

Verringerung der Phosphatsorption durch Zusatz organischer Verbindungen zu Böden in Abhängigkeit vom pH-Wert

Christine Amann und Anton Amberger

Lehrstuhl für Pflanzenernährung, TU München, 8050 Freising – Weihenstephan

Eingegangen: 2. Januar 1987

Angenommen: 1. September 1987

Zusammenfassung – Summary

3 Böden mit unterschiedlichen pH-Werten (4.1, 5.9, 7.1) wurden mit wäßrigen Lösungen (3 Konzentrationen) von insgesamt 37 organischen Substanzen versetzt (organische Säuren, Phenole, Uronsäuren, Zucker); nach anschließender Equilibrierung mit ^{32}P -Diammonphosphat wurde die ^{32}P -Wiederfindungsrate im Bodenextrakt gemessen.

Alle getesteten Substanzen erwiesen sich in der niedrigsten Konzentration (0.1 mg/g Boden) als unwirksam. Auch in der höchsten Dosierung (10 mg/g Boden) blieben die getesteten Zucker, Uronsäuren, 2-Keto-D-Gluconsäure und die meisten Aminosäuren (Ausnahme: Glu, Asp, Cys, Phe, die die P-Wiederfindungsrate um 2 bis 3% erhöhten) ohne Effekt. Aromatische Säuren und Phenole erhöhten die ^{32}P -Wiederfindungsrate teilweise deutlicher (am stärksten Gallussäure mit 8 bis 11% je nach Boden). Höchste Wirkungen zeigten die aliphatischen Carbonsäuren mit Citronensäure (45 bis 48%), Isocitronensäure (8 bis 64%), Äpfelsäure (12 bis 57%) und Malonsäure (8 bis 38%) an der Spitze. Nur diese 4 Säuren sowie Ascorbinsäure erbrachten noch in einer Konzentration von 1 mg/g Boden eine deutliche Erhöhung der ^{32}P -Wiederfindungsrate. Die Wirkung dieser Säuren nahm mit steigendem pH des Bodens ab (Ausnahme: Malonsäure).

Anhand von Kontrollserien mit HCl-Zusatz wurde gezeigt, daß die Erhöhung der ^{32}P -Wiederfindungsrate nicht durch die pH-Absenkung verursacht wurde.

Einleitung

Organische Verbindungen, insbesondere Carbonsäuren, können als Anionen im Boden einerseits über eine Chelatisierung von Fe- und Al-Ionen Phosphat aus diesen Verbindungen freisetzen bzw. mit Phosphationen um Sorptionsplätze konkurrieren, andererseits durch eine pH-Absenkung Ca-Phosphate lösen (Levashkevich, 1968; Volpert, 1964; Karvaguchi und Kyuma, 1959). Römheld und Marschner (1983) zeigten, daß auch Phenole (aus Wurzeln von Fe-Mangelpflanzen) Fe-III reduzieren und chelatisieren können; eine dadurch ausgelöste Freisetzung von Phosphat ist ebenfalls möglich.

Umstritten ist nach wie vor, ob und in welchem Umfang diese Vorgänge eine Rolle für die P-Dynamik in der Rhizosphäre spielen (Kepert et al., 1979). Nach Berechnungen von Tinker und Sanders (1975) ist es unwahrscheinlich, daß die P-Konzentration in der Bodenlösung durch Chelatoren in nennenswertem Umfang erhöht werden kann. In der Rhizosphäre von weißer Lupine wurde jedoch eine Auflösung von schwerlöslichen Eisen-, Aluminium- und Calciumphos-

Reduction of Phosphate sorption in soils by some organic compounds as dependent on pH

3 soils of pH 4.1, 5.9, and 7.1 were treated with aqueous solutions (at 3 concentrations) of 37 organic compounds (organic acids, phenolics, uronic acids, sugars); following an equilibration with ^{32}P -diammonium phosphate the recovery of ^{32}P was measured in the soil extract.

All tested compounds did not show any effects at a concentration of 0.1 mg/g soil. Sugars, uronic acids, 2-keto-D-gluconic acid and most amino acids (with the exception of Glu, Asp, Cys, Phe which raised the recovery of ^{32}P by 2 to 3%) were ineffective even at the highest rate (10 mg/g soil). Aromatic acids and phenolics increased the recovery to a greater extent (highest increases with gallic acid: 8 to 11% depending on the soil). Effects were greatest with aliphatic acids like citric acid (45 to 48%), isocitric acid (8 to 64%), malic acid (12 to 57%), and malonic acid (8 to 38%). Only these four acids as well as ascorbic and isoascorbic acid markedly increased the recovery of ^{32}P even at a concentration of 1 mg/g soil. The effects of these acids (with the exception of malonic acid) decreased with increasing soil pH.

By adding HCl to the soil in controls, it could be shown that the increased recovery rates of ^{32}P were not caused by the decrease in pH.

phaten nachgewiesen (Gardner et al., 1983), wofür neben einer Erniedrigung des pH-Wertes und erhöhter Reduktionskapazität im Wurzelraum die Exsudation großer Mengen an Citrat vermutlich entscheidend ist. Eine daraus resultierende P-Mobilisierung im Boden wurde durch die in Mischkulturen von Lupine und Weizen erhöhte P-Aufnahme von Weizen belegt (Horst und Waschkies, 1987).

Der direkte Nachweis einer P-Mobilisierung anhand chemischer Bodenuntersuchungen ist schwierig, da die üblichen P-Extraktionsmethoden zu unempfindlich sind. Meßbare Effekte im Boden sind oft nur durch Zusatz sehr hoher Mengen an organischem Material zu erbringen (Amann und Amberger, 1984; Jayman und Sivasubramaniam, 1975).

Mit Hilfe eines genauen, aber relativ schnell durchzuführenden Tests, der die Durchführung größerer Serien erlaubt, wurde in der folgenden Arbeit die P-mobilisierende Wirkung verschiedener organischer Bodenzusätze anhand der Wiederfindungsrate von markiertem Phosphat gemessen. Die Frage war zunächst, welche definierten Verbindungen die größten Wirkungen zeigen und welche Konzentrationen erforderlich sind, um eine meßbare Wirkung zu erzielen.

Material und Methoden

³²P-Wiederfindungsrate:

Die P-mobilisierende Wirkung organischer Zusätze wurde im Anschluß an eine kurze Bebrütung mit den Testsubstanzen anhand der Wiederfindungsrate von zugesetztem markiertem P gemessen (Avnimelech und Hagen, 1965; Amberger und Amann, 1984). Testansätze mit definierten chemischen Verbindungen bzw. pH-Kontrollen: 1 g Boden (zur Erreichung einer optimalen Reproduzierbarkeit 24 h bei 60 °C getrocknet, mit der Scheibenschwingmühle staubfein gemahlen) + 0.5 ml Testlösung (Δ 10/1/0.1 mg Testsubstanz) bzw. 0.5 ml HCl oder NaOH steigender Konzentration, 8 h bei Zimmertemperatur in Polyäthylenzentrifugenbechern bebrütet, Zugabe von 0.5 ml markierter Diammonphosphatlösung (Δ 25 μ g P, ca. 1–10 μ Ci), nach 24 h Einwirkung (Zimmertemperatur) Extraktion des Phosphats durch 10 min. Schütteln mit 9 ml 0.002 M CaCl₂, 3 Parallelen. ³²P-Zerfallskorrektur erfolgte durch nachträgliche Zugabe einer definierten Menge ³²P-Diammonphosphatlösung zu einem ebenso behandelten unmarkierten Extrakt.

Testsubstanzen:

Die 37 Substanzen (Tab. 1) wurden in H₂O bidest. gelöst (Δ 20/2/0.2 mg/ml) und in 0.4 Vol.% einer antibakteriellen Lösung (25 mg Chloramphenicol + 25 mg Cycloheximid/20 ml H₂O) in Polyäthylenfläschchen bei –18 °C gelagert. Wegen ihrer relativen Instabilität wurden einige Substanzen (s. Tab. 1) erst am Versuchstag angesetzt und die Lösungen der Aminosäuren bei Temperaturen unter –40 °C gelagert. Die organischen Säuren wurden möglichst als freie Säuren eingesetzt, in wenigen Ausnahmefällen wurden aus technischen Gründen Natriumsalze verwendet. Ein Teil der phenolischen Verbindungen mußte wegen ihrer geringen Löslichkeit in H₂O mit einem Lösungsvermittler (DMSO = Dimethylsulf-oxid) angesetzt werden (40 Vol%).

Böden:

Boden A: Haberhof, Braunerde aus Löß, schluffiger Lehm, 19 mg CAL-P₂O₅/100 g nach Aufdüngung (ursprünglich 11 mg P₂O₅/100 g, mit 100 mg P₂O₅ als primäres Ca-phosphat/kg Boden bei ca. 70% der Wasserkapazität 3 Tage vorbehandelt), 20% Ton, pH (CaCl₂) 4.1

Boden B: Weihenstephan, Braunerde, sandig-toniger Lehm, ca. 40 Jahre mit Superphosphat gedüngte Parzelle, 17 mg CAL-P₂O₅/100 g, 22% Ton, pH (CaCl₂) 5.9

Boden C: Marzling, Braunerde aus Löß, schluffiger Lehm, 20 mg CAL-P₂O₅/100 g, 20% Ton, pH (CaCl₂) 7.1

Ergebnisse

Zusatz organischer Verbindungen in hoher Konzentration

In einer ersten Versuchserie wurde eine Reihe von in der Rhizosphäre auftretenden Substanzen mit z.T. chelatisierenden Eigenschaften (organische Säuren, Aminosäuren, Phenole, Uronsäuren und Zucker, s. Tab. 1) in einer Konzentration von 1% verschiedenen Böden zugesetzt und anschließend die Wiederfindungsrate von zugesetztem ³²P gemessen. Die 3 Versuchsböden (A, B, C) unterschieden sich im wesentlichen durch den pH-Wert. Tongehalte sowie CAL-P-Werte waren (nach vorausgehender Düngung von Boden A) auf vergleichbarem Niveau.

Tabelle 1: Testsubstanzen
Table 1: Tested substances

| | |
|---------------------------------------|------------------------------|
| Organische Säuren | Aminosäuren |
| Oxalsäure | DL-Alanin |
| α -Ketoglutarinsäure | L-Glutaminsäure (+) |
| Citronensäure-monohydrat | L-Glutamin |
| DL-Isocitronensäure-trinatriumsalz | DL-Asparaginsäure (+) |
| Oxalessigsäure (+++) | DL-Serin |
| D(-)Weinsäure | DL-Valin |
| L-Äpfelsäure-mononatriumsalz | DL-Phenylalanin (+) |
| cis-Aconitsäure (+++) | L-Cystin (+) |
| Bernsteinsäure | L-Prolin |
| L-Ascorbinsäure (+++) | Uronsäuren |
| D-Isoascorbinsäure (+++) | D-Glucuronsäure |
| Malonsäure | D-Galacturonsäure-monohydrat |
| Ameisensäure | |
| Essigsäure-anhydrid | Zucker |
| L(+)-Milchsäure | D-Fructose |
| D-Gluconsäure, K-Salz | D(+)-Glucose-monohydrat |
| 2-Keto-D-Gluconsäure-hemicalciumsalz | |
| Brenztraubensäure natriumsalz (+++) | |
| Phenole und aromatische Säuren | |
| D(-)Chinasäure | |
| Kaffeesäure (++) | |
| Gallussäure (++) | |
| p-Hydroxybenzoesäure (++) | |
| Vanillinsäure (++) | |
| Syringensäure (++) | |

(+) HCl-Zugabe zur Lösung

(++) 40 ml Dimethylsulfoxid/100 ml H₂O als Lösungsvermittler

(+++ am Versuchstag frisch angesetzt

Unter den getesteten Verbindungen bewirkten insbesondere die *aliphatischen organischen Säuren* eine sehr starke und hochsignifikante Erhöhung der Wiederfindungsrate (ausgedrückt in % der zugesetzten Aktivität) (Tab. 2).

Citronensäure erwies sich mit einer ³²P-Wiederfindungsrate von ca. 50% auf allen 3 Böden als nahezu gleich wirksam. Äpfelsäure (59%), Isocitronensäure (64%), Ascorbinsäure (20%) und Brenztraubensäure (26%) zeigten höchste Wirkung auf dem sauren Boden (A), Malonsäure dagegen auf dem Boden mit hohem pH-Wert (C, 43%). Auffallend ist der pH-Anstieg durch Isocitronensäure und Brenztraubensäure. Dies erklärt sich jedoch aus der Tatsache, daß die in diesem Fall verwendeten Natriumsalze in wäßriger Lösung einen pH-Wert von etwa 7 aufwiesen (Citronensäure dagegen ca. 2). Die ebenfalls als Natriumsalz eingesetzte Äpfelsäure hatte einen pH-Wert von ca. 4 in Lösung und konnte damit noch auf Boden B und C eine pH-Absenkung bewirken.

Nach Zusatz von Oxalsäure, Oxalessigsäure, Isoascorbinsäure und Weinsäure war bei insgesamt niedrigeren ³²P-Wiederfindungsraten (um 10%) keine deutliche Abhängigkeit vom Boden-pH zu beobachten.

Allgemein scheint eine möglichst große Zahl von Carboxylgruppen und eine zusätzliche Hydroxylgruppe im Mo-

Tabelle 2: Wiederfindungsrate von ^{32}P in 3 Böden nach Vorinkubation mit organischen Substanzen (10 mg/g Boden)Table 2: Recovery of ^{32}P from 3 soils pre-incubated with organic substances (10 mg/g soil)

| Testsubstanz (10 mg/g Boden) | ^{32}P -Wiederfindungsrate (% der zugesetzten Aktivität) | | | | | |
|---------------------------------|--|------|---------|------|---------|------|
| | Boden A | | Boden B | | Boden C | |
| | pH | % | pH | % | pH | % |
| Kontrolle | 4.1 | 1.1 | 5.9 | 4.6 | 7.1 | 5.3 |
| Citronensäure | 3.2 | 48.2 | 4.0 | 50.8 | 4.7 | 50.1 |
| Äpfelsäure | 4.3 | 58.5 | 5.3 | 32.7 | 6.6 | 17.4 |
| Isocitronensäure | 5.3 | 64.4 | 7.3 | 16.7 | 7.7 | 13.4 |
| Malonsäure | 3.4 | 9.3 | 4.1 | 38.3 | 4.9 | 42.9 |
| α -Ketoglutarensäure | 3.4 | 20.2 | 4.3 | 21.6 | 4.6 | 20.8 |
| Ascorbinsäure | 4.3 | 19.8 | 4.8 | 9.1 | 5.5 | 10.6 |
| Brenztraubensäure | 5.2 | 26.3 | 6.9 | 6.8 | 7.5 | 8.4 |
| Oxalsäure | 3.5 | 12.8 | 3.8 | 15.9 | 4.2 | 10.7 |
| Oxalessigsäure | 3.6 | 11.5 | 4.3 | 12.3 | 4.9 | 12.7 |
| Isoascorbinsäure | 4.2 | 10.2 | 4.7 | 11.5 | 5.5 | 13.2 |
| Weinsäure | 3.3 | 9.6 | 3.9 | 11.8 | 4.3 | 8.1 |
| Chinasäure | 3.8 | 1.9 | 4.5 | 15.7 | 5.9 | 7.2 |
| Gallussäure | 3.8 | 8.5 | 4.7 | 14.6 | 5.3 | 15.8 |
| Kaffeesäure | 4.0 | 4.6 | 5.0 | 6.2 | 6.1 | 6.5 |
| p-Hydroxybenzoesäure | 4.0 | 2.0 | 4.5 | 11.6 | 4.9 | 11.3 |
| GD _{5%} | | 1.2 | | 2.9 | | 2.5 |

Versuchsansatz: 1 g Boden + 0.5 ml Testlösung, 8 h bei Zimmertemp., + 0.5 ml Diammonium- ^{32}P -Phosphat ($\Delta 25 \mu\text{g P}$), 24 h bei Zimmertemp., Extraktion mit 0.002 M CaCl_2 , 10 min, pH und ^{32}P im Extrakt, 3 Parallelen

lekül die positive Wirkung einer Verbindung auf die P-Mobilität zu steigern.

Der Zusatz *aromatischer und phenolischer Verbindungen* erhöhte die ^{32}P -Wiederfindungsrate im allgemeinen weit weniger als die aliphatischen organischen Säuren. Unter ihnen wirkte Gallussäure, ein Phenol mit 3 Carboxylgruppen, am besten (Wiederfindungsraten von 9 bis 16%). Kaffeesäure, deren Bedeutung im Zusammenhang mit Fe-Chelatbildung häufig erwähnt wird, zeigte in diesem Test nur auf Boden A eine signifikante Wirkung (Erhöhung um ca. 4% gegenüber Kontrolle). Chinasäure und p-Hydroxybenzoesäure waren auf dem sauren Boden A unwirksam, erstere erhöhte jedoch auf Boden B die Wiederfindungsrate um 11%, letztere auf Boden B und C um ca. 7%. Phenole mit Methylgruppen (Vanillinsäure, Syringasäure) zeigten keinerlei Wirkung.

Unter den 9 getesteten *Aminosäuren*, die aufgrund ihres dominierenden Vorkommens als freie Aminosäuren in Wurzelextrakten (Mais, Soja, Buchweizen) ausgewählt worden waren, brachten nur Glutaminsäure, Asparaginsäure und Cystin eine geringfügige Erhöhung der Wiederfindungsrate um ca. 2 bis 3% auf allen Böden, Phenylalanin um 3% lediglich auf Boden C (in der Tabelle nicht mehr aufgeführt); alle anderen Aminosäuren blieben ebenso wie die Uronsäuren und die beiden Zucker unwirksam.

Eine im Vergleich zu aliphatischen Carbonsäuren sehr viel schwächere P-mobilisierende Wirkung von Aminosäuren und aromatischen Verbindungen wurde auch von *El-Shinnawi* und *Shalabi* (1981) berichtet.

Tabelle 3: Wiederfindungsrate von ^{32}P in 3 Böden nach Vorinkubation mit organischen Säuren (1 mg/g Boden)Table 3: Recovery of ^{32}P from 3 soils pre-incubated with organic acids (1 mg/g soil)

| Testsubstanz (1 mg/g Boden) | ^{32}P -Wiederfindungsrate (% der zugesetzten Aktivität) | | | | | |
|--------------------------------|--|------|---------|------|---------|------|
| | Boden A | | Boden B | | Boden C | |
| | pH | % | pH | % | pH | % |
| Kontrolle | 4.4 | 0.8 | 6.6 | 5.4* | 7.3 | 5.7 |
| Citronensäure | 4.2 | 3.0 | 6.3 | 8.4 | 7.2 | 5.5 |
| Äpfelsäure | 4.3 | 2.4 | 6.8 | 3.6 | 7.4 | 4.4 |
| Isocitronensäure | 4.5 | 2.4 | 6.8 | 5.8 | 7.5 | 7.5 |
| Malonsäure | 4.3 | 1.6 | 6.0 | 7.5 | 6.7 | 6.7 |
| α -Ketoglutarensäure | 4.2 | 1.1 | 6.3 | 5.9 | 7.2 | 5.3 |
| Ascorbinsäure | 4.4 | 1.9 | 6.4 | 4.4 | 7.2 | 4.6 |
| Isoascorbinsäure | 4.3 | 2.0 | 6.4 | 4.1 | 7.2 | 4.8 |
| Brenztraubensäure | 4.4 | 0.8 | 6.7 | 4.5 | 7.5 | 4.3 |
| Oxalsäure | 4.2 | 1.3 | 6.3 | 5.7 | 7.0 | 4.4 |
| GD _{5%} | | 0.22 | | 0.71 | | 0.54 |

* keine Wiederholung
Versuchsansatz: s. Tabelle 2

Zusatz organischer Säuren in niedrigeren Konzentrationen

In einer weiteren Versuchsserie wurden die 9 wirksamsten organischen Säuren in 10 bzw. 100fach niedrigerer Dosierung getestet.

Keinerlei Wirkung auf die ^{32}P -Wiederfindungsrate wurde nach Zusatz der organischen Säuren in einer Konzentration von 0.01% (0.1 mg Säure/g Boden) beobachtet. Die Dosis von 1 mg Säure/g Boden erbrachte eine noch deutliche Wirkung für Citronensäure (Tab. 3) auf Boden A. Mit zunehmendem pH der Böden nimmt ihre Wirkung jedoch stark ab.

Mit Ascorbin- und Isoascorbinsäure sowie Äpfelsäure wurden in dieser Konzentration nur auf Boden A gerade noch meßbare Effekte erzielt. Malonsäure und Isocitronensäure zeigten als einzige Säuren auch auf dem neutralen Boden C erkennbare Wirkungen.

Vermutlich als Folge der längeren Lagerung (6 Monate zwischen den Versuchen) stimmen die pH-Werte der Kontrollböden mit denen des vorausgehenden Versuchs nicht genau überein.

Wirkung von HCl- und NaOH-Zusatz zum Boden

Um den direkten Einfluß der pH-Wertänderung auf die ^{32}P -Wiederfindungsrate gegen andere Effekte der organischen Anionen abzugrenzen, wurden die Böden statt mit organischen Säuren mit HCl bzw. NaOH inkubiert (Tab. 4). Die höchste ^{32}P -Wiederfindungsrate der unbehandelten Böden zeigte Boden B (pH 6.0) mit 4.6%, die niedrigste der saure Boden A mit 0.8% (Tab. 4). Diese insgesamt sehr niedrigen Werte wurden vermutlich durch die Vorbehandlung des Bodens (Trocknung bei 60 °C, staubfeine Vermahlung) verursacht und sind nicht mit gängigen Sorptionsmes-

Tabelle 4: Wiederfindungsrate von ^{32}P in 3 Böden nach Vorinkubation mit HCl oder NaOH

Table 4: Recovery of ^{32}P from 3 soils pre-incubated with HCl or NaOH

| ^{32}P -Wiederfindungsrate (% der zugesetzten Aktivität) | | | | | |
|--|------|------------------|------|------------------|------|
| Boden A | | Boden B | | Boden C | |
| pH | % | pH | % | pH | % |
| 1.8 | 13.2 | 2.1 | 18.6 | 1.9 | 16.6 |
| <u>2.5</u> | 1.8 | <u>2.7</u> | 6.1 | <u>2.8</u> | 4.2 |
| 3.1 | 2.0 | 3.6 | 5.5 | 4.0 | 4.9 |
| 3.7 | 0.9 | 4.9 | 5.5 | 6.2 | 4.8 |
| 4.1 ^a | 0.8 | 6.0 ^a | 4.6 | 7.0 ^a | 3.7 |
| <u>4.9</u> | 0.6 | 6.4 | 4.0 | 7.4 | 3.7 |
| 7.3 | 10.9 | <u>7.2</u> | 3.6 | <u>7.8</u> | 4.0 |
| | | 8.9 | 5.8 | 9.2 | 7.3 |
| GD _{5%} | 0.1 | | 1.3 | | 0.9 |

^a un behandelter Boden

— Begrenzung des im Versuch mit organischen Säuren erzielten pH-Bereichs

Versuchsansatz: 1 g Boden + 0.5 ml HCl oder NaOH steigender Konzentration, 8 h bei Zimmertemp., + 0.5 ml Diammon- ^{32}P -Phosphat (Δ 25 μg P), 24 h bei Zimmertemp., Extraktion mit 0.002 M CaCl_2 10 min, pH und ^{32}P im Extrakt, 3 Parallelen

sungen vergleichbar; zur Erzielung einer guten Reproduzierbarkeit konnte aber nicht auf die Gewinnung eines solch homogenen Ausgangsmaterials verzichtet werden.

Eine Senkung des pH-Wertes, wie er in etwa durch die organischen Säuren erzielt wurde (in Tab. 4 durch waagrechte Striche angedeutet), erhöhte die ^{32}P -Wiederfindungsrate auf allen Böden um ca. 1%. Nach Ansäuerung des Bodens auf Werte um pH 2 stieg die Wiederfindungsrate jedoch stark an; ähnliche Wirkung hatte ein pH-Anstieg von etwa 2–3 Einheiten. Dies entspricht Ergebnissen von Murrman und Peech (1969) sowie Welp et al. (1982), die in Böden nach NaOH- bzw. HCl-Zugabe die geringste P-Löslichkeit bei pH 5–6 mit einem deutlichen Anstieg zu niedrigeren und höheren pH-Werten hin beobachteten.

Die höhere P-Löslichkeit mit abnehmendem pH-Wert läßt sich durch die Lösung von Ca-Phosphaten sowie durch Protolyse phosphathaltiger Hydroxo-Aluminiumkomplex und Fe-Oxide erklären (Welp et al., 1983). Mit zunehmendem pH-Wert andererseits wird Phosphat durch OH-Ionen aus seinen Sorptionsplätzen verdrängt; daneben kann auch die Lösung von Fe- oder Al-Phosphaten sowie eine im alkalischen Bereich erhöhte bakterielle Freisetzung aus organischen Phosphaten eine Rolle spielen (Haynes, 1982).

Im Vergleich zur Wirkung der organischen Säuren blieb der Effekt des pH-Wertes zurück; die beobachteten positiven Wirkungen der Substanzen werden demnach nur in geringem Umfang durch eine pH-Absenkung hervorgerufen.

Diskussion

Die Messung der Wiederfindungsrate von zugesetztem ^{32}P nach Vorinkubation mit organischen Substanzen

wurde in unseren Versuchen als Maß für die vorausgehende Sättigung der P-Sorptionsplätze durch diese Substanzen und somit deren sorptionsvermindernde Wirkung herangezogen. Daneben beeinflussen auch durch eventuelle Lösungsprozesse freigesetzte PO_4 -Ionen die Wiederfindungsrate des markierten P (Konkurrenz am Sorbenten); zwischen beiden Mechanismen kann somit prinzipiell nicht unterschieden werden. Dagegen spielt nach Angaben von Avnimelech (1965) der Isotopenaustausch mit der Festphase in dieser Anordnung eine untergeordnete Rolle, so daß die ^{32}P -Wiederfindungsrate ein guter Schätzwert für die Fixierung des zugesetzten P-Düngers ist.

Aromatische und phenolische Verbindungen zeigen relativ schlechte Wirkungen auf die Wiederfindungsrate; diese Substanzen hatten eine geringe Wasserlöslichkeit und mußten mit einer hohen Konzentration (40%) von Dimethylsulfoxid (DMSO) als Lösungsvermittler angesetzt werden. Da DMSO die Aktivität phenolischer Gruppen beeinträchtigt, könnte dies deren Wirksamkeit herabgesetzt haben.

Die besten Effekte erbrachten in unseren Versuchen organische Säuren mit einer hohen Zahl von Carboxylgruppen und einer zusätzlichen Hydroxylgruppe (z.B. Citronensäure).

Ein Vergleich der Wirkung auf die ^{32}P -Wiederfindungsrate (Tab. 2) mit dem Chelatisierungsverhalten gegenüber Fe und Ca wurde für Citronensäure, Äpfelsäure, Oxalsäure und Malonsäure anhand vorliegender Modellberechnungen von Cline et al. (1982) versucht, indem aus der zugegebenen Säuremenge und dem Anteil der je nach pH-Wert unterschiedlich mit Fe oder Ca chelatisierten Säuremole die μMol Fe- oder Ca-säurechelate/g Boden berechnet wurden (Tab. 5). Al konnte nicht einbezogen werden, da vergleichende Modellrechnungen unter Nährlösungsbedingungen fehlen.

Tabelle 5: Chelatisierung der zugesetzten Säuren in Abhängigkeit vom pH-Wert (berechnet nach Cline et al., 1982)

Table 5: Chelation of added organic acids as dependent on pH (calculated acc. to Cline et al., 1982)

| Säurezusatz/ g Boden (10 mg) | Boden | pH | μMol chelatisierter Säure/ g Boden | | |
|------------------------------------|-------|-----|--|--------|-------|
| | | | mit Fe | mit Ca | Summe |
| Citrat (48 μMol) | A | 3.2 | 48 | 0 | 48 |
| | B | 4.0 | 48 | 0 | 48 |
| | C | 4.7 | 47.9 | 0.1 | 48 |
| Malat (74 μMol) | A | 4.3 | 37 | 5 | 42 |
| | B | 5.3 | 0.2 | 15 | 15.2 |
| | C | 6.6 | 0 | 22 | 22 |
| Oxalat (111 μMol) | A | 3.5 | 44 | 10 | 54 |
| | B | 3.8 | 44 | 10 | 54 |
| | C | 4.2 | 17 | 17 | 34 |
| Malonat (96 μMol) | A | 3.4 | 7 | 1 | 8 |
| | B | 4.1 | 3 | 1 | 4 |
| | C | 4.9 | 0.2 | 3 | 3.2 |

Für *Citronensäure* ist die Fe-Chelatisierung bei den vorliegenden pH-Werten insgesamt am ausgeprägtesten (von 48 zugesetzten μMol sind 48 μMol mit Fe chelatisiert) und könnte damit ihre gute Wirkung (^{32}P -Wiederfindungsrate um 50%) erklären. Selbst auf dem neutralen Boden C ist durch die starke pH-Absenkung auf 4.7 eine optimale Fe-Chelatbildung noch möglich. Durch Zusatz von *Äpfelsäure* (Natriumsalz!) wurde der pH-Wert nur wenig erniedrigt (von 7.1 auf 6.6 im Boden C), so daß optimale Fe-Chelatbildung nur auf dem sauren Boden A möglich ist. Die hier im Vergleich zu Citronensäure höhere Wiederfindungsrate (58%) kann jedoch dadurch in ihrer Höhe nicht ganz erklärt werden. Mit zunehmendem pH-Wert nimmt die Fe-Chelatisierung von Äpfelsäure stark ab; der Rückgang der ^{32}P -Wiederfindungsrate ist dagegen nicht so drastisch (vermutlich wird durch die zunehmende Ca-Chelatisierung eine positive Wirkung erzielt).

Oxalat wirkte in unseren Untersuchungen sehr viel schlechter als aufgrund der Chelatisierung zunächst zu erwarten wäre (5–11 % Wiederfindungsrate). Die mangelhafte Wirkung kann jedoch teilweise dadurch erklärt werden, daß Oxalat mit Fe Verbindungen mit geringerem Fe-Anteil bilden kann (Oxalat: Fe = 2 : 1 oder 3 : 1; *Cline et al.*, 1982). Somit kann die Menge chelatisierten Eisens sehr viel geringer sein als die in Tab. 5 berechneten Säurechelatemengen.

Kein Zusammenhang zwischen dem Chelatisierungsverhalten und der ^{32}P -Wiederfindungsrate war für *Malonsäure* auf Boden B und C zu beobachten; obwohl die Chelatbildung hier nur gering ist, war die Wiederfindungsrate sehr hoch (34–37%). Die Wirkung der diskutierten organischen Säuren läßt sich somit in einigen Fällen durch ihr Fe- und Ca-Chelatisierungsverhalten in Abhängigkeit vom pH-Wert erklären (insbesondere gilt dies für Citronensäure). Im Fall von Malonsäure versagt diese Begründung jedoch. Es kann nur spekuliert werden, daß das freie Malonation mit Phosphat besonders effizient um Sorptionsplätze konkurrieren kann; durch Zunahme des freien Anions mit zunehmendem pH (*Cline et al.*, 1982) würde dieser Effekt begünstigt.

Inwieweit die anderen Substanzen dem einen oder anderen Mechanismus folgen, kann aufgrund fehlender Daten nicht diskutiert werden. Die Absenkung des pH-Wertes durch die organischen Säuren spielt nach den Ergebnissen der Kontrolluntersuchungen mit HCl-Zusatz jedenfalls keine ausschlaggebende Rolle.

Einschränkend muß angemerkt werden, daß die zur Diskussion herangezogenen Chelatisierungsdaten für Nährlösungsverhältnisse berechnet wurden, in Böden aber davon abweichende Konzentrationsverhältnisse vorliegen können (*Cline et al.*, 1983).

Zur Erzielung meßbarer Wirkungen mußten Substanzkonzentrationen von 1 mg/g Boden zugesetzt werden. Ob solche Konzentrationen z.B. an organischen Säuren in der Rhizosphäre erreicht werden, ist fraglich. Geht man von bei *Rovira* (1969) angegebenen Schätzungen aus (0.4% der Photosyntheseprodukte als Exsudat oder 0.6% der pflanzlichen Trockensubstanz) und nimmt mit *Nye und Tinker* (1977) an, daß maximal die Hälfte des Exsudats organische Säuren sind, so kann man unter den Bedingungen einer sehr dichten

Bepflanzung (in eigenen Neubauversuchen mit Mais z.B. 50 mg TS/g Boden) eine Konzentration von ca. 0.15 mg Säure/g Boden errechnen. *Nye und Tinker* (1977) halten dagegen Exsudationsraten von 2 bis 20% der pflanzlichen Trockensubstanz für möglich, womit Säurekonzentrationen bis 2 mg/g Boden erreichbar wären. *Gardner et al.* (1983) fanden für Lupine Werte von 100 mg exsudierter Citronensäure pro Pflanze (im Zeitraum von 4 Wochen), was etwa 5% der Trockensubstanz entspricht. Zumindest unter den Bedingungen eines Neubauversuches könnten damit sehr wohl Konzentrationen von 1 mg Citrat/g Boden und damit auch deutliche Effekte auf die P-Dynamik erzielt werden.

Durch Zusatz von Wurzelexsudaten anstelle organischer Säuren zum Boden sowie anhand vergleichender Messungen der ^{32}P -Wiederfindungsrate in Rhizosphärenböden soll die Wirksamkeit von Wurzelausscheidungen verschiedener Pflanzenarten auf die P-Mobilität in weiteren Versuchen geprüft werden.

Danksagung

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Förderung der vorliegenden Arbeit.

Literatur

- Amann, Ch.; Amberger, A.* (1984): Wirkungen organischer Substanzen auf Boden- und Düngerphosphat. Teil 1: Einfluß von Stroh- und Maiswurzelextrakten auf die Löslichkeit von Boden- und Dünger-P. Z. Pflanzenernähr. Bodenkd. 147, (49-59)
- Amberger, A.; Amann, Ch.* (1984): Wirkungen organischer Substanzen auf Boden- und Düngerphosphat. Teil 2: Einfluß verschiedener organischer Stoffe auf die Mobilität von Dünger-P. Z. Pflanzenernähr. Bodenkd. 147, (60-70)
- Avnimelech, Y.; Hagin, J.* (1965): Solubility of Phosphatic Fertilizers in Soils. In: Proceedings of the symposium on the use of isotopes and radiation in soil-plant nutrition studies. International Atomic Energy Commission, Proceedings series, Vienna
- Cline, G. R.; Powell, P.E.; Szanislo, P.J.* (1982): Comparison of the abilities of hydroxamic and other natural organic acids to chelate iron and other ions in nutrient solution. Soil Sci. Soc. Amer. J. 46, 6, (1158-1167)
- Cline, G.R.; Powell, P.E.; Szanislo, P.J.; Reid, C.P.P.* (1983): Comparison of the abilities of hydroxamic and other natural organic acids to chelate iron and other ions in soil. Soil Science 136, 3 (145-157)
- El-Shinnawi, M.M.; Shalabi, M.H.* (1981): Availability of phosphorus in normal and sterilized samples of alluvial soil treated with various organic acids. Beiträge trop. Landw. Veterinärmed. 19, (203-211)
- Gardner, W.K.; Barber, D.A.; Parberry, D.G.* (1983): The acquisition of phosphorus by *Lupinus albus* L. III. The probable mechanism by which phosphorus movement in the soil/root interface is enhanced. Plant Soil 70, (107-124)
- Haynes, R.J.* (1982): Effects of liming on phosphate availability in acid soils. Plant Soil 68, (289-308)
- Horst, W.J.; Waschkes, Ch.* (1987): Phosphatversorgung von Sommerweizen (*Triticum aestivum* L.) in Mischkultur mit Weißer Lupine (*Lupinus albus* L.). Z. Pflanzenernähr. Bodenkd. 150, (001-008)
- Jayman, T.C.Z.; Sivasubramaniam, S.* (1975): Release of bound iron and aluminium from soils by the root exudates of tea (*Camellia sinensis*) plants, J. Sci. Fd. Agric. 26, (1895-1898)

- Karvaguchi, K.; Kyuma, K.* (1959): On the complex formation between soil-humus and polyvalent cations. *Soil and Plant Food* **5**, (54-63)
- Kepert, D.G.; Robson, A.D.; Posner, A.M.* (1979): The effect of organic root products on the availability of phosphorus to plants. In: J. L. Harley and R. Scott Russell (Eds.): *The soil- root interface* (115-124), Acad. Press London
- Levashkevich, G.A.* (1968): Reaction of humic acids with ion forms of Fe and Al. *Kora Vyvetrivaniya* **10**, (249-259)
- Murrmann, R.P.; Peech, M.* (1969): Effect of pH on labile and soluble phosphates in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **33**, (205-210)
- Nye, P.H.; Tinker, P.B.* (1977): *Solute movement in the soil-root system*. Studies in Ecology Vol. 4, Blackwell Scientific Publications, Oxford
- Römheld, V.; Marschner, H.* (1983): Mechanism of iron uptake by peanut plants. I. Fe-III reduction, chelate splitting and release of phenolics. *Plant Physiol.* **71**, (949-954)
- Rovira, A.D.* (1969): Plant Root Exudates. *Bot. Rev.* **35**, (35-57)
- Tinker, P.B.; Sanders, F.E.* (1975): Rhizosphere microorganisms and plant nutrition. *Soil Sci.* **119**, (363-368)
- Vollert, C.A.W.* (1964): Mobilisierungsvorgänge an Calcium-, Eisen- und Aluminiumphosphaten durch Chelatoren aus dem Wurzelraum von Luzerne und Steinklee. Diss. Landw. Fak. Göttingen
- Welp, G.; Herms, U.; Brümmer, G.* (1983): Einfluß von Bodenreaktion, Redoxbedingungen und organischer Substanz auf die Phosphatgehalte der Bodenlösung. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* **146**, (38-52)

[P4519P]