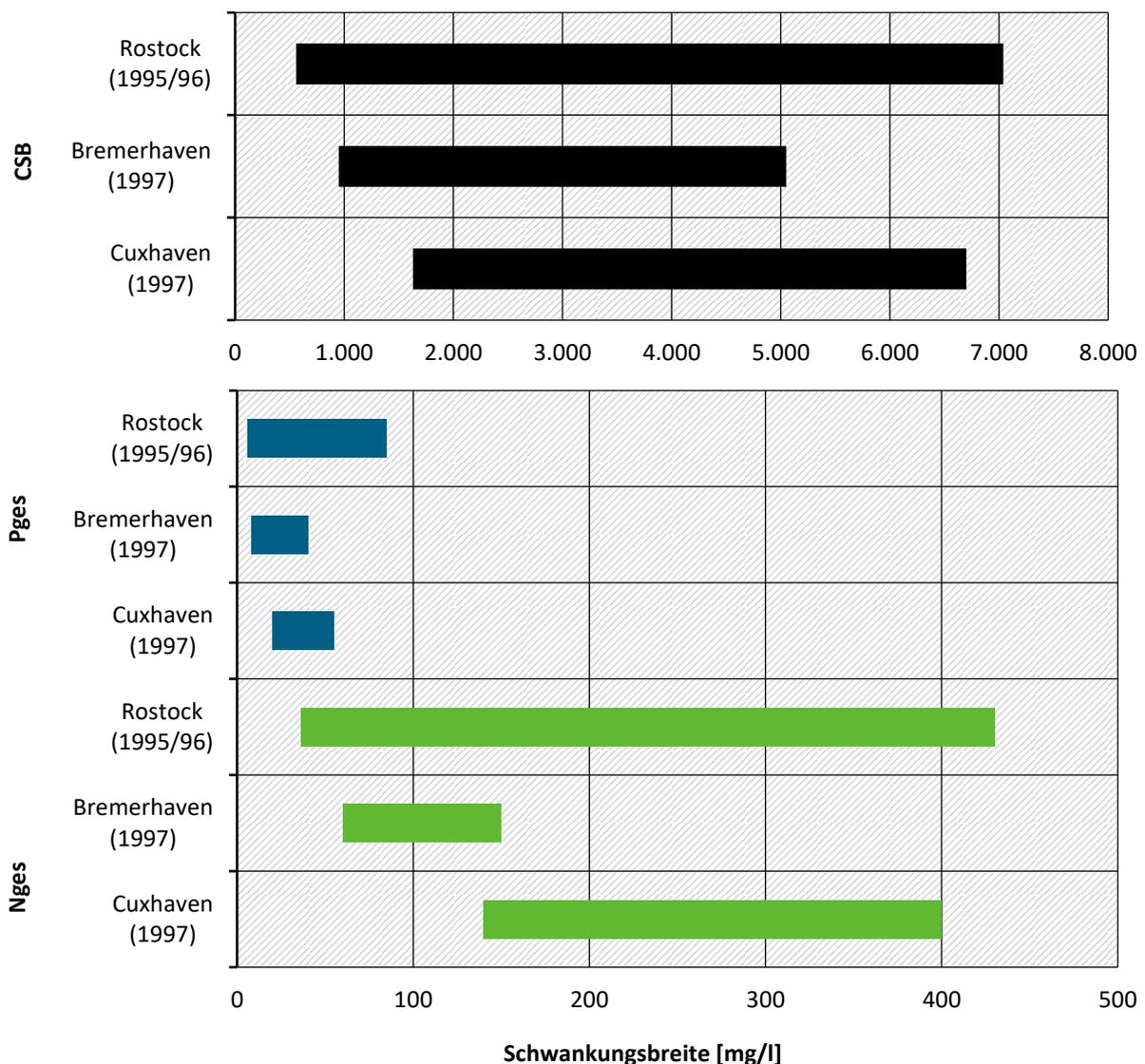
In der Beispielanlage wurde die Zulauf-Phosphorkonzentration von 143 mg/l nach der Flotation auf 80 mg/l reduziert. Das bis dahin im Prozess abgeschiedene Fett und die Flotate werden extern weiterbehandelt. Im Anschluss wird das Abwasser in einem Anaerob-Reaktor behandelt und unter Zugabe weiterer Eisensalze eine Reduktion des Phosphorgehaltes auf 10 mg/l erzielt (Barjenbruch and Steinke, 2015). Die Phosphorkonzentration wird damit in der Vorbehandlung um insgesamt 93 % verringert. Der Phosphor liegt entsprechend zu großen Teilen an Eisen oder Aluminium gebunden im Flotat bzw. Schlamm vor. Das auf diese Weise an Eisen oder Aluminium gebundene Phosphat ist für die Düngung nur sehr eingeschränkt geeignet, da es unter für deutsche Böden üblichen pH-Bedingungen nicht pflanzenverfügbar ist (Krogstad et al., 2005; Römer, 2006).

In Abbildung 110 sind die CSB-, Phosphor- und Stickstoffkonzentrationen der Abwässer aus Industrieanlagen in Cuxhaven, Bremerhaven und Rostock dargestellt. Cuxhaven und Bremerhaven hatten im Jahr 2000 einen Produktionsanteil an der deutschen fischverarbeitenden Industrie von ca. 90% (ATV-DVWK, 2000). In Cuxhaven fällt ein Abwasservolumenstrom von ca. 1,13 Mio. m³/a und im Bremerhaven ca. 1,8 Mio. m³/a an.

In Cuxhaven werden die Abwässer aus der Fischverarbeitung zunächst getrennt mechanisch vorgereinigt und schließlich gemeinsam mit den kommunalen Abwässern biologisch behandelt. In Bremerhaven werden kommunale und betriebliche Abwässer aus der Fischverarbeitung ebenfalls gemeinsam behandelt. (ATV-DVWK, 2000).

Abbildung 110: Nährstoffkonzentrationen der Produktionsabwässer verschiedener Fischverarbeitungsstandorte

Kommunales Abwasser: CSB 300-1.000 mg/l; Phosphor 5-15 mg/l; Stickstoff 25-80 mg/l.



Quelle: ATV-DVWK (2000)

Des Weiteren sollten im Kontext der fischverarbeitenden Industrie auch die Verarbeitungsbetriebe Tierischer Nebenprodukte in Bezug auf Fischnebenprodukte betrachtet werden, da bei der Verarbeitung der Fische große Mengen als Abfall anfallen.

Allein der Anteil der nicht verwertbaren Fischköpfe und Organe beträgt bei der Herstellung ca. 32-40 % des Rohgewichts. Im Durchschnitt bleiben nach der Verarbeitung rund 50-60 % des Fisches für den Verzehr übrig (Santonja et al., 2019). Die Abfälle bei der Verarbeitung werden meist verkauft und zu Fischmehl weiterverarbeitet. Dadurch wird ein großer Teil des Stoffstroms aus der fischverarbeitenden Industrie auf diese Weise verwertet. Der spezifische Anfall an Prozess- und Abwasser aus der Verarbeitung von Fischnebenprodukten beträgt 1,0-1,3 m³/t Rohgewicht (ATV-DVWK, 2000).

C.6.3 Gesetzliche Vorgaben

Tabelle 78: Anforderungen an die Direkteinleitung gemäß AbwV Anhang 7, Fischverarbeitung

Qualifizierte Stichprobe oder 2-h-Mischprobe

Parameter	Konzentration [mg/l]
BSB ₅	25
CSB	110
Ammoniumstickstoff (NH ₄ -N)	10
Stickstoff gesamt (N _{ges})	25
Phosphor gesamt (P _{ges})	2

Quelle: AbwV Anhang 7

Aufgrund der Indirekteinleitung des Abwassers von fischverarbeitenden Betrieben gelten im Normalfall die örtlichen Satzungen zur Einleitung des Abwassers in die Kanalisation. Sonstige fischverarbeitenden Betriebe müssen die in der AbwV 1997 geregelten gesetzlichen Vorgaben für das Abwasser von fischverarbeitenden Betrieben an der Einleitungsstelle in das Gewässer einhalten. Diese Einleitbedingungen sind in Tabelle 78 aufgelistet.

Des Weiteren gelten Schlämme der Fischverarbeitung gemäß BioAbfV 1998 §2 Nummer 1 a) als Bioabfälle, sofern diese an der Anfallstelle nicht mit Abwässern oder Schlämmen außerhalb der spezifischen Produktion vermischt wurden und dürfen gemäß BioAbfV 1998 §10 unvermischt abgegeben, zur Gemischherstellung verwendet oder aufgebracht werden. Für Schlämme, die nicht nur aus der produktionsspezifischen Abwasserbehandlung stammen, gilt hingegen die Abf-KlärV 2017.

C.6.4 Nährstoffpotenzial des Abwassers der Fischverarbeitungsindustrie

Die spezifische Nährstoffkonzentration im Abwasser aus der fischverarbeitenden Industrie ist im Vergleich zu kommunalem Abwasser deutlich höher. Da bei der Vorbehandlung durch Flotation und mechanische Abwasserbehandlung schon ein erheblicher Anteil des Phosphors aus dem Abwasser entfernt werden kann, ist in den dabei entstehenden Schlämmen das größte spezifische Potenzial vorhanden. Der in dieser Vorbehandlung und von direkt einleitenden Betrieben erzeugte Schlamm, kann nach BioAbfV 1998 in der bodenbezogen verwertet werden.

Stickstoff wird auf größeren Anlagen durch Strippung bereits zu Ammoniumdünger verarbeitet und somit zum Teil bereits rückgewonnen (ATV-DVWK, 2000). Unter der Annahme einer mittleren Gesamtabwassermenge von 7,67 Mio. m³ Abwasser und einer Abwasserzusammensetzung nach Barjenbruch (2020), befinden sich im Abwasser der fischverarbeitende Betriebe zwischen 0,307-0,767 Mio. kg Phosphor pro Jahr. Da in einigen großen Betrieben eine gemeinsame Behandlung von kommunalem und betrieblichen Abwasser durchgeführt wird, wird bei Erhalt dieses Status ein erheblicher Anteil davon unter die Phosphorrückgewinnungspflicht auf kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen fallen (siehe Kapitel C.6.2). Für die vorher entnommenen Schlämme gilt dies nicht, wodurch hier gegebenenfalls weiterhin schlecht pflanzenverfügbarer Phosphor bodenbezogen verwertet oder sogar ohne spätere Rückgewinnung aus der Asche verbrannt werden darf.

C.6.5 Auswirkungen der AbfklärV auf die Fischverarbeitungsindustrie

Die AbfklärV 2017 gilt nicht für die Schlämme aus einer rein betrieblichen Abwasserbehandlung. Somit können die Flotate und Schlämme aus der Vorbehandlung gemäß den Regelungen der BioAbfV 1998 entsorgt bzw. verwertet werden. Es ist damit keine gesetzliche Verpflichtung zur Phosphorrückgewinnung ab 2029 verbunden. Dies gilt allerdings nur, solange die produktionspezifischen Abwässer nicht mit sanitärem Abwasser vermischt werden. Da dies nach aktuellem Stand zumindest für einen Teil des Abwassers bei einigen direkteinleitenden Großbetrieben der Fall ist, wird die AbfklärV 2017 hier teilweise mit den entsprechenden Pflichten Auswirkungen haben.

D Eigene Messungen zu Nährstoffkonzentrationen in Abwässern der Milch-industrie

Tabelle 79: Geräteliste zur Vorbereitung und Messung der Abwasserproben

Angaben zu Typ und Hersteller sowie Einsatzbereiche innerhalb des Vorhabens

Gerät	Hersteller	Gerätetyp	Einsatzbereich
Feinwaage	As Wägetechnik	CX 220	Einwaage der Teilmengen zur Probenvorbereitung und Analytik
Ultraschallbad	Bandelin	RK 106	Homogenisierung der filtrierten Abwasserproben vor KW-Extraktion
Trockenschrank	Binder		Trocknung der Filterkuchen der filtrierten Abwasserproben
MLS GmbH	START 1500		Extraktion der KW-löslichen Elemente im Abwasser zur späteren Messung
ICP-OES (optische Spektrometrie)	Thermo Scientific	iCAP 7000	Messung der KW-Extrakte (P, K, Mg, Ca, S, Na)

Tabelle 80: Kalibrierbereich, Bestimmungs- und Nachweisgrenze für Abwasserprobenmessung an der ICP-OES

Feststellung der Bestimmungs- und Nachweisgrenze (in mg/l) nach DIN 32645

Element	Kalibrierbereich	Bestimmungsgrenze	Bestimmungsgrenze in der Probe*	Nachweisgrenze
P	0,5-10	0,15	0,38	0,03
K	0,5-10	0,14	0,35	0,03
Mg	0,5-10	0,10	0,25	0,02
Ca	0,5-10	0,27	0,68	0,06
Na	0,5-10	1,18	2,95	0,28
S	0,5-10	0,30	0,75	0,07

Tabelle 81: Abwasserproben aus der Milchindustrie zur Untersuchung

Probennummern, Entnahmestellen mit Hochlast- (HBT) und Niedriglastbelebungsstufe (NBT) und nach Filtration berechnete Schwebstoffkonzentration (vgl. Kapitel 9.2, S. 165ff.)

Anlage	Tag der Probenahme	Probenahme- stelle	Probe Volumen	Masse Filterkuchen	Schwebstoff- konzentration
			[ml]	[mg]	[mg/l]
i1	1	Zulauf	102	59	577
i1	2	Zulauf	96	30	311
i1	3	Zulauf	100	41	406
i1	4	Zulauf	105	46	433
i1	5	Zulauf	46	27	575
i1	6	Zulauf	110	52	467
i1	1	Ablauf	102	6	56
i1	2	Ablauf	98	0	5
i1	3	Ablauf	103	8	75
i1	4	Ablauf	103	6	60
i1	5	Ablauf	106	2	14
i1	6	Ablauf	109	7	66
i2	1	Zulauf	103	27	266
i2	2	Zulauf	91	29	315
i2	3	Zulauf	91	55	598
i2	4	Zulauf	103	43	416
i2	5	Zulauf	110	50	451
i2	6	Zulauf	111	60	545
i2	7	Zulauf	270	unfiltriert	unfiltriert
i2	8	Zulauf	271	unfiltriert	unfiltriert
i2	1	Ablauf	108	1	7
i2	2	Ablauf	102	1	8
i2	3	Ablauf	109	5	47
i2	4	Ablauf	110	4	40
i2	5	Ablauf	109	9	84

Anlage	Tag der Probenahme	Probenahme- stelle	Probe Volumen	Masse Filterkuchen	Schwebstoff- konzentration
i2	6	Ablauf	108	6	55
i2	7	Ablauf	266	unfiltriert	unfiltriert
i2	8	Ablauf	269	unfiltriert	unfiltriert
i3	1	Zulauf	100	65	653
i3	2	Zulauf	101	81	806
i3	3	Zulauf	105	65	614
i3	4	Zulauf	108	73	672
i3	5	Zulauf	105	56	535
i3	6	Zulauf	108	84	775
i3	1	Ablauf	101	12	123
i3	2	Ablauf	104	11	102
i3	3	Ablauf	103	10	96
i3	4	Ablauf	106	7	62
i3	5	Ablauf	105	8	80
i3	6	Ablauf	106	9	84
i4	1	Zulauf HBT	101	763	7568
i4	2	Zulauf HBT	98	601	6142
i4	3	Zulauf HBT	97	493	5097
i4	4	Zulauf HBT	106	568	5359
i4	1	Zulauf NBT	94	172	1836
i4	2	Zulauf NBT	107	124	1158
i4	3	Zulauf NBT	98	83	845
i4	4	Zulauf NBT	103	106	1020
i4	1	Ablauf HBT	85	144	1699
i4	2	Ablauf HBT	97	351	3613
i4	3	Ablauf HBT	97	382	3946
i4	4	Ablauf HBT	98	330	3366
i4	1	Ablauf	96	14	145

Anlage	Tag der Probenahme	Probenahme-stelle	Probe Volumen	Masse Filterkuchen	Schwebstoff-konzentration
i4	2	Ablauf	96	0	5
i4	3	Ablauf	95	20	208
i4	4	Ablauf	95	13	138

Tabelle 82: Nährstoffkonzentrationen im Abwasser der gewerblichen Abwasserbehandlungs-anlage i1

Endkonzentration in mg/l nach Königswasserextraktion nach Messtag und als Mittel

i1 Probe-tag	Probenahme-stelle	K	Na	Mg	Ca	P	S
1	Zulauf	845,0	642,2	17,5	138,1	109,5	21,3
2	Zulauf	581,7	504,1	17,9	165,9	83,8	17,9
3	Zulauf	613,2	620,0	17,5	138,1	88,9	21,5
4	Zulauf	563,7	596,7	19,6	145,2	89,3	21,6
5	Zulauf	740,7	574,1	13,5	100,9	86,1	20,4
6	Zulauf	660,1	742,7	20,5	117,9	95,6	24,4
1	Ablauf	393,0	716,8	99,6	30,0	1,2	103,8
2	Ablauf	353,0	667,2	88,9	23,9	0,9	111,0
3	Ablauf	396,7	725,2	95,6	31,5	0,9	118,8
4	Ablauf	416,2	724,6	80,4	47,4	2,3	130,7
5	Ablauf	442,1	736,1	91,2	44,0	0,7	117,0
6	Ablauf	460,9	762,8	99,7	34,2	0,9	128,0
Mittel-wert	Zulauf	667,4	613,3	17,7	134,4	92,2	21,2
Mittel-wert	Ablauf	410,3	722,1	92,6	35,2	1,1	118,2

Tabelle 83: Nährstoffkonzentrationen im Abwasser der gewerblichen Abwasserbehandlungsanlage i2

Endkonzentration nach Königswasserextraktion nach Messtag und als Mittel

i2 Probetag	Probenahmestelle	Abwassermenge	K	Na	Mg	Ca	P	S
		[m ³]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
1	Zulauf	2.946	45,8	836,7	16,1	43,6	10,0	10,1
2	Zulauf	3.007	50,1	574,3	15,4	58,9	10,6	6,0
3	Zulauf	2.864	77,4	792,0	13,9	57,8	15,3	6,7
4	Zulauf	3.073	76,2	551,1	15,3	64,8	15,4	9,0
5	Zulauf	2.544	73,4	873,4	10,3	36,5	11,2	14,2
6	Zulauf	k.A.	110,7	978,8	16,0	74,4	18,4	15,4
7	Zulauf	3.098	66,3	684,1	15,8	57,9	12,0	3,3
8	Zulauf	2.904	82,3	731,7	12,2	67,2	20,7	11,9
1	Ablauf	2.946	62,3	762,0	10,8	22,1	0,6	34,0
2	Ablauf	2.862	51,9	755,6	10,9	17,8	0,4	33,5
3	Ablauf	2.642	69,9	664,1	10,5	15,3	< 0,4	32,6
4	Ablauf	2.715	46,4	685,4	11,0	14,6	< 0,4	32,3
5	Ablauf	2.815	53,1	728,0	10,7	20,5	0,8	27,4
6	Ablauf	k.A.	55,7	715,9	10,0	19,4	0,6	25,8
7	Ablauf	2.572	74,8	780,9	13,5	19,1	0,6	27,5
8	Ablauf	2.546	59,5	712,8	14,3	29,2	1,3	31,3
Mittelwert	Zulauf	2.919	72,8	752,8	14,4	57,6	14,2	9,6
Mittelwert	Ablauf	2.728	59,2	725,6	11,5	19,7	0,6	30,6

Tabelle 84: Nährstoffkonzentrationen im Abwasser der gewerblichen Abwasserbehandlungsanlage i3

Endkonzentration nach Königswasserextraktion und Filteraufschluss (soweit möglich, vgl. Kapitel 9.2, S. 165) nach Messtag und als Mittel

i3 Probetag	Probenahmestelle	Abwassermenge	K	Na	Mg	Ca	P	S
		[m ³]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
1	Zulauf	3.310	13,8	316,0	18,6	105,2	26,4	21,1
2	Zulauf	2.873	16,7	250,5	17,4	90,2	23,6	18,0
3	Zulauf	2.617	23,5	283,6	19,4	92,0	22,5	26,6
4	Zulauf	2.983	24,8	249,7	20,4	90,1	27,0	10,6
5	Zulauf	k.A.	25,0	265,2	23,9	101,2	23,5	19,3
6	Zulauf	3.046	26,3	271,8	19,8	97,0	28,6	25,2
1	Ablauf	3.317	30,1	341,6	17,4	25,4	<< 0,4	92,2
2	Ablauf	3.310	32,8	326,3	17,9	23,3	<< 0,4	91,1
3	Ablauf	2.873	36,0	344,6	19,3	24,5	<< 0,4	95,4
4	Ablauf	2.617	37,2	303,0	20,0	38,7	<< 0,4	94,3
5	Ablauf	2.983	21,7	252,7	17,5	26,7	<< 0,4	76,1
6	Ablauf	k.A.	31,6	272,4	19,0	24,6	<< 0,4	84,4
Mittelwert	Zulauf	3.024	21,7	272,8	19,9	95,9	25,3	20,2
Mittelwert	Ablauf	3.024	31,6	306,8	18,5	27,2	<< 0,4	88,9

Tabelle 85: Nährstoffkonzentrationen im Abwasser der gewerblichen Abwasserbehandlungsanlage i4

Endkonzentration nach Königswasserextraktion und Filteraufschluss (soweit möglich, vgl. Kapitel 9.2, S. 165) nach Messtag und als Mittel; Proben von Hochlast- (HBT) und Niedriglastbelebungsstufe (NBT)

i4 Probetag	Probenahmestelle	Abwassermenge	K	Na	Mg	Ca	P	S
		[m³]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
1	Zulauf HBT	427	249,9	229,0	19,4	148,6	88,6	46,1
2	Zulauf HBT	363	150,5	273,5	22,1	165,8	84,3	64,1
3	Zulauf HBT	305	220,3	348,4	20,3	175,1	108,0	50,5
4	Zulauf HBT	k.A.	256,6	296,7	25,5	317,1	136,1	55,7
1	Zulauf NBT	1683	42,9	348,7	25,0	146,2	19,7	31,8
2	Zulauf NBT	1756	34,4	274,9	26,5	153,4	22,5	25,0
3	Zulauf NBT	1325	17,0	328,1	30,5	244,7	25,5	40,5
4	Zulauf NBT	k.A.	53,8	338,1	29,5	169,2	30,9	30,1
1	Ablauf HBT	k.A.	269,9	315,2	20,9	171,8	111,7	26,8
2	Ablauf HBT	k.A.	241,8	280,6	20,4	243,3	114,2	30,0
3	Ablauf HBT	k.A.	274,3	318,9	20,6	178,8	123,2	34,9
4	Ablauf HBT	k.A.	230,7	289,2	20,5	166,2	100,0	27,0
1	Ablauf	1843	26,8	324,6	19,5	39,2	< 0,4	27,2
2	Ablauf	1638	35,7	333,2	19,8	32,2	0,4	28,6
3	Ablauf	1297	50,6	336,7	21,6	32,7	< 0,4	30,3
4	Ablauf	k.A.	40,0	350,5	20,1	33,8	< 0,4	30,8
Mittelwert	Zulauf HBT	365	219,3	286,9	21,8	201,6	104,3	54,1
Mittelwert	Zulauf NBT	1.588	37,0	322,5	27,9	178,3	24,6	31,8
Mittelwert	Ablauf HBT		254,2	301,0	20,6	190,0	112,3	29,7
Mittelwert	Ablauf	1.593	38,2	336,3	20,2	34,5	< 0,4	29,2

Tabelle 86: Zusatzfrachten durch Filteraufschluss

Berechnet auf Basis der Nährstoffgehalte im extrahierten Filtrerrückstand und der Schwebstoffkonzentration im Vergleich zur ursprünglich gemessenen Konzentration in den filtrierten aufgeschlossenen Abwasserproben (vgl. Kapitel 9.2, S. 165)

Probe	Probenahme- stelle	K	Na	Mg	Ca	P	S
1-i3	Zulauf	2%	0%	16%	132%	126%	8%
2-i3	Zulauf	5%	1%	9%	103%	58%	8%
3-i3	Zulauf	4%	0%	8%	137%	57%	8%
4-i3	Zulauf	3%	0%	9%	89%	62%	7%
5-i3	Zulauf	3%	0%	8%	117%	55%	17%
6-i3	Zulauf	3%	0%	5%	57%	39%	10%
1-i4	Zulauf HBT	0%	1%	5%	6%	31%	103%
2-i4	Zulauf HBT	1%	1%	5%	6%	21%	46%
3-i4	Zulauf HBT	1%	1%	5%	6%	15%	74%
4-i4	Zulauf HBT	8%	7%	27%	109%	32%	59%
1-i4	Zulauf NBT	2%	1%	7%	68%	33%	13%
2-i4	Zulauf NBT	4%	1%	8%	61%	43%	21%
3-i4	Zulauf NBT	25%	2%	25%	153%	173%	46%
4-i4	Zulauf NBT	3%	1%	12%	102%	62%	27%
1-i4	Ablauf HBT	4%	3%	40%	246%	22%	63%
2-i4	Ablauf HBT	4%	4%	28%	160%	30%	60%
3-i4	Ablauf HBT	5%	4%	72%	137%	41%	70%
4-i4	Ablauf HBT	2%	2%	17%	73%	14%	45%

Tabelle 87: Wiederfindungsrate der Nährstoffkonzentration nach Königswasserextraktion im Abwasser der Anlage i1

Im Vergleich zur ursprünglich gemessenen nicht aufgeschlossenen filtrierten Probe (vgl. Kapitel 9.2, S. 165)

i1 Probe-tag	Probenahme-stelle	K	Na	Mg	Ca	P	S
1	Zulauf	106%	100%	97%	124%	109%	98%
2	Zulauf	105%	102%	106%	124%	103%	92%
3	Zulauf	111%	103%	98%	122%	107%	103%
4	Zulauf	99%	95%	105%	108%	99%	99%
5	Zulauf	109%	101%	73%	95%	92%	111%
6	Zulauf	98%	97%	94%	104%	93%	122%
1	Ablauf	88%	97%	126%	65%	136%	89%
2	Ablauf	94%	99%	104%	67%	124%	98%
3	Ablauf	94%	93%	99%	75%	119%	98%
4	Ablauf	93%	96%	82%	102%	159%	123%
5	Ablauf	94%	97%	96%	100%	116%	93%
6	Ablauf	92%	93%	100%	73%	108%	98%
Mittelwert	Zulauf	105%	100%	95%	113%	100%	104%
Mittelwert	Ablauf	92%	96%	101%	80%	127%	100%

Tabelle 88: Wiederfindungsrate der Nährstoffkonzentration nach Königswasserextraktion im Abwasser der Anlage i2

Im Vergleich zur ursprünglich gemessenen nicht aufgeschlossenen filtrierten Probe (vgl. Kapitel 9.2, S. 165)

i2 Probe-tag	Probenah-mestelle	K	Na	Mg	Ca	P	S
		[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
1	Zulauf	84%	93%	128%	92%	112%	55%
2	Zulauf	98%	98%	117%	89%	95%	47%
3	Zulauf	93%	99%	107%	86%	110%	53%
4	Zulauf	91%	97%	104%	88%	106%	53%
5	Zulauf	104%	92%	113%	116%	105%	116%
6	Zulauf	102%	109%	115%	114%	102%	102%
7	Zulauf	Keine Messung von nicht aufgeschlossener Probe					
8	Zulauf	Keine Messung von nicht aufgeschlossener Probe					
1	Ablauf	96%	89%	100%	120%	98%	90%
2	Ablauf	89%	100%	102%	172%	111%	93%
3	Ablauf	112%	80%	99%	118%	97%	88%
4	Ablauf	80%	93%	105%	122%	111%	89%
5	Ablauf	77%	92%	99%	120%	95%	85%
6	Ablauf	81%	92%	99%	121%	93%	82%
7	Ablauf	99%	93%	126%	132%	102%	85%
8	Ablauf	82%	90%	133%	126%	96%	102%
Mittelwert	Zulauf	95%	98%	114%	98%	105%	71%
Mittelwert	Ablauf	89%	91%	108%	129%	101%	89%

Tabelle 89: Wiederfindungsrate der Nährstoffkonzentration nach Königswasserextraktion im Abwasser der Anlage i3

Im Vergleich zur ursprünglich gemessenen nicht aufgeschlossenen filtrierten Probe (vgl. Kapitel 9.2, S. 165)

i3 Probe-tag	Probenah-mestelle	K	Na	Mg	Ca	P	S
		[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
1	Zulauf	90%	95%	107%	157%	130%	98%
2	Zulauf	91%	92%	99%	99%	102%	90%
3	Zulauf	98%	97%	106%	124%	121%	98%
4	Zulauf	87%	88%	95%	88%	112%	51%
5	Zulauf	103%	89%	133%	150%	113%	67%
6	Zulauf	93%	101%	108%	132%	118%	68%
1	Ablauf	140%	251%	136%	109%	143%	194%
2	Ablauf	97%	101%	94%	98%	142%	102%
3	Ablauf	126%	105%	106%	105%	185%	117%
4	Ablauf	121%	98%	106%	138%	209%	110%
5	Ablauf	83%	105%	101%	129%	157%	100%
6	Ablauf	102%	103%	94%	106%	156%	98%
Mittelwert	Zulauf	93%	93%	108%	125%	116%	79%
Mittelwert	Ablauf	106%	102%	100%	114%	165%	105%

Tabelle 90: Wiederfindungsrate der Nährstoffkonzentration nach Königswasserextraktion im Abwasser der Anlage i4

Im Vergleich zur ursprünglich gemessenen nicht aufgeschlossenen filtrierten Probe (vgl. Kapitel 9.2, S. 165); Proben von Hochlast- (HBT) und Niedriglastbelebungsstufe (NBT)

i4 Probe- tag	Probenahme- stelle	K	Na	Mg	Ca	P	S
		[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
1	Zulauf HBT	79%	95%	97%	110%	116%	102%
2	Zulauf HBT	173%	167%	185%	205%	206%	130%
3	Zulauf HBT	107%	99%	115%	131%	146%	122%
4	Zulauf HBT	95%	94%	126%	112%	147%	111%
1	Zulauf NBT	96%	90%	101%	103%	101%	99%
2	Zulauf NBT	97%	93%	107%	106%	101%	106%
3	Zulauf NBT	112%	101%	112%	118%	112%	179%
4	Zulauf NBT	103%	95%	107%	112%	107%	115%
1	Ablauf HBT	99%	105%	101%	104%	97%	14%
2	Ablauf HBT	108%	106%	121%	364%	114%	21%
3	Ablauf HBT	106%	104%	112%	143%	106%	56%
4	Ablauf HBT	113%	109%	98%	132%	112%	95%
1	Ablauf	76%	96%	107%	117%	124%	110%
2	Ablauf	118%	124%	132%	158%	156%	138%
3	Ablauf	122%	103%	130%	166%	142%	135%
4	Ablauf	125%	101%	121%	148%	141%	131%
Mittel- wert	Zulauf HBT	113%	114%	131%	139%	154%	116%
Mittel- wert	Zulauf NBT	102%	94%	107%	110%	105%	125%
Mittel- wert	Ablauf HBT	106%	106%	108%	186%	107%	47%
Mittel- wert	Ablauf	110%	106%	122%	147%	141%	128%

Tabelle 91: Nährstofffrachten in direkt eingeleitetem, behandeltem Abwasser und Klärschlamm der beprobten Anlagen aus der Milchindustrie

Im Vergleich zu mittleren Nährstofffrachten in kommunalem Klärschlamm und Abwasser aus Auswertung der Rohdaten der Klärschlammberichte (vgl. Kapitel 4.1) und der Thru.de-Rohdaten (vgl. Kapitel 3.1)

Jahresfrachten [kg/a]	P	K	Mg	Ca	Na
i2 Abwasser	605	58.765	11.361	19.620	723.078
i3 Abwasser	117	34.686	20.418	29.992	337.446
i4 Abwasser	166	21.629	11.708	20.195	195.187
GK 4b Abwasser Mittel	1.678				
GK 4b Abwasser Median	1.017				
GK 5 Abwasser Mittel	2.491				
GK 5 Abwasser Median	1.141				
i2 Schlamm*	14.544	18.603	4.056	42.190	74.329
i3 Schlamm*	27.921		1.593	76.272	
i4 Schlamm*	27.803	29.725	7.239	107.641	28.640
GK 4b Klärschlamm Mittel	18.659	1.778	3.378	61.084	
GK 4b Klärschlamm Median	11.352	1.075	2.384	19.434	
GK 5 Klärschlamm Mittel	49.816	3.436	10.399	141.382	
GK 5 Klärschlamm Median	29.868	2.336	5.745	64.023	

