

Wilhelm Römer¹, Michael Gründel², Friedrich Güthoff²

U-238, U-235, Th-232 und Ra-226 in einigen ausgewählten Rohphosphaten, Phosphatdüngern, Boden- sowie Pflanzenproben aus einem P-Düngungsversuch*

Concentrations of U-238, U-235, Th-232 and Ra-226 in some selected raw phosphates, phosphate fertilizers, soil and plant samples from a long term P fertilization experiment

200

Zusammenfassung

Das Ziel war, die Belastung von acht verschiedenen Rohphosphaten (RP) aus drei Kontinenten, sieben älteren bzw. gegenwärtig genutzten Phosphatdüngern sowie fünf neuartigen P-Düngern aus dem P-Recycling (Abwasser, Klärschlamm) mit den radioaktiven Uran (U)-Isotopen U-238, U-235, sowie Th-232 und Ra-226 zu messen. Darüber hinaus wurden 16 Parzellen eines längerfristigen P-Düngungsversuches (P-0 = ohne P; P-3 = 900 kg P als Rohphosphat (RP) ha⁻¹; P-9 = 2700 kg P als Triple-superphosphat (TSP) ha⁻¹ in 23 Jahren) beprobt und Böden und Pflanzenmaterial auf ihre U-238-Belastung getestet. Die Radioaktivität wurde mit physikalischen Messmethoden in den Proben direkt bestimmt.

Alle RP, ausgenommen Kola-Apatit, hatten eine spezifische U-238 Aktivität von 96–1164 Bq kg⁻¹ Material. Diese Werte waren 10- bis 100-mal höher als die der Thomasphosphate, des Diammoniumphosphates (DAP) sowie der P-Recyclingprodukte. Die spezifische Aktivität des U-235 war 9- bis 17-mal niedriger als die aus U-238. Kola-Apatit enthielt nur 5 mg U kg⁻¹ Substanz. Das war signifikant niedriger als der Wert der RP aus Burkina Faso, Gafsa, North Carolina und Israel. Für die Handelsdünger Superphosphat, TSP, „Novaphos“, „Hyperphosphat“ und „Dolophos“ wurden 400–700 mg U kg⁻¹ P ermittelt. Das DAP sowie die P-Recyclingprodukte waren nahezu frei von Uran-Isotopen. Der Th-232-Gehalt der

RP und der meisten P-Dünger lag zwischen der Nachweisgrenze und 9 mg Th kg⁻¹ Substanz. Kola-Apatit enthielt 19 mg Th kg⁻¹. DAP und die Recyclingprodukte waren nahezu frei von Th. Die Ra-226-Gehalte je kg Substanz variierten auf sehr niedrigem Niveau: 3–31 ng Ra für RP und Superphosphate; 1,9 ng Ra für Kola-Apatit, 0,4 ng Ra für die Thomasphosphate und 0,1 ng für die P-Recyclingprodukte.

Die Feldversuchsparzellen ergaben im Mittel der acht Nullparzellen eine mittlere U-238 Aktivität von 34,1 ± 3,4 Bq kg⁻¹ Boden, die mit 900 kg P (RP) gedüngten Parzellen 33,5 ± 1,9 Bq kg⁻¹ und die mit 2700 kg P (TSP) gedüngten Parzellen 33,9 ± 0,5 Bq kg⁻¹. In den Raps-samen wurden unabhängig von der P-Düngung 1,3–2,4 Bq kg⁻¹ gemessen. In Stichproben des Rapsstrohs lagen die Messwerte im Bereich des Messfehlers. D.h. weder im Boden noch in den Pflanzen konnte selbst eine P-Düngung in Höhe von 2700 kg P ha⁻¹ (= 100 Jahre × 27 kg P a⁻¹) eine eindeutige Anhebung der U-238-Gehalte bewirken.

Schlussfolgerungen: Die gegenwärtige niedrige Nuklidbelastung der Böden sollte erhalten bleiben durch die Anwendung nuklidarmer P-Dünger wie z.B. uranarmes DAP, P-Recyclingprodukte und Wirtschaftsdünger (z.B. Stallmist, Gülle), die nahezu frei von Nukliden sind. Neue kostengünstige Technologien zur Herstellung nuklidarmer P-Mineraldünger sind zu entwickeln. Weitere in Deutschland noch vorhandene langfristige P-Düngungsversuche sind zu nutzen, um mögliche Gefahrenpotentiale toxischer Nuklide sicherer bewerten zu können. Dabei sind sowohl die Ober- als auch die Unterböden zu

* Für Herrn Prof. Dr. Günther SCHILLING in Halle/Saale zum 80. Geburtstag

Institut

Department für Nutzpflanzenwissenschaften, Universität Göttingen, Göttingen¹
Institut für physikalische Chemie, Universität Göttingen, Göttingen²

Kontaktanschrift

Prof. Dr. Wilhelm Römer, Department für Nutzpflanzenwissenschaften, Abteilung Pflanzenernährung und Ertragsphysiologie, Universität Göttingen, Carl-Sprengel-Weg 1, 37075 Göttingen, E-Mail: awroemer@web.de

Zur Veröffentlichung angenommen

März 2010

untersuchen. Die Pflanzenzüchtung sollte Genotypen selektieren, die eine möglichst geringe genetische Veranlagung zur Aufnahme und Verlagerung von Uran haben.

Stichwörter: Uran, Thorium, Radium, Phosphatdünger, Rohphosphat, Superphosphat, Phosphatrecycling, Struvit, Nuklid-Kontamination

Abstract

In this paper we present the results of experiments measuring the concentrations of four nuclides (U-238, U-235, Th-232, Ra-226) in eight different phosphate rock (RP) samples from three continents, seven commercially used fertilizers and five P fertilizers from P recycling of waste materials. The total concentration of radioactive isotopes was determined with physical measurements. The uranium (U) concentration in the phosphate fraction of the fertilizers (mg U/kg P) was subsequently calculated.

Most phosphate rocks and the respective P fertilizers contained a specific U-238 activity of 96–1164 Bq kg⁻¹ material, which was 10 to 100 times higher, when compared to the specific activity of basic slags or P fertilizers from P recycling and diammonium phosphate (DAP). The activity of U-235 in these phosphates was 9 to 17 times lower than that found in U-238. Apatite from the Kola Peninsula, which is of magmatic origin, contained a total of 5 mg U per kg substance. This was much lower (six to twenty times) than that of phosphate rock from Burkina Faso, Gafsa, North Carolina and Israel. For the commercial fertilizers, single superphosphate (SSP), triple superphosphate (TSP), “Novaphos”, “Hyperphos” and “Dolophos” the U content varies from 400 to 750 mg kg⁻¹ P. P fertilizers recycled from waste water, sewage sludge, slurry etc. and DAP are only minimally contaminated by the measured nuclides. The Th-232 content of phosphate rocks and most of the P fertilizer samples that we measured ranged in concentration from below the detection limit up to 9 mg kg⁻¹, except for the sample from Kola apatite, whose Th-232 concentration was 19 mg kg⁻¹. DAP and fertilizers from P recycling were nearly free of Th-232. The Ra-226 content per kg material varied by the origin of the sample: 0.1 ng for P fertilizer from P recycling, 0.4 ng for basic slag, 1.9 ng for Kola apatite, and 3 to 31 ng for the phosphate rocks and for SSP and TSP. The measurement of U-238 activity of soil samples from a long-term P-fertilization field experiment showed the following values: Untreated plots: 34.1 Bq kg⁻¹, plots with 900 kg P ha⁻¹ (RP): 33.5 Bq kg⁻¹, plots with 2700 kg P ha⁻¹ (TSP): 33.9 Bq kg⁻¹ soil. Independent of P fertilization, rape seeds contained 1.3–2.4 Bq kg⁻¹, and rape straw showed values below the detection limit. That means fertilization with 2700 kg P ha⁻¹ did not significantly increase U-238 activity in soils and plants. Conclusions: The present low contamination of agricultural land should be maintained by fertilizers low in nuclide contents. Especially fertilizers from P recycling and

manure can be recommended because they are nearly free of toxic nuclides. Low cost technologies for the production of low nuclide P fertilizers have to be developed. Available long term P fertilization field experiments in Germany should be used for a more accurate assessment of the real toxicity danger caused by P fertilizers. The plots of the field experiments have to be analysed not only in the upper 25 cm but also in the deeper layers. Plant breeders should develop new crop cultivars with a very low genetic potential of U uptake and translocation into shoots.

Key words: Uranium, thorium, radium, phosphate fertilizers, phosphate rock, superphosphate, phosphate recycling, struvite, nuclide contamination

Einleitung

Phosphathaltige Mineraldünger werden seit 1843 in England, seit 1855 in Deutschland großtechnisch hergestellt und angewendet (SCHILLING et al., 2000). Gegenwärtig beläuft sich die P-Düngerproduktion und -Anwendung weltweit auf 14×10^6 t Phosphor (P) jährlich (ANONYM, 2004). Wenn diese P-Mineraldünger solche Elemente wie Uran (U) oder andere Elemente seiner Zerfallsreihe wie z.B. Thorium (Th) (SCHNUG et al., 1996), enthalten, so könnten sie in die Böden und schließlich in die Pflanzen und somit in die Nahrungskette bis zum Menschen gelangen.

Solche Mutmaßungen beschäftigten die Wissenschaftler schon in den 60iger Jahren. MENZEL (1968) untersuchte 316 Rohphosphate aus allen fünf Kontinenten auf ihre Gehalte an U, Radium (Ra) und Th. Aber er resümierte: “Phosphate fertilizer applications probably have not resulted, or will not result, in an appreciable radiation hazard. The evaluation just given applies to the most intensive known applications of phosphate fertilizers.” Aber 37 Jahre später kommen RIGHI et al. (2005) nach der Untersuchung einer großen Anzahl von Phosphaterzen, Düngern, Zwischenprodukten und Abwässern auf sieben verschiedene Isotope zu dem Schluss: “It is underlined how chemical fertilizer application for long periods might induce an increase in natural radioactivity concentration in soils, thus entailing a possible dose increase to the population.” Während also hier die mögliche Erhöhung der Strahlenbelastung infolge langjähriger P-Düngeranwendung gesehen wird, stellen andere Autoren den schädlichen Schwermetallcharakter solcher Elemente, also deren toxische Wirkung, in den Vordergrund (KRATZ und SCHNUG, 2005) und bestehen auf der Pflicht des Staates zur Gesundheitsvorsorge (SCHNUG et al., 2008). Von gesetzgeberischer Seite ist in Deutschland folgende Situation gegeben: Die Bodenschutzverordnung von 1998 nennt für U keinen tolerierbaren Gesamtgehalt in Ackerböden. Das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) (BfR, 2007) sieht kein Risiko für Verbraucher in Bezug auf die Aufnahme von U mit der Nahrung. Das gilt auch für das Trinkwasser. In der Mineralwasserverord-

nung existiert zumindest ein Grenzwert für den Urangelhalt zur Deklaration als Säuglingsnahrung. Die neueste Studie des Bundesamtes für Strahlenschutz (BfS, 2009) räumt zwar ein, dass im Fall von Kleinkindern die totale Dosis von $0,1 \text{ mSv a}^{-1}$ in 22,5% der untersuchten Fälle überschritten wurde, aber eine akute Gefahr auch für Babies nicht existiere. Zudem resultiert diese Dosis nicht vom Urangelhalt. Insgesamt kann der Schluss gelten: Die mögliche Belastung der Bevölkerung mit toxischen Radionukliden wie U aus der Nahrung und dem Trinkwasser ist unbedeutend. SCHNUG et al. (2008) und EKARDT und SCHNUG (2008) sehen die Situation differenzierter. Aus ihrer Sicht ist der gegenwärtige Stand der gesetzlichen Regelungen (national und in der EU) in Bezug auf die Aspekte des Urans in den wichtigen Umweltkompartimenten Boden und Grundwasser unbefriedigend. Sie vertreten unter anderem die Meinung: "German soil protection law is only applicable for the alleviation and not the prevention of damage with view to uranium." Sie verlangen Änderungen aus gesamtgesellschaftlicher Sicht, wobei z.B. festzulegende Grenzwerte nicht durch Interessen von Lobby-Gruppen wie z.B. der chemischen Industrie und der konventionell wirtschaftenden Landwirte beeinflusst werden dürfen.

Es gibt keinen Zweifel daran, dass die Landwirtschaft eine Mitverantwortung für die Qualität der Nahrungsmittel und für das Trinkwasser in vielen Regionen hat. D.h. der Eintrag von unerwünschten Agrochemikalien in die Pflanzen und möglicherweise über den Boden in das Grund- und/oder Oberflächenwasser muss minimiert werden. Deshalb gibt es Forderungen für eine nachhaltige Landwirtschaft. Dazu gehört auch der Einsatz schadstoffarmer Mineräldünger und wenn möglich eine klare Deklaration der Dünger einschließlich der unerwünschten Begleitstoffe (KRATZ und SCHNUG, 2005 und 2006). Zu den möglichen unerwünschten Schadstoffen im Dünger gehören ohne Zweifel die toxischen Radioisotope U-238, U-235, Th-232 und Ra-226.

Das Ziel der Untersuchungen war deshalb, die Gehalte dieser Isotope sowohl in Rohphosphaten verschiedener Herkunft als auch in bekannten und neuen P-Düngern zu messen. Ein besonderes Anliegen war es, neuartige P-Dünger wie sie beim P-Recycling von Klärschlamm und Tiermehlen etc. anfallen vergleichend mitzuprüfen. Ergänzend zu den 20 verschiedenen „P-Düngerstoffen“ wurden einige Boden- und Pflanzenproben aus einem längerfristigen P-Düngungsversuch (RÖMER et al., 2004) auf das U-238 Isotop getestet, um zu sehen, ob im Boden bzw. in den Pflanzen messbare U-238-Gehalte bei variiertem P-Düngung auftreten.

Material und Methoden

Details zu den P-Düngern

Die P-Verbindungen sind drei Gruppen (vgl. Tab. 2) zugeordnet. Zu Gruppe I gehören Rohphosphate (RP) aus fünf verschiedenen Ländern: Burkina Faso (2 Proben), Tunesien (Gafsa), USA (North Carolina), Israel, Russland

(Halbinsel Kola) sowie die zwei gegenwärtig gehandelten Produkte „Hyperphosphat“ und „Dolophos“ (Firma SeNaPro, Pommelsbrunn). Die Verbindungen Nr. 1, 2, 3, 4 und 8 sind Restproben aus Untersuchungen zur P-Düngewirkung durch TIMMERMANN (1970).

Zur Gruppe II (P-Dünger aus sauren oder basischen Aufschlüssen) gehören Nr. 9: Superphosphat, Nr. 10: Triplesuperphosphat (TSP) und Nr. 11: Diammoniumphosphat (DAP). Nr. 10 und Nr. 11 wurden 2007 in Deutschland gekauft, Nr. 9 vor etwa 10 Jahren. Nr. 12 „Novaphos“ ist ein heute nicht mehr lieferbares teilaufgeschlossenes Rohphosphat. Nr. 13 ist ein mit basischem Aufschluss (Na_2CO_3 , SiO_2 , 1200°C) verarbeitetes Rohphosphat (Kola-Apatit) aus der ehemaligen DDR, dort „Alkalisinterphosphat“ genannt, in der BRD „Rhenianaphosphat“.

Zur Gruppe III (P-Dünger nicht aus Rohphosphaten) gehören zwei Thomasphosphate Nr. 14 und 15 in Untergruppe III a (30 Jahre alt). Zur Gruppe III b gehören fünf P-Verbindungen aus dem P-Recycling von 2007. Die Produkte Nr. 16–18 sind Endprodukte aus dem so genannten „Seaborne Processing“ nach VESTEAGER (2003). Dabei wird der Klärschlamm nach der Fermentation (Faulturm) mit Mineralsäuren (z.B. H_2SO_4) behandelt, um die Phosphate wieder in Lösung zu bringen. Danach werden durch schrittweise Anhebung des pH-Wertes die Schwermetalle gefällt und separiert. Später werden Ca-, Fe- oder Mg-Salze (z.B. Chloride) zugesetzt um das Phosphat zu fällen. So entstehen P-Dünger vorwiegend als Ca-, Fe- oder Mg-Phosphate. Nr. 19 und 20 sind Struvit-Produkte ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) aus den Wasserwerken Berlin und Heilbronn). Struvit fällt unter bestimmten Bedingungen in der Abwasserbehandlung spontan aus. Dieser Prozess wird heute zielgerichtet ausgenutzt, um das neue P-Düngemittel Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP) im technischen Maßstab herzustellen (HEINZMANN und ENGEL, 2003).

Alle Produkte waren pulverisiert auf Partikel $< 0,16 \text{ mm}$. Für weitere Einzelheiten vgl. RÖMER (2006). Die P-Gehalte aller Produkte sind in Tab. 3 aufgeführt.

Proben des Feldversuchs

1983 wurde von A. JUNGK in der Leineau bei Göttingen (Süd-Niedersachsen) ein längerfristiger P-Düngungsversuch mit variierten P-Düngerformen und P-Dünger-mengen angelegt. Tab. 1 zeigt wichtige Kenndaten des Bodens. Resultate dazu findet man u.a. bei RÖMER et al. (2004). In dem Feldexperiment wurden in Deutschland gehandeltes TSP und Hyperphosphat eingesetzt. D.h. die Düngerchargen wechselten mit den Jahren. Ihr Gehalt an etwaigen Isotopen z.B. des Urans wurde nicht ermittelt, da die Frage nach einer eventuellen Belastung der P-Dünger mit Radionukliden zu dieser Zeit nicht gestellt wurde. So ist unklar, welche absolute Menge der jeweiligen Isotope auf die Parzellen gelangte. Es wurde wie in der Praxis verfahren. Um eventuelle Differenzen im Gehalt der Bodenproben aus den jeweiligen Parzellen zu finden, wurden 2006 die Parzellen beprobt, die von Anbeginn (1983) keine P-Dünger erhalten hatten (P-0 - Parzellen) und jene die bis 1994 relativ hohe P-Mengen (insgesamt

Tab. 1. Kenndaten des Oberbodens (0–25 cm) zu Versuchsbeginn 1983
Top soil properties (0–25 cm) at the beginning of the experiment 1983

Ton %	Schluff %	Sand %	Humus %	Trockenrohdichte g cm ³	CAL-P mg kg ⁻¹	pH (CaCl ₂)
16	61	23	2,0	1,35	50–70	7–7,2

Tab. 2. Spezifische Aktivitäten der gemessenen Isotope in den P-Verbindungen
Specific activity of the measured isotopes of the different P compounds

Nr.	Phosphatverbindungen	Bq kg ⁻¹ Substanz							
		U-238	2σ	U-235	2σ	Th-232	2σ	Ra-226	2σ
<u>I Rohphosphate (RP) und Rohphosphatdünger</u>									
1	Burkina Faso > 250 μm (RP)	95,8	3,4	7,5	1,0	5,5	1,2	114,5	5,9
2	Burkina Faso < 250 μm (RP)	134,3	6,5	8,3	0,6	NWG		128,0	3,0
3	Gafsa (RP)	349,3	6,3	28,5	1,7	34,3	2,2	419,9	3,6
4	North Carolina (RP)	631,1	8,3	57,2	2,3	36,1	2,5	615,3	14,3
5	Israel (RP, Fa. Amfert, Amsterdam)	1164,0	10,1	104,2	2,8	NWG		1482,9	4,2
6	„Hyperphosphat“ (RP, Handelsname)	890,4	10,2	76,7	2,8	24,3	2,9	1155,3	17,9
7	„Dolophos“ (RP, Fa. SeNaPro)	560,7	7,8	46,6	2,1	2,7	1,7	664,1	2,9
8	Kola-Apatit (RP)	63,3	5,5	4,3	0,5	77,4	5,1	70,6	2,1
<u>II P-Dünger aus sauren oder basischen Aufschlüssen von RP</u>									
9	Superphosphat (SSP)	749,6	14,7	50,5	1,6	NWG		747,6	7,3
10	Triplephosphat (TSP)	993,2	8,7	72,0	1,9	20,6	1,8	250,1	12,7
11	DAP (Fa. Amfert, Amsterdam)	16,2	1,2	0,7	0,3	1,9	0,5	4,2	0,3
12	„Novaphos“ (Handelsname BRD)	716,3	8,9	64,5	2,4	32,9	2,6	647,4	15,0
13	„Alkali-Sinterphosphat“ (Handelsname, DDR)	36,1	5,4	1,5	0,6	51,0	5,3	24,8	1,8
<u>III P-Dünger nicht aus Rohphosphaten</u>									
<u>IIIa Thomasphosphate</u>									
14	„Thomasphosphat“ (DDR)	10,2	3,1	1,3	0,4	NWG		14,9	1,3
15	„Thomasphosphat“ (BRD)	6,7	1,2	0,8	0,4	2,9	0,7	12,9	2,2
<u>IIIb Recycling- P-Dünger</u>									
16	Seaborne-Dünger mit Ca-Phosph.	10,6	8,4	1,0	0,9	7,6	6,6	3,7	2,1
17	Seaborne-Dünger mit Fe-Phosph.	10,9	6,7	0,8	0,7	NWG		NWG	
18	Seaborne-Dünger mit Mg-Phosph.	NWG		1,0	0,6	NWG		NWG	
19	Struvit (Berlin)	NWG		NWG		5,3	4,8	1,7	1,6
20	Struvit (Heilbronn)	NWG		1,6	1,0	NWG		6,2	2,7

NWG = Nachweisgrenze; DDR = ehemals Deutsche Demokratische Republik; BRD = Bundesrepublik Deutschland

900 kg P ha⁻¹) als Hyperphosphat (P-3 - Parzellen) oder als TSP in Höhe von insgesamt 2700 kg P ha⁻¹ (P-9 - Parzellen) erhielten. Von 1995 bis 2000 wurde die P-Düngung auf diesen Parzellen ausgesetzt. Angebaut wurden stets aufeinander folgend die 3 Fruchtfolgeglieder Winterweizen, Wintergerste und Zuckerrübe. Die P-Bilanz auf den P-0 - Parzellen war negativ mit 635 kg P ha⁻¹, auf

den P-3 - Parzellen mit 550 kg P ha⁻¹ und auf den P-9 - Parzellen mit 2087 kg P ha⁻¹ positiv. 2006 wurden auch einige Proben der geernteten Rapssamen bzw. des Rapsstrohs auf ihren U-238-Gehalt untersucht. Die Bodenproben waren lufttrocken und auf < 1 mm abgesiebt. Das Pflanzenmaterial war bei 105 °C getrocknet und auf < 1 mm gemahlen.

Tab. 3. Nuklidkonzentrationen der Rohphosphate und P-Dünger (mg kg⁻¹ Substanz) sowie ihrer P-Gehalte (%)
Nuclide concentrations of raw phosphates and P fertilizers (mg kg⁻¹ substance) and their P contents (%)

Nr.	Phosphatverbindungen	U-238	2σ	U-235	2σ	Th-232	2σ	Ra-226	2σ	P %
		mg kg ⁻¹		mg kg ⁻¹		mg kg ⁻¹		ng kg ⁻¹		
<u>I Rohphosphate (RP) und Rohphosphatdünger</u>										
1	Burkina Faso > 250 μm	7,76	0,3	0,09	0,01	1,35	0,3	3,13	0,2	11,8
2	Burkina Faso < 250 μm	10,87	0,5	0,10	0,01	NWG		3,50	0,1	11,6
3	Gafsa	28,28	0,5	0,35	0,02	8,42	0,5	11,48	0,1	12,5
4	North Carolina	51,10	0,7	0,71	0,03	8,85	0,6	16,82	0,4	13,2
5	Israel	94,25	0,82	1,30	0,03	NWG		40,54	1,15	13,9
6	„Hyperphosphat“	72,10	0,8	0,95	0,03	5,98	0,7	31,58	0,5	13,5
7	„Dolophos“	45,40	0,6	0,58	0,03	0,66	0,42	18,15	0,79	11,4
8	Kola-Apatit	5,13	0,45	0,05	0,01	19,01	1,25	1,93	0,06	15,0
<u>II P-Dünger aus sauren oder basischen Aufschlüssen von RP</u>										
9	SSP	60,70	1,19	0,63	0,02	NWG		20,44	0,20	8,2
10	TSP	80,42	0,7	0,90	0,02	5,05	0,4	6,84	0,3	20,0
11	DAP	1,31	0,10	0,01	0,01	1,03	0,07	0,05	0,14	19,7
12	„Novaphos“	58,00	0,7	0,80	0,03	8,07	0,6	17,70	0,4	9,4
13	„Alkali-Sinter-Phosphat“	2,92	0,4	0,02	0,01	12,52	1,3	0,68	0,05	10,1
<u>III P-Dünger nicht aus Rohphosphaten</u>										
<u>IIIa Thomasphosphate</u>										
14	„Thomasphosphat“ (DDR)	0,83	0,3	0,02	0,01	NWG		0,41	0,04	6
15	„Thomasphosphat“ (BRD)	0,54	0,09	0,01	0,01	0,71	0,17	0,35	0,06	5,8
<u>IIIb Recycling- P-Dünger</u>										
16	Seaborne-Dünger mit Ca-Phosphaten	0,86	0,7	0,01	0,01	1,87	1,6	0,10	0,1	9,7
17	Seaborne-Dünger mit Fe-Phosphaten	0,88	0,5	0,01	0,01	NWG		NWG		9,7
18	Seaborne-Dünger mit Mg-Phosphaten	NWG		0,01	0,01	NWG		NWG		11,1
19	Struvit (Berlin)	NWG		NWG		1,30	1,2	0,05	0,01	10,2
20	Struvit (Heilbronn)	NWG		0,02	0,01	NWG		0,17	0,1	13,7

NWG = Nachweisgrenze; DDR = ehemals Deutsche Demokratische Republik; BRD = Bundesrepublik Deutschland

Messmethoden

Die Ermittlung der spezifischen Radioaktivität der Isotope bzw. deren absoluten Gehalte in den Düngerproben wurden mit physikalischen Messmethoden bestimmt. Dazu wurden die Düngerproben in 120 ml, die Boden- und Pflanzenproben in 250 ml große PET-Dosen gefüllt und mit PP-Deckeln verschlossen. Die pulverigen Proben erlaubten gleichmäßiges Füllen der Dosen, was bedeutsam für die Kalibrierung ist. Da die eingewogene Menge bekannt war, konnte die gemessene Strahlung als spezifische Radioaktivität berechnet werden.

Gemessen wurde die Strahlung mit einem hochreinen Germaniumdetektor der Firma Canberra mit einem aktiven Compton-Schild. Jede Probe wurde 69,4 Stunden gemessen. Die Kalibration des Systems wurde mit einem 8 Nuklide-Standard der Firma QSA Global GmbH durchgeführt. Die spezifische Aktivität der Startisotope der

natürlichen Zerfallsreihe und vom Ra-226 wurde zusätzlich mittels Gammaskopie bestimmt.

Die Bestimmung der Nuklidmassen erfolgte auf folgendem Wege:

$$\text{Aktivität } A = N \cdot \lambda$$

λ = Zerfallswahrscheinlichkeit

N = Teilchenzahl

oder

$$N = A \cdot \frac{t_{1/2}}{\ln 2} = A \cdot \frac{t_{1/2}}{0.693}$$

mit $t_{1/2}$ der Halbwertszeit des entsprechenden Radionuklids.

Daraus lässt sich die Masse bestimmen über

$$m = \frac{M}{N_{Av}} \cdot N = \frac{M}{6.022 \cdot 10^{23} \frac{1}{mol}} \cdot N$$

mit M der Molmasse in g/mol. Diese Masse wird bezogen auf das Gesamtgewicht der gemessenen Probe.

Bei der statistischen Beurteilung der Messwerte wird von folgender Betrachtung ausgegangen:

Für eine hinreichend große Anzahl von Zerfällen kann von der Poisson-Statistik auf die Normalverteilung genähert werden. Jeder Messwert liegt dann mit einem Fehler von σ im Erwartungsbereich, der eine Wahrscheinlichkeit von 68,3% hat. Mit dem 2σ Fehler wird der Bereich vergrößert, so dass nun 95,5% der Messungen in diesem Bereich liegen.

$$\sigma = \sqrt{N} \text{ bzw. } 2\sigma = 2\sqrt{N}.$$

Für die Messung einer Probe ist der Untergrund, der in jeder Messung mit eingeht, separat abzuziehen. Das wird in der Fehlerberechnung berücksichtigt durch

$$2\sigma = \sqrt{(2 \cdot \sqrt{N_{\text{Nuklid}} + \text{Untergrund}})^2 + (2 \cdot \sqrt{N_{\text{Untergrund}}})^2}.$$

Die P-Gehalte der Verbindungen wurden nach nasschemischem Aufschluss (2,5 g Material, 10 ml HNO₃ (65%), 20 ml H₂SO₄ (95%), 0,25 g CuSO₄ (Katalysator) bei 250°C) mit dem Vanadat-Molybdat-Reagenz bestimmt (KITSON und MELLON, 1944). Die Intensität der gelben Farbe wurde mit dem Spektralphotometer UV-120-02 von Shimadzu gemessen.

Ergebnisse

P-Düngerformen

In Tab. 2 sind die Werte der spezifischen Aktivität für die einzelnen Isotope aller Düngerproben einschließlich des Messfehlers (2σ) wiedergegeben. Die höchsten Werte wurden wie erwartet bei den Isotopen U-238 und Ra-226 gemessen. Die Werte für U-235 und Th-232 waren signifikant geringer. Das bedeutet, dass sich die Aktivitäten in den verschiedenen Substanzen aus der Zerfallsreihe des U-238 herleiten.

Alle Rohphosphate und P-Dünger, die sich aus den sauren Aufschlüssen herleiten (Superphosphat, TSP und „Novaphos“), enthielten die höchsten Radioaktivitätswerte an U-238 und Ra-226, während der Kola-Apatit und das Alkalisinterphosphat 10-mal weniger Radioaktivität enthielten. Die niedrigsten Werte zeigten DAP, die Thomasphosphate und die P-Verbindungen aus dem P-Recycling.

Tab. 3 zeigt die absoluten Konzentrationen der vier Isotope aller 20 Verbindungen. Bezüglich der Rohphosphate ergab sich folgende Reihenfolge: Israel >> North Carolina >> Gafsa >> Burkina Faso >> Kola-Apatit. Hyper-

phosphat bei unbekannter Herkunft des Rohphosphates zeigt mit 72 mg U kg⁻¹ den höchsten U-238-Gehalt aller Rohphosphate. Die heutigen P-Dünger wie Superphosphat, TSP und auch „Novaphos“ enthielten mit 58–80 mg U-238 kg⁻¹ relativ hohe Gehalte. Das Alkalisinterphosphat hatte mit 3 mg U-238 kg⁻¹ einen sehr niedrigen Wert. Dieser Dünger wurde aus Kola-Apatit hergestellt, der selbst schon einen niedrigen U-Gehalt besaß. Die Thomasphosphate und P-Recyclingprodukte enthielten weniger als 1 mg U-238 kg⁻¹ und sehr geringe Th-232-Gehalte. Ihre Isotopengehalte waren 60–80-mal niedriger als die der kommerziellen Superphosphate (Nr. 9 und 10) und der zwei Rohphosphatdünger „Hyperphosphat“ und „Dolophos“. Bemerkenswert niedrig waren die U-238-Gehalte des DAP. Der Th-232-Gehalt der Rohphosphate und der meisten P-Dünger lag zwischen der Nachweisgrenze und 9 mg kg⁻¹ Substanz, wenn man vom Kola-Apatit mit 19 mg kg⁻¹ absieht. Im Vergleich zum U-238 waren die Th-Gehalte 8-mal niedriger. Die absolut niedrigsten Werte zeigten das DAP und die Recyclingprodukte. Im Vergleich zur Höhe der Ra-226-Aktivität in Tab. 2 war der absolute Gehalt an Ra-226 in allen 20 Verbindungen (Tab. 3) im Vergleich zum Uran um den Faktor 1.000 niedriger. Die Rohphosphate und das Superphosphat hatten die höchsten Gehalte (3 bis 40 ng Ra kg⁻¹ Substanz), während die Thomasphosphate (0,4 ng kg⁻¹) und die Recyclingprodukte sowie DAP signifikant noch weniger (0,05 ng kg⁻¹) enthielten.

Bei Düngungsempfehlungen für die Praxis wird mit kg P ha⁻¹ gearbeitet. Deshalb ist es sinnvoll, den Gehalt der P-Dünger mit Begleitstoffen in Einheiten je kg P anzugeben. Solche Resultate gibt Abb. 1 für Uran wieder. Man erkennt, dass die P-Dünger Superphosphat, TSP, „Novaphos“ aber auch „Hyperphosphat“ und „Dolophos“ 300–700 mg U kg⁻¹ P enthalten, während der Urananteil der P-Dünger aus dem P-Recycling äußerst gering ist.

Boden- und Pflanzenproben

Tab. 4 gibt die Messergebnisse der U-238-Radioaktivität der geprüften Bodenproben wieder. Im Boden der acht ungedüngten Parzellen lag der Mittelwert bei 34,1 Bq kg⁻¹ bei einer Streubreite von $\pm 3,4$ Bq. Auf den mit P gedüngten Parzellen lag die U-238-Aktivität auf gleichem Niveau. D.h. selbst durch eine P-Düngung von 2700 kg P ha⁻¹, die für 100 Erntejahre ausreicht, wenn die jährliche P-Abfuhr vom Feld 27 kg P ha⁻¹ beträgt, trat keine messbare Erhöhung der U-238-Gehalte im Boden ein. Die U-238-Aktivität in den Rapssamen einiger Stichproben lag im Bereich von 1,3–2,4 Bq kg⁻¹ und im Rapsstroh im Bereich der Nachweisgrenze (Werte nicht dargestellt).

Diskussion

Zunächst soll zur Bewertung der eigenen Messwerte ein Vergleich mit denen der internationalen Literatur erfolgen. Dazu bieten sich die U-Gehalte als wichtigstes Kriterium an. Vergleiche dazu Tab. 5. Für das Rohphosphat aus North Carolina (51 mg U kg⁻¹) gab MENZEL (1968)

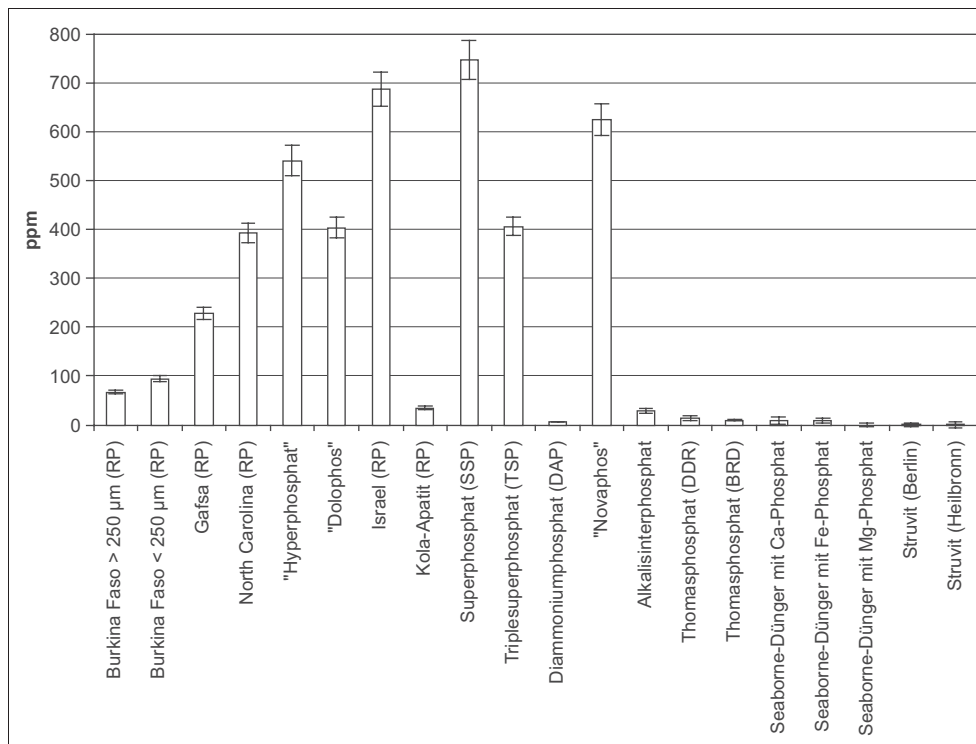


Abb. 1. Totaler Urangehalt (U-238 + U-235) pro Einheit Phosphor der getesteten Rohphosphate und P-Dünger ($\text{mg U kg}^{-1} \text{ P} = \text{ppm}$)
Total U content (U-238 + U-235) per unit P of the tested raw phosphates and P fertilizers ($\text{mg U kg}^{-1} \text{ P} = \text{ppm}$).

79 mg kg^{-1} an. Dem Gafsa-Phosphat mit 28 mg U kg^{-1} stehen die Werte von drei Autoren für Tunesien von 32–48 mg U kg^{-1} gegenüber. Für Burkina Faso ist kein Vergleich möglich. Dem Wert für Rohphosphat aus Israel von 94 mg U kg^{-1} stehen die Werte von 118–139 mg U kg^{-1} gegenüber. Der Wert für Kola-Apatit (5 mg U kg^{-1}) ist absolut niedrig, aber auch die Messwerte von MENZEL (1968) und SCHNUG et al. (1996) (Tab. 5) liegen mit 3–6 mg U kg^{-1} auf gleichem Niveau. Daraus ergibt sich insgesamt, dass sich an den Urangehalten der abgebauten Rohphosphate seit MENZEL (1968) prinzipiell nichts geändert hat. Das zeigen auch z.B. die Werte für Rohphosphat aus Marokko von MENZEL (1968) bis KRATZ und SCHNUG (2005) und RIGHI et al. (2005). Die absolut niedrigen Werte für die Apatite aus Russland und Finnland resultieren aus ihrem magmatischen Ursprung, während die allermeisten Rohphosphate sedimentären Ursprungs sind. Bedeutsam ist, dass auch die heutigen Phosphatdünger wie Superphosphat, TSP und auch das „Novaphos“ sowohl gegenwärtig in Deutschland (58–60 mg U kg^{-1}) als auch in den USA (MC BRIDE und SPIERS, 2001; ZIELINSKI et al., 2005) relativ hohe Urangehalte aufweisen. Sowohl beim Aufschluss der Rohphosphate mit HNO_3 oder H_2SO_4 bleiben ca. 95–100% des Urans der Rohphosphate im Mineraldünger (PANTELICA et al., 1997). Ähnliche Resultate fanden RIGHI et al. (2005). So haben sie in Rohphosphaten aus Marokko 1000–1400 Bq kg^{-1} U-238 gemessen und in Phosphorsäure aus Marokko 1600–1900 Bq kg^{-1} . D.h. bei der Gewinnung von H_3PO_4 aus Rohphosphat mit Hilfe von H_2SO_4 ist es offenbar schwierig, das Uran abzutrennen. Deshalb fanden RIGHI et al. (2005) auch in den Ammonphosphaten, die sie untersuchten, ähnlich hohe Urankonzentrationen von 1200–1500 Bq kg^{-1} . Überraschend ist deshalb, dass das hier ge-

prüfte DAP nur 1,3 mg U kg^{-1} und auch von den anderen Nukliden nur sehr geringe Mengen enthielt (Tab. 3). Die mögliche Ursache könnte ein uranarmes Rohphosphat gewesen sein. Die wirkliche Herkunft des Rohphosphates ist leider nicht bekannt. Es gibt aber offenbar eine ganz andere Technologie, um weitgehend schwermetallfreie und auch uranfreie H_3PO_4 herzustellen. In den Niederlanden (SCHIPPER et al., 2001 und SCHIPPER et al., 2005) werden Rohphosphate bei über 1500 °C mit Kohlenstoff reduziert. Die Temperatur wird mittels Stromeinleitung durch Graphitelektroden erreicht. Entweichende Stäube enthalten auch die flüchtigen reduzierten Metalle, die mittels elektrostatischer Filter abgetrennt werden von dem in der Gasphase befindlichen elementaren Phosphor und Kohlenmonoxid. Der elementare P wird dann im Wasser kondensiert und schließlich zu H_3PO_4 oxidiert und mit NH_3 neutralisiert. Das mag der Grund dafür sein, dass DAP weitgehend frei von den getesteten Isotopen ist. Der Aufschluss der Rohphosphate mit Kohlenstoff ist aber energetisch aufwändig. Deshalb bleibt der Aufschluss mit H_2SO_4 vorteilhaft. Aber dazu wären uran- bzw. nuklidarme Rohphosphate nötig. Deren Vorkommen sind aber sehr begrenzt (z.B. Russland, Finnland, Südafrika). Die Vorräte auf der Halbinsel Kola werden in ca. 20 Jahren zu Ende gehen (U.S. Geological survey, 2007). D.h. in einigen Jahrzehnten müssen ausschließlich Rohphosphate mit höherem Urangehalt aufbereitet werden. Das wird weitere Kosten verursachen und P-Dünger werden teurer werden. Der dramatische Preisanstieg für P-Dünger in den letzten zwei Jahren (FERTECON, 2008) ist bereits ein Anzeichen für eine relative Verknappung der Phosphaterze weltweit (U.S. Geological survey, 2007). Deshalb ist es notwendig, effizienter mit den Phosphatdüngern umzugehen und Reser-

Tab. 4. U-238-Aktivität der Bodenproben (gewonnen 2006 aus einem P-Langzeitdüngungsversuch)*U-238 activity of soil samples (taken 2006 from a P long term field experiment)*

Parzellen-Nr.	P Menge kg ha ⁻¹	U-238 Aktivität im Boden	
		Bq kg ⁻¹	2σ*
P-0 / 5	0	33.2	3.2
21	0	31.9	3.2
42	0	35.3	3.2
53	0	27.8	3.1
P-0 / 7	0	35.1	3.4
15	0	34.0	3.3
30	0	39.5	3.5
46	0	35.9	3.5
Mittelwert		34.1 ± 3.4 ^{d)}	
P-3 / 11	900 ^{b)}	31.1	3.7
22	900 ^{b)}	34.1	3.4
41	900 ^{b)}	35.6	3.5
51	900 ^{b)}	33.1	3.4
Mittelwert		33.5 ± 1.9 ^{d)}	
P-9 / 8	2700 ^{c)}	33.3	3.1
19	2700 ^{c)}	34.4	3.2
36	2700 ^{c)}	34.1	3.1
45	2700 ^{c)}	33.9	3.1
Mittelwert		33.9 ± 0.5 ^{d)}	

* 2σ = Jeder Messwert liegt mit einem Fehler von 2σ im Erwartungsbereich, der eine Wahrscheinlichkeit von 95,5% hat.

^{a)} Mischung aus 10 Einstichen pro Parzelle aus 0–25 cm Tiefe

^{b)} gedüngt von 1983 bis 1994 als „Hyperphosphat“ (RP)

^{c)} gedüngt von 1983 bis 1994 als „TSP“

^{d)} die Streuung

$$m = \pm \sqrt{\frac{S(x - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

ven zu erschließen. In Deutschland könnten von den 124 000 t P in den Mineraldüngern (Statistisches Jahrbuch, 2006) ca. 50% durch das Phosphatrecycling von theoretisch 2,4 Mill. t Klärschlamm (bei 2% P-Gehalt ca. 48 000 t P) und 560 000 t Tiermehlen (bei 3–6% P-Gehalt ca. 21600 t P) etc. ersetzt werden (RÖMER, 2009). Tab. 2 und 3, sowie Abb. 1 zeigen den extrem niedrigen Gehalt aller Nuklide dieser Produkte. Ebenso niedrige Uranwerte wurden z.B. in Rindermist (0,1–3,5 mg U kg⁻¹ TM) gemessen (MC BRIDE und SPIERS, 2001). Jüngere Angaben (KRATZ et al., 2008) liegen in der gleichen Größenordnung für Mist und Gülle aus der ökologischen Landwirtschaft zwischen 0,24 und 2,7 mg U kg⁻¹ TM und aus der konventionellen Landwirtschaft zwischen 0,68 und 3,5 mg U kg⁻¹ TM sowie für 704 Klärschlämme aus Deutschland im Mittel bei 3,2 mg U kg⁻¹ TM. Die Konsequenz ist, dass bei einer P-Dosis von 22 kg

P ha⁻¹ mit den gängigen Superphosphaten je Einheit P zehnmal so viel U je ha ausgebracht würde wie mit den Wirtschaftsdüngern bzw. Klärschlamm. Die Ursache für die niedrigen Nuklidgehalte der Wirtschaftsdünger sowie Recyclingprodukte liegt ohne Zweifel im äußerst geringen Nuklidgehalt der menschlichen bzw. tierischen Ausscheidungen bzw. der Tiermehle, die wiederum das Ergebnis einer sehr niedrigen Aufnahme an Nukliden mit der Nahrung und dem Trinkwasser sind. Somit dürfte die Vermutung weitgehend gelten, dass Klärschlämme aus menschlichen Ausscheidungen, aber auch Gülle und Stallmist sowie mögliche P-Recyclingdünger aus diesen Abfällen zur P-Düngung aus Sicht der Nuklidbelastung deutlich besser geeignet sind, als die hier untersuchten wasserlöslichen Superphosphate bzw. Rohphosphate. Die prinzipielle gleiche Aussage gilt übrigens auch für das Schadelement Cadmium (KRATZ und SCHNUG, 2005). In dem Zusammenhang ist erwähnenswert, dass auf den Parzellen des Dauerdüngungsversuches in Thyrow (ROGASIK et al., 2008), die nur mit Stallmist gedüngt wurden, die Urangelhalte zumindest im Oberboden gegenüber den Kontrollparzellen (ohne P9) sogar abnahmen, während sie in den NPK-Parzellen stets anstiegen.

Fragt man, wie hoch die jährliche Aufkonzentration der Ackerböden mit Uran durch die P-Dünger ist, so gibt Abb. 1 eine klare Auskunft. Dort sind die Uranmengen je kg P angegeben. Sowohl mit dem wasserlöslichen Triplesuperphosphat als auch dem Superphosphat und dem teilaufgeschlossenen Rohphosphat („Novaphos“) werden 400–700 mg U kg P⁻¹ auf die Böden appliziert. Im ökologischen Landbau darf nur Rohphosphat (RP) eingesetzt werden. Da aber die RP sedimentären Ursprungs meistens relativ hohe U-Gehalte aufweisen, werden damit je kg P ähnlich hohe U-Mengen wie im konventionellem Landbau eingesetzt. Werden wie im Fall einer dreigliedrigen Fruchtfolge in der intensiven Pflanzenproduktion ca. 25 kg P ha⁻¹ a⁻¹ angewendet, so werden 10–19 g U ha⁻¹ a⁻¹ mit appliziert. Eine Kalkulation von 15–25 g U ha⁻¹ von KRATZ und SCHNUG (2005) ist diesem Wert sehr ähnlich. In vielen Ackerböden sind die Boden-P-Gehalte in den vergangenen Jahrzehnten deutlich angestiegen und zwar in Folge hoher P-Mineraldüngergaben (BARBERIS et al., 1996). Das bedeutet, dass in dieser Zeit etwa 1 kg U ha⁻¹ mit ausgebracht wurde. KIRKBY und JOHNSTON (2008) berechneten für die mit Superphosphat gedüngten Parzellen des Langzeitdüngungsversuches in Rothamstedt (UK) eine U-Applikation für die vergangenen 120 Jahre von 1300 g U ha⁻¹. Im Feldexperiment (Tab. 4) wurden P-Mengen in ähnlicher Größenordnung (2700 kg P ha⁻¹ entsprechend der P-Applikation von 27 kg ha⁻¹ a⁻¹ für 100 Jahre) ausgebracht. Hätte das Superphosphat ca. 700 mg U kg⁻¹ P enthalten (Abb. 1), so wären mit den 2700 kg P ca. 1,9 kg Uran ha⁻¹ ausgebracht worden. Die Frage ist, ob derartige U-Applikationen in den Böden zu einer U-Akkumulation führen. Eine Auswertung von 7 längerfristigen P-Düngungsversuchen auf deutschen Standorten (ROGASIK et al., 2008) ergab, dass es auf allen Standorten im Laufe der einige Jahrzehnte dauernden Feldversuche auf den mit P gedüngten Parzellen im

Tab. 5. Urankonzentrationen in Rohphosphaten und Phosphatdüngern (ausgewählte Literaturdaten von 1968–2005)
Uranium concentrations of raw phosphates and P fertilizers (selected references from 1968–2005)

Material	Herkunft	U mg kg ⁻¹	Autoren
Florida land pebble 1926–1964	USA	127–222	MENZEL, 1968
Tennessee brown, blue white rock 1927–1955	USA	10–16	MENZEL, 1968
South Carolina 1927–1937	USA	399	MENZEL, 1968
North Carolina 1957–1964	USA	79	MENZEL, 1968
Rockphosphate Florida	USA	58–168	SCHNUG et al., 1996
Raw phosphate	USA	80	PANTELICA et al., 1997
Diammonium phosphate	USA	198	RAVEN und LOEPPERT, 1997
Commercial fertilizers	USA	20–300	ZIELINSKI et al., 2000
Ordinary superphosphate	USA	61	MC BRIDE und SPIERS, 2001
Triple superphosphate	USA	177	MC BRIDE und SPIERS, 2001
Seven NPK fertilizer with 10–25% P ₂ O ₅ (4,3–10,4% P)	USA	40–113	MC BRIDE und SPIERS, 2001
IMC triple superphosphate 0-46-0	USA	176	ZIELINSKI et al., 2005
Hi yield superphosphate 0-49-0	USA	182	ZIELINSKI et al., 2005
Phosphate rock	Morocco	141	MENZEL, 1968
Rock phosphate	Morocco	114	SCHNUG et al., 1996
Rock phosphate	Morocco	75–155	KRATZ und SCHNUG, 2005
Raw phosphate	Morocco	127	PANTELICA et al., 1997
Three raw phosphates	Morocco	96	RIGHI et al., 2005
Four ammonium phosphates	Morocco	113	RIGHI et al., 2005
18 NPK fertilizer from material of	Morocco	30	RIGHI et al., 2005
Raw phosphate	Tunesia	48	MENZEL, 1968
Raw phosphate	Tunesia	32	SCHNUG et al., 1996
Raw phosphate	Tunesia	32	PANTELICA et al., 1997
Raw phosphate	Algeria	104	MENZEL, 1968
Raw phosphate	Algeria	45	SCHNUG et al., 1996
Raw phosphate	Algeria	51	PANTELICA et al., 1997
Raw phosphate	Senegal	107	MENZEL, 1968
Raw phosphate	Senegal	80	SCHNUG et al., 1996
Raw phosphate 1936–1937	Egypt	122	MENZEL, 1968
Raw phosphate	Israel	118	SCHNUG et al., 1996
Raw phosphate	Israel	139	PANTELICA et al., 1997
Raw phosphate	Syria	106	PANTELICA et al., 1997
Phosphorit 1930–1936	Russia	50	MENZEL, 1968
Apatit 1932–1943	Russia	6	MENZEL, 1968
Apatit	Russia	3	SCHNUG et al., 1996
Siilinjärvi apatit	Finland	b.d.l.	MUSTONEN, 1985
Rock phosphate	Finland	0,2	SCHNUG et al., 1996
Nine NPK fertilizer 16-7-13	Finland	9–49 ¹⁾	MUSTONEN, 1985
Phosphate rock 1947–1962	India/China	12	MENZEL, 1968

b.d.l. = below the detection limit

¹⁾ = berechnet aus 110–610 Bq kg⁻¹ U-238

Vergleich zu den Kontroll-Parzellen zu Anstiegen der U-Gehalte gekommen ist. Auf den Ackerstandorten lagen die Anstiege bei 0,001 bis 0,004 mg U kg⁻¹ a⁻¹, auf dem Grünlandstandort war der Anstieg um eine Zehnerpotenz (0,015 mg U kg⁻¹ a⁻¹) höher. Auch TUNNEY et al. (2009) fanden auf einem Grünlandstandort eine schwache aber signifikante Beziehung zwischen den Boden-P-Ge-

halten und den U-Gehalten. Im Gegensatz hierzu konnte auf dem Standort bei Göttingen (Tab. 4) trotz einer erheblichen Phosphatdüngerzufuhr (maximal 2700 kg) kein Anstieg der U-238-Aktivität gemessen werden. Das mag etwas überraschen und die Frage stellt sich, wo das vermutlich mit applizierte U geblieben ist. Bei einem Niederschlag von im Mittel 650 mm pro Jahr tritt hier

Sickerwasser auf und damit die Möglichkeit der Verlagerung im Profil. Da die pH-Werte über 7,2 liegen, ist an die Bildung von löslichen CO_3^{2-} sowie OH^- -Komplexen des UO_2^{2+} -Ions zu denken, die mit dem Sickerwasser verlagert werden (Literatur bei ROGASIK et al., 2008; TAYLOR und KIM, 2008). In dem Zusammenhang ist das Ergebnis vom Standort Halle interessant, wo in 20–40 cm Tiefe nahezu die gleiche U-Konzentration im Boden vorlag wie in 0–20 cm Tiefe und in 30–60 cm immer noch etwa 2/3 der des Oberbodens, obwohl dort der mittlere Niederschlag nur ca. 450 mm beträgt. Die Untersuchung von 392 Ackerböden (UTERMANN und FUCHS, 2008) ergab, dass in 116 Fällen die U-Konzentrationen in den Unterböden höher waren als in den Oberböden. Auf Waldstandorten hatten sogar ca. 2/3 der Bodenprofile im Unterboden höhere U-Konzentrationen als im Oberboden. All das zeigt, dass die Dynamik der U-Verlagerung nicht unterschätzt werden darf. Auf dem Standort Göttingen sind also nicht nur die Oberböden sondern auch die Unterböden zu beproben, um klare Aussagen über den Verbleib des mitgedüngten U machen zu können.

Wie sind die Gehalte der P-Dünger in Bezug auf die übrigen Nuklide zu bewerten? Da die Gehalte der RP und P-Dünger (wie Superphosphat, TSP, „Novaphos“) im Vergleich zu U-238 ca. 70–100mal weniger U-235, 3–16mal weniger Th-232 und um drei Zehnerpotenzen weniger Ra-226 je Einheit Substanz enthielten, ist ihre Zufuhr mit den P-Düngern auch um diese Faktoren geringer als die Mitapplikation von U-238.

Der Absolutgehalt an Ra-226 in den Rohphosphaten betrug nur 2 bis 40 ng kg^{-1} Substanz, bezogen auf den Phosphor nur 0,07 bis 0,29 mg kg P^{-1} . Bei einer P-Gabe von 25 $\text{kg ha}^{-1} \text{a}^{-1}$ wären das in 100 Jahren 175–725 mg ha^{-1} . Diese Zahlen machen deutlich, dass der Eintrag in die Böden mit Ra-226 aber auch U-235 und Th-232 aus P-Düngern vermutlich vernachlässigbar gering ist.

Angesichts des Urans stellt sich aber für den Landwirt die Frage: Welche P-Mineraldünger können empfohlen werden? Zunächst sind es die P-Dünger, hergestellt aus den nuklidarmen magmatischen z.B. russischen Apatiten. Die aus ihnen hergestellten Superphosphate bzw. auch das aus dem basischen Aufschluss hergestellte Alkalisinterphosphat (Tab. 2, 3) können nach wie vor auch als P-Vorratsdünger empfohlen werden. Dass bei Düngung mit P-Düngern aus diesen Rohphosphaten tatsächlich geringere Uranbelastungen in den Ackerböden auftreten, zeigt der Vergleich von west- und ostdeutschen Düngungsversuchen (ROGASIK et al., 2008), denn in den ostdeutschen Versuchsstandorten wurden vorrangig P-Dünger aus Kola-Apatiten eingesetzt in den westdeutschen dagegen P-Dünger aus Nordafrika und Florida, die U-reicher sind.

Da sich in den letzten Jahren herausgestellt hat, dass die Bodengehalte an lactatlöslichem Phosphat nur bei 2–4 mg P 100 g^{-1} Boden liegen sollten und nicht höher sein müssen (HEGE et al., 2008; RÖMER, 2009), wird die direkte P-Düngung zu P-bedürftigen Kulturen Vorrang bekommen, d.h. Mehrnährstoffdünger (NP, NPK) werden verstärkt eingesetzt werden. Diese Dünger sollten weitgehend DAP enthalten, das aus uranarmen RP oder

aus H_3PO_4 nach dem Verfahren von SCHIPPER et al. (2001 und 2005) hergestellt wurde. Da letzterer Weg aber nur langsam vorankommen wird, ist die Empfehlung von KRATZ und SCHNUG (2006) berechtigt, dass die U Konzentration in den kommerziellen Mineraldüngern deklariert werden sollte. Die Landwirte hätten dann die Chance, den P-Dünger zu wählen und auf ihren Böden den Eintrag von Uran und anderen Nukliden zu minimieren.

Bleibt die Frage, ob es in den Pflanzen überhaupt zu erhöhten Urangehalten kommt, wenn uranhaltige P-Dünger angewendet werden. Aufnahmeuntersuchungen von sechs Kulturpflanzen auf Sand-, Lehm-, Ton- und organischen Böden nach einer Applikation von U, Th, und Pb haben deutlich gemacht, dass das Verhältnis der Elementkonzentrationen zwischen Pflanze und Boden, d.h. die Transferkoeffizienten für U 0,013, Th 0,002 und Pb 0,005 betragen (SHEPPARD et al., 1989). In einer jüngeren Übersicht geben HANEKLAUS und SCHNUG (2008) Werte für U in ähnlicher Größenordnung an, wenn man von Ausnahmen wie z.B. Indian mustard absieht. Der mittlere „U-Gehalt“ der vier hier gemessenen Rapsamenproben betrug 1,67 Bq kg^{-1} , der des Bodens 34 Bq kg^{-1} . Daraus resultiert ein Transferkoeffizient von 0,05. Für das Rapsstroh ist er noch kleiner, da dessen U-Gehalt an der Nachweisgrenze lag. D.h. von Ausnahmen abgesehen gab es in der Vergangenheit nur eine geringe Aufnahme der Nuklide U und Th in die Pflanzenprosse. Eine Kontamination von Ernteprodukten war nach SHEPPARD et al. (1989) eher auf eine Verschmutzung der Pflanzenteile durch Boden verursacht als durch die wirkliche Aufnahme über die Wurzeln. Unabhängig davon empfehlen HANEKLAUS und SCHNUG (2008) vom Standpunkt der Nahrungssicherheit, die Identifizierung der Transporter in den Pflanzen, die die U-Aufnahme, -Verlagerung und -Verteilung regulieren. Dann könnten Pflanzen „engineered“ werden, die das U effizient von der Aufnahme ausschließen und somit beitragen, die U-Aufnahme durch die Nahrungsmittel zu reduzieren.

Schlussfolgerungen

- Der gegenwärtige Status der Böden in Bezug auf ihren Gehalt an Nukliden sollte erhalten bleiben, da bisher keine erhöhten U-Gehalte im pflanzlichen Erntegut bei normaler Produktion festzustellen sind.
- Aus dieser Sicht sollten in Zukunft nur uran- und cadmiumarme P-Dünger zur Anwendung kommen. Dafür werden uneingeschränkt P-Dünger aus dem P-Recycling und Wirtschaftsdünger empfohlen, wenn ihre Anwendung nicht durch andere Faktoren (z.B. Schwermetalle, organische Schadstoffe, Krankheitserreger etc.) eingeschränkt wird.
- Eine Deklaration der Handelsdünger bezüglich aller ihrer Inhaltsstoffe (auch der eventuellen Schadstoffe) wäre hilfreich für die Düngerauswahl des Landwirtes.
- Es sollten kostengünstige Technologien zur Herstellung uranarmer P-Dünger entwickelt werden. Dazu gehört auch die Förderung von P-Recyclingtechnologien. (DOHMANN, 2010).

- Die Untersuchung der Böden (Ober- und Unterböden, Drainagewässer) und Pflanzen langfristiger P-Düngungsversuche ist fortzuführen. Die Versuche in Halle/Saale (angelegt 1878 von J. KÜHN und 1949 von K. SCHMALFUSS) und in Bad Lauchstädt (angelegt 1902 von W. SCHNEIDEWIND) sind in die Untersuchungen einzubeziehen. Damit können Aussagen und Bewertungen von möglichen Gefahrenpotentialen langfristiger P-Mineraldüngungsanwendungen sicherer werden.
- Die Pflanzenzüchtung sollte Genotypen entwickeln, deren Affinität zu dem toxischen Uran auf niedrigstem Niveau liegt.

Danksagung

Unser Dank gilt der technischen Assistenz von Birgit EICHENBERG, Susanne KOCH, Marlies NIEBUHR, R. HILMER, J. KOBBE und J. SCHIKOWSKI.

Literatur

- ANONYM, 2004: FAO Fertilizer Yearbook, Vol. 53.
- BARBERIS, E., F.H. MARSAN, R. SCALENGHE, A. LAMMERS, U. SCHWERTMANN, A. EDWARDS, R. MAGUIRE, M. WILSON, A. DELGADO, J. TORRENT, 1996: European soils over fertilized with phosphorus. Part 1. Basic properties. *Fertilizer Research* 45, 199-205.
- BUNDESAMT FÜR RISIKOBEWERTUNG (BfR), 2007: Statement 020/2007 dated 05.04.2007.
- BUNDESAMT FÜR STRAHLENSCHUTZ (BfS), 2009: Strahlenexposition durch natürliche Radionuklide im Trinkwasser. <http://www.bfs.de/de/ion/nahrungsmittel/trinkwasser.html>.
- DOHMANN, M., 2010: Gewinnung von Phosphaten aus Abwasser, Klärschlamm und tierischen Reststoffen. BMBF/BMU-Förderinitiative „Kreislaufwirtschaft für Pflanzennährstoffe – insbesondere Phosphor“. 43. Essener Tagung für Wasser und Abfallwirtschaft, 17.-19.3.2010 in Essen.
- EKARDT, F., E. SCHNUG, 2008: Legal aspects of Uranium in environmental compartments. In: DE KOK, L.J., E. SCHNUG (Eds.), *Loads and Fate of Fertilizer-derived Uranium*, Leiden, Backhuys Publishers 2008, 209-215.
- FERTECON, 2008: Fertecon phosphate report, 31 January 2008; www.fertecon.com.
- HANEKLAUS, S., E. SCHNUG, 2008: A critical evaluation of phytoextraction on Uranium contaminated agricultural soil. In: DE KOK, L.J., E. SCHNUG (Eds.), *Loads and Fate of Fertilizer-derived Uranium*, Leiden, Backhuys Publishers 2008, 111-125.
- HEGE, U., K. OFFENBURGER, M. WENDLAND, 2008: Versuchsergebnisse zur Bedeutung der Bodenversorgung mit Phosphat und Kali. *Pflanzenbauwissenschaften* 12 (2), 53-63.
- HEINZMANN, B., G. ENGEL, 2003: Phosphor-Recycling bei Kläranlagen mit biologischer Phosphorelimination. In: Tagungsband „Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall“ des UBA Berlin, 6.-7.2.2003, S. 13/1-13/13.
- KIRKBY, E.A., A.E. JOHNSTON, 2008: soil and fertilizer phosphorus in relation to crop nutrition. In: WHITE, P.J., J.P. HAMMOND (Eds.), *The Ecophysiology of Plant – Phosphorus Interactions*, Springer Science and Business Media. B.V., 177-223.
- KITSON, R.E., M.G. MELLON, 1944: Colorimetric determination of phosphorus as molybdovanado phosphoric acid; *Industr. Engin. Chem. Analyt.* 16, 379-383.
- KRATZ, S., F. KNAPPE, J. ROGARITZ, E. SCHNUG, 2008: Uranium balances in agroecosystems. In: DE KOK, L.J., E. SCHNUG (Eds.), *Loads and Fate of Fertilizer-derived Uranium*, Leiden, Backhuys Publishers 2008, 179-189.
- KRATZ, S., E. SCHNUG, 2005: Schwermetalle in P-Düngern. (dt.) *Landbauforschung Völknerode, Sonderheft* 286, 37-45.
- KRATZ, S., E. SCHNUG, 2006: Rock phosphates and P fertilizers as a source of U contamination in agricultural soils. In: MERKEL, B.J., A. HASCHKE-BERGER (Eds.) *“Uranium in the environment: mining impact and consequences”*. Berlin, Heidelberg, New York, 57-67.
- MC BRIDE, M.B., G. SPIERS, 2001: Trace element content of selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP-MS. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 32, 139-156.
- MENZEL, R.G., 1968: uranium, radium and thorium content in phosphate rocks and their possible radiation hazard. *J. Agr. Food Chem.* 16 (2), 231-234.
- MUSTONEN, R., 1985: Radioactivity of fertilizers in Finland. *The Sci. of the Total Environment* 45, 127-134.
- PANTELICA, A.L., M.N. SALAGEAN, I.I. GEORGESCU, E.T. PINCOVSCI, 1997: INAA of some phosphates used in fertilizer industries. *J. of Radio Analytical and Nuclear Chem.* 216, 261-264.
- RAVEN, K.P., R.H. LOEPPERT, 1997: Trace element composition of fertilizers and soil amendments. *J. Environ. Qual.* 26, 551-557.
- RIGHI, S., P. LUCIALI, L. BRUZZI, 2005: Health and environmental impacts of a fertilizer plant – Part I: Assessment of radioactive pollution. *J. of Environm. Radioactivity* 82, 167-182.
- ROGASIK, J., S. KRATZ, U. FUNDER, K. PLANTEN, D. BARKUTSKY, M. BAUMECKER, R. GUTSER, P. LAUSEN, H. SCHERER, L. SCHMID, E. SCHNUG, 2008: Uranium in soils of German long-term fertilizer experiments. In: DE KOK, L.J., E. SCHNUG (Eds.), *Loads and Fate of Fertilizer-derived Uranium*, Leiden, Backhuys Publishers 2008, 135-146.
- RÖMER, W., 2006: Plant availability of P from recycling products and phosphate fertilizers in a growth-chamber trial with rye seedlings. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 169, 826-832.
- RÖMER, W., 2009: Ansätze für eine effizientere Nutzung des Phosphors auf der Basis experimenteller Befunde. *Berichte über Landwirtschaft* (Hrsg.: Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz) 87 (1), 5-30.
- RÖMER, W., N. CLAASSEN, B. STEINGROBE, R. HILMER, B. MÄRLÄNDER, 2004: Reaktion der Zuckerrübe auf Phosphordüngung – Ergebnisse eines 20-jährigen Feldversuchs. *Zuckerrübe* 6, 291-293.
- SCHILLING, G., M. KERSCHBERGER, K.-F. KUMMER, H. PESCHKE, 2000: Pflanzenernährung und Düngung. (dt.) Stuttgart, Verlag E. Ulmer.
- SCHIPPER, W.J., A. KLAPWIJK, B. POTJER, W.H. RULKENS, B.G. TEMMINK, F.D.G. KIESTRA, A.C.M. LUMBACH, 2001: Phosphate Recycling in the Phosphorus Industry. *Environ. Technol.* 22 (11), 1337-1346.
- SCHIPPER, W.J., A.C.M. LUMBACH, A. KLAPWIJK, W.H. RULKENS, B.G. TEMMINK, B. POTJER, F.D.G. KIESTRA, 2005: Phosphatrecycling im Phosphorprozess. 38. Essener Tagung für Wasser und Abfallwirtschaft, 11.3.2005 in Aachen, Nr. 74/1-74/5.
- SCHNUG, E., M. BIRKE, N. COSTA, F. KNOLLE, J. FLECKENSTEIN, K. PANTEN, H. LILIENTHAL, S. HANEKLAUS, 2008: Uranium in German mineral and tap waters. In: DE KOK, L.J., E. SCHNUG (Eds.), *Loads and Fate of Fertilizer-derived Uranium*, Leiden, Backhuys Publishers 2008, 91-110.
- SCHNUG, E., S. HANEKLAUS, C. SCHNIER, L.C. SCHOLTEN, 1996: Issues of natural radioactivity in phosphates. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 27, 829-841.
- SHEPPARD, S.C., W.G. EVENDEN, R.J. POLLOCK, 1989: Uptake of natural radio nuclides by field and garden crops. *Can. J. Soil Sci.* 69, 751-767.
- Statistisches Jahrbuch über Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, 2006: Hrsg. Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz, Münster-Hiltrup, Landwirtschaftsverlag.
- TAYLOR, M., N. KIM, 2008: The fate of Uranium contaminants of phosphate fertilizer. In: DE KOK, L.J., E. SCHNUG (Eds.), *Loads and Fate of Fertilizer-derived Uranium*, Leiden, Backhuys Publishers 2008, 147-156.
- TIMMERMANN, F., 1970: Chemisch-physiologische und pflanzenphysiologische Untersuchungen zur Bewertung von teilaufgeschlossenen Phosphaten; Dissertation, Georg August Universität, Göttingen.
- TUNNEY, H., M. STOJANOVIC, J. MRDAKOVIC-POPIC, D. MC GRATH, C. ZHANG, 2009: Relationship of soil phosphorus with uranium in grassland mineral soils in Ireland using soils from a long – term phosphorus experiment and a National Soil Database. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 172, 346-352.
- U.S. Geological survey, 2007: Mineral commodity summaries, January 2007. In: energybulletin.net/33164.html.
- UTERMANN, J., M. FUCHS, 2008: Uranium in german soils. In: DE KOK, L.J., E. SCHNUG (Eds.), *Loads and Fate of Fertilizer-derived Uranium*, Leiden, Backhuys Publishers 2008, 33-46.
- VESTEAER, N.O., 2003: Erfahrungen zur Phosphorrückgewinnung mit dem Seaborne-Verfahren. Tagungsband zum Symposium „Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall“ des UBA. Berlin, am 6.-7.2.2003; 17/1-17/9.
- ZIELINSKI, R.A., K.R. SIMMONS, W.H. OREM, 2000: Use of ²³⁴U and ²³⁸U isotopes to identify fertilizer-derived uranium in the Florida Everglades; *Applied Geochemistry* 15, 369-383.
- ZIELINSKI, R.A., W.H. OREM, K.R. SIMMONS, P.J. BOHLEN, 2005: Fertilizer-derived uranium and sulphur in rangeland soil and runoff: A case study in central Florida. *Water, air and soil pollution* 176, 163-183.