

## Wirkungen organischer Substanzen auf Boden- und Düngerphosphat

### Teil 2: Einfluß verschiedener organischer Stoffe auf die Mobilität von Dünger-P

A. Amberger und Ch. Amann

Lehrstuhl für Planzenernährung, TU München, 8050 Freising-Weihenstephan

Eingegangen: 8.7.1982

Angenommen: 26.7.1983

---

#### Zusammenfassung – Summary

In Modellversuchen wurde die Wirkung langjähriger organischer Düngung sowie von Rottestroh, Maiswurzeln und Gülle als Bebrütungszusatz auf die Diffusion von  $^{32}\text{P}$  aus zugesetztem  $(\text{NH}_4)_2\text{H}^{32}\text{PO}_4$  in einem „Bodenblock“ bzw. die Fixierungsrate des Düngerphosphates im Boden untersucht.

1. Im „Bodenblockversuch“ verbesserte eine Vorbebrütung (7 Tage) mit Gülle (5 % Tr. S. zugesetzt zu einer P-armen Ackerbraunerde) die P-Diffusion gegenüber dem Kontrollzusatz einer äquivalenten anorganischen P-Menge. Eine Vorbebrütung mit Rottestroh bzw. Maiswurzeln zeigte dagegen nur unsignifikante Effekte.
2. Eine langjährige organische Düngung mit Stallmist (P-Dauerdüngungsversuch Weihenstephan) hatte eine signifikante positive Wirkung auf die P-Diffusion im Bodenblockversuch im Gegensatz zu einer jährlichen mineralischen P-Düngung. Die Wirkung von Strohdüngung war deutlich geringer.
3. Nach Zusatz von Maiswurzeln (5 % Tr. S. zu einer P-ungedüngten bzw. P-gedüngten Ackerbraunerde) kam es zunächst zu einer um 2–8 % geringeren, nach längerer Vorbebrütung jedoch stärkeren Fixierung von markiertem Düngerphosphat. Eine Vorbebrütung mit Rottestroh führte zu einer um 2–4 % erhöhten P-Fixierung, jeweils verglichen mit einer äquivalenten Gabe an anorganischem P (Diammonphosphat).

#### Effekt of various organic substances on the mobility of fertilizer P

Using model trials, studies were carried out on the influence of long-term organic manuring as well as incubation with rotted straw, maize roots, and slurry, on both the diffusion of  $^{32}\text{P}$  from added  $(\text{NH}_4)_2\text{H}^{32}\text{PO}_4$  in a “soil block” and the fixation rate of fertilizer phosphate in the soil.

1. In the “soil block experiment”, preincubation for 7 days with slurry (added to a low-P brown earth soil at a rate of 5 % D. M.) increased diffusion of P as compared to an equivalent amount of added inorganic P. Preincubation with rotted straw resp. maize roots had only insignificant effects.
2. Long-term organic manuring with farmyard manure (P-long-term field trials Weihenstephan) had a significant positive effect on the diffusion of P in the soil block in contrast to annual application of mineral P. Effects of straw manuring were markedly less.
3. Addition of maize roots (5 % D. M. to a non P-treated or P-enriched brown earth soil) resulted in a reduced fixation of labelled fertilizer phosphate (by 2–8 %), longer preincubation periods, however, increased fixation. Preincubation with rotted straw increased P fixation by 2 to 4 % as compared to an equivalent addition of inorganic P (diammonium phosphate).

In Teil 1 dieser Mitteilung (*Amann und Amberger*) stand der Einfluß organischer Substanzen auf verschiedene Fraktionen des Bodenphosphats im Vordergrund. Die folgenden Versuche haben die Auswirkungen organischer Zusätze auf die Mobilität von Düngerphosphat zum Gegenstand, gemessen anhand der Diffusion von  $^{32}\text{P}$  aus zugesetztem  $(\text{NH}_4)_2\text{H}^{32}\text{PO}_4$  in einem „Bodenblock“ sowie der Fixierung des Düngerphosphats.

## Material und Methoden

*Versuchsböden:* Ackerbraunerde aus einem P-Dauerdüngungsversuch des Instituts (sh. *Amann und Amberger*, Teil 1; Tab. 1 + 2)

*Organisches Material als Zusatz zum Boden:* Rottestroh (0.25 % P) und Maiswurzeln (0.23 % P) (sh. *Amann und Amberger*, Teil 1) sowie Gülle (0.86 % P) wurden gefriergetrocknet, fein vermahlen und luftdicht verschlossen aufbewahrt.

*Gesamt-P* im organischen Material wurde nach Naßveraschung mit  $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$  mittels der Vanadat-Molybdat-Methode (*Gericke und Kurmies*, 1952) bestimmt.

### Versuchsanstellung

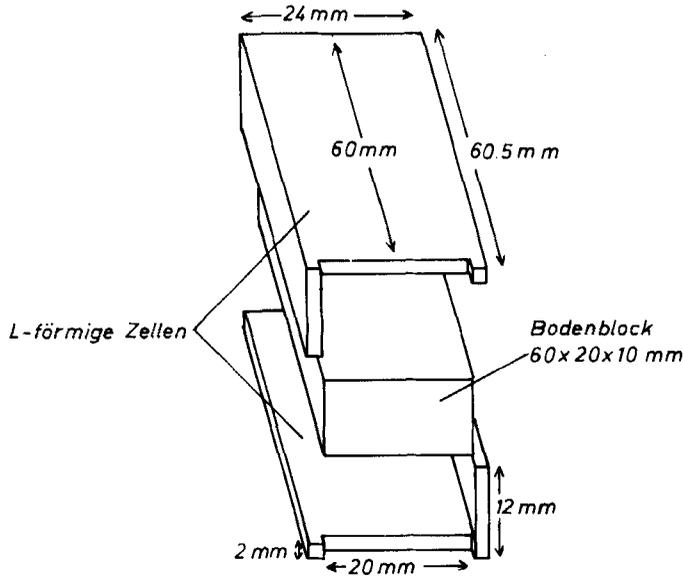
Bebrütung mit organischen Zusätzen: 100 g auf 1 mm gesiebter, bei 50–60°C getrockneter Boden wurden mit 5 g feingemahlenem (0.25 mm) organischem Material und 20 ml Wasser entsprechend 65 % der vollen Wasserkapazität (d. v. WK) versetzt und bei 22° in offenen Polyäthylenflaschen bis zu max. 10 Tagen bebrütet.

Um P-mobilisierende Wirkungen der organischen Zusätze gegenüber einer P-Wirkung aufgrund des mitgeführten Phosphats abgrenzen zu können, wurde in der P-Vergleichsvariante Diammonphosphat (in 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) äquivalent dem P-Gehalt des jeweiligen Materials zugesetzt, in der Kontrolle nur Wasser. Die P-Lösung wurde nicht neutralisiert, da keine Beeinflussung des Boden-pH zu beobachten war. Nach Abschluß der Bebrütung wurden die Böden entweder über Nacht bei 60°C getrocknet und in die Diffusions- und  $^{32}\text{P}$ -Fixierungsversuche eingesetzt, oder vor einer längeren Lagerung tiefgefroren und gefriergetrocknet.

„Bodenblockversuche“ (in Anlehnung an *Bagshaw et al.* 1972 und *Schilling et al.* 1978)

Der unterschiedlich gedüngte bzw. vorbehandelte trockene Boden wurde im Verhältnis 1:1 mit Quarzsand (0.5 mm) vermischt und mit Wasser auf 60% d. v. WK eingestellt. Quaderförmige Hohlkörper aus Plexiglas (innere Abmessung  $6 \times 2 \times 1$  cm, Abb. 1) wurden zunächst bis zur Hälfte mit dem angefeuchteten Boden gleichmäßig dicht gefüllt und dann mit 400 mg feinstem (0.1 mm) Quarzsand abgedeckt. Diesem wurden 100  $\mu\text{l}$  einer  $(\text{NH}_4)_2\text{H}^{32}\text{PO}_4$ -Lösung (5 mg P  $\triangleq$  10  $\mu\text{Ci}$ ) zugesetzt und dann der Rest des Hohlkörpers mit Boden in gleicher Weise aufgefüllt. Der so entstandene „Bodenblock“ enthielt somit in der Mitte eine „Düngerschicht“ mit den Ausmaßen  $0.1 \times 2 \times 1$  cm (Abb. 1).

Die Bodenblöcke wurden sodann an beiden Enden mit Vaseline zum Schutz vor Verdunstung abgedichtet und 14 Tage lang zur Beobachtung der Diffusion des Düngerphosphats (je 3 Parallelen) bei 20°C aufbewahrt. Danach wurden die Blöcke tiefgefroren, in Wachs gebettet und in 3 mm dicke Schichten geschnitten. Die Aktivitätsbestimmung in einem Aliquot jedes Scheibchens erfolgte im Methandurchflußzähler durch parallelen Vergleich mit einer  $^{32}\text{P}$ -Stammlösung.

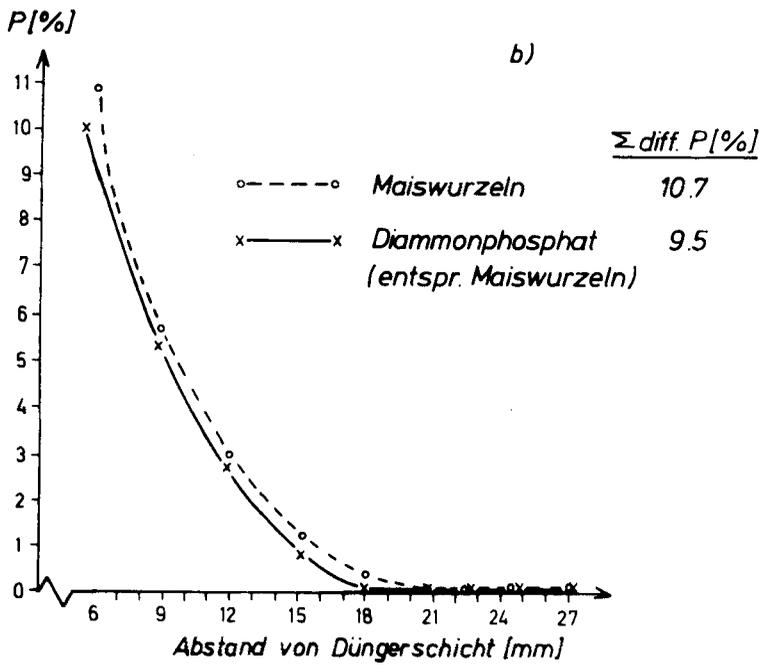
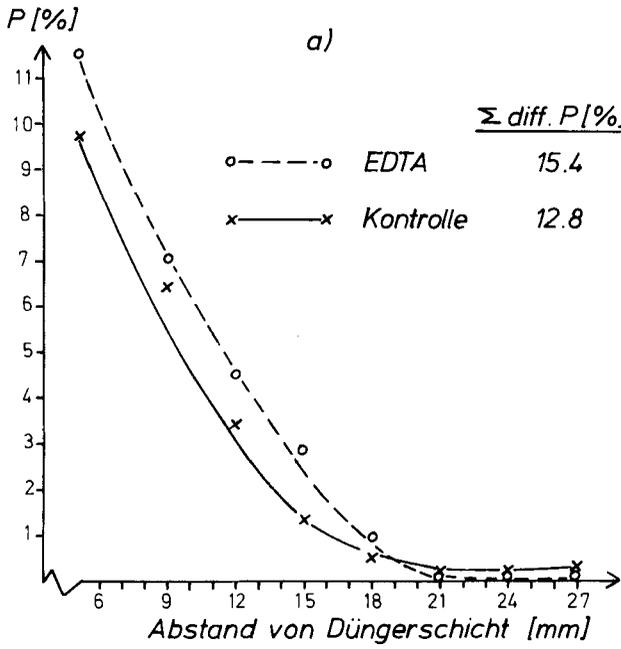
Schematische Darstellung eines Bodenblocks**Abbildung 1:** Schematische Darstellung eines Bodenblocks**Figure 1:** Model of a soil block*P-Fixierung*

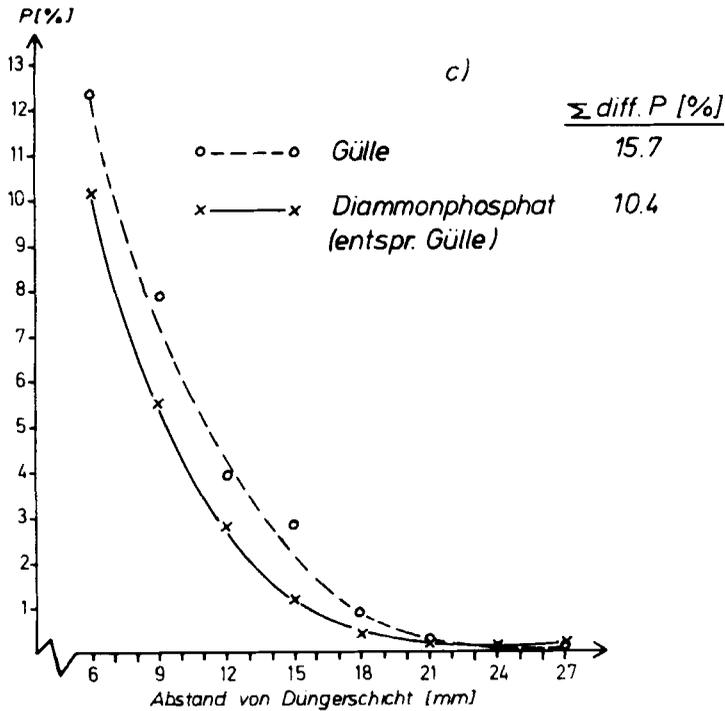
Die Böden wurden nach der jeweiligen Vorbehandlung zur Erzielung einer besseren Reproduzierbarkeit staubfein gemahlen und darin in Anlehnung an *Avnimelech* (1965) die P-Fixierungskapazität bestimmt: 1 g Boden wurde mit 1 ml markierter Diammonphosphatlösung ( $5 \mu\text{g P} \cong 10 \mu\text{Ci}$ ) befeuchtet, nach 24 stündiger Einwirkung 10 min. mit 9 ml 0.002 m  $\text{CaCl}_2$  geschüttelt und 5 min. bei 15 000 Upm abzentrifugiert. 2 ml der überstehenden Lösung wurden im Szintillationsgefäß mit 5 ml Wasser versetzt, gekühlt und der *Cerenkov*-Effekt im Dunkeln direkt gemessen.

Zur Quench- und Zerfallkorrektur wurde pro Versuchsglied 1 g Boden mit 1 ml  $\text{H}_2\text{O}$  wie oben behandelt und ein Aliquot des Zentrifugats vor der Messung mit  $100 \mu\text{l}$  ( $\cong 1 \mu\text{Ci}$ ) der markierten Diammonphosphatlösung versetzt. Daraus ließ sich die den Proben zugegebene  $^{32}\text{P}$ -Aktivität bestimmen und die prozentuale Ausbeute berechnen.

**Ergebnisse***Diffusion von Düngerphosphat unter dem Einfluß von organischen Substanzen*

P-ungedüngter Boden aus dem Dauerversuch wurde mit Rottestroh, Maiswurzeln bzw. getrockneter Gülle sowie mit EDTA als bekanntermaßen wirksamem Chelator in einer Menge von jeweils 5 % bebrütet und in den so vorbehandelten Böden die P-Diffusion mit





**Abbildung 2a-d:** Diffusion von markiertem Düngerphosphat im Bodenblock nach Bebrütung mit organischen Substanzen.

Düngergabe: 5 mg P als  $^{32}\text{P}$ -markiertes Diammonphosphat in Quarzsandschicht

Ausgangsaktivität ca. 10  $\mu\text{Ci}$

Boden ohne P-Düngung

Vorbebrütung: 65 % d. v. WK – 7 Tage – 22°C

P-Zufuhr durch Maiswurzeln: 11.5 mg/100 g Boden

Gülle: 42.5 mg/100 g Boden

Rottestroh: 12.4 mg/100 g Boden

$\text{GD}_{5\%}$  für  $\Sigma \text{ diff. P} = 3.9$

**Figure 2a-d:** Diffusion of labelled fertilizer phosphate in the soil block after incubation with organic substances

Fertilizer added: 5 mg P as  $^{32}\text{P}$ -labelled diammonium phosphate in quartz sand

Added activity ~ 10  $\mu\text{Ci}$

Soil without P-treatment

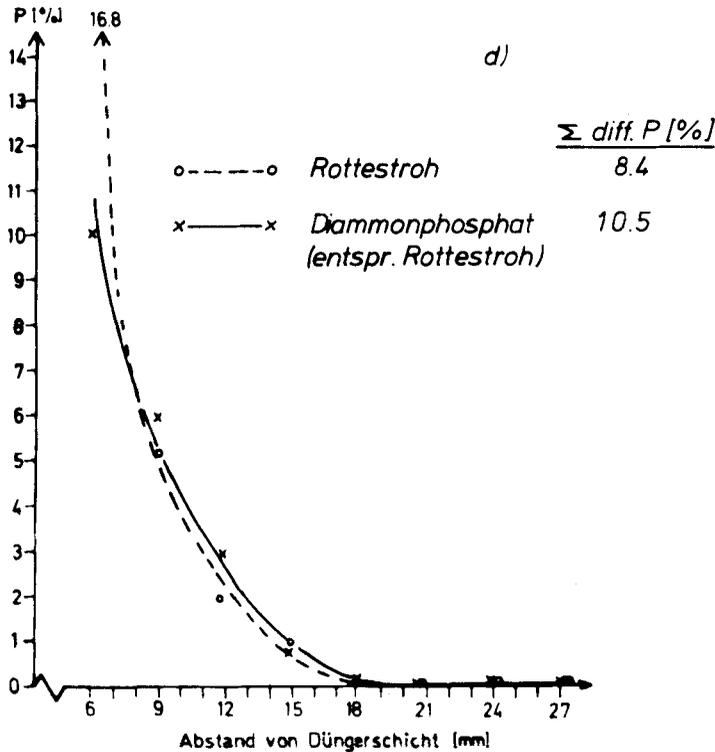
Preincubation: 65 % of total water capacity – 7 days – 22°C

P added with maize roots: 11.5 mg/100 g soil

slurry: 42.5 mg/100 g soil

straw: 12.4 mg/100 g soil

$\text{LSD}_{5\%}$  for  $\Sigma \text{ diff. P} = 3.9$



der „Bodenblockmethode“ untersucht. Die gemessenen  $^{32}\text{P}$ -Gehalte in den einzelnen Abschnitten wurden in % der eingesetzten  $^{32}\text{P}$ -Menge angegeben. Rechnerisch erfaßt wurde die Diffusion als Summe des insgesamt diffundierten  $^{32}\text{P}$  (außerhalb einer düngernahen Zone von 6 mm) und dieser Wert wegen der nicht unerheblichen Fehlerschwankung statistisch getestet (Abb. 2 a-d).

Entsprechend dem Verlauf der Kurve verbesserte der EDTA-Zusatz (Abb. 2 a) die P-Diffusion. Die am Ende der Diffusionsstrecke im Kontrollboden geringfügig höheren Werte waren angesichts des in diesem niedrigen Bereich beträchtlichen Meßfehlers ( $\pm 0.2\%$  der eingesetzten P-Menge) unbedeutend. Die insgesamt diffundierte P-Menge läßt sich jedoch wegen der starken Meßwertschwankungen nicht gegen die Kontrolle statistisch absichern ( $\text{GD}_{5\%} = 3.9$ ).

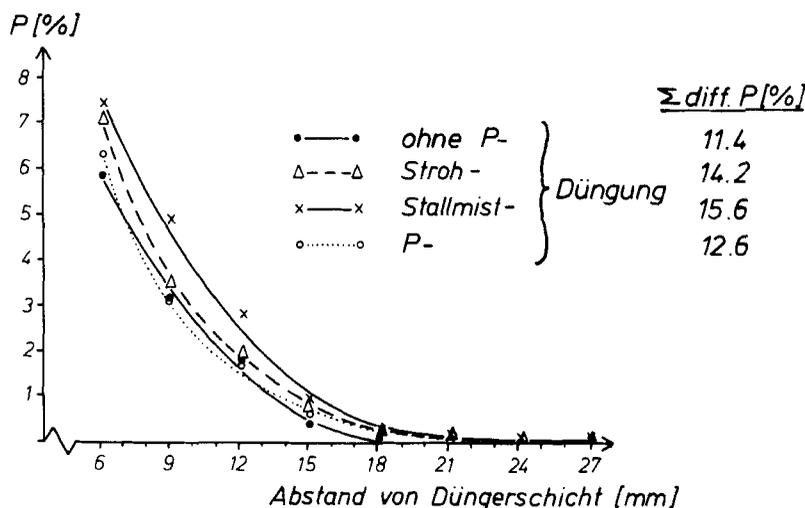
Von den organischen Zusätzen erzielte nur Gülle (Abb. 2 c) eine deutliche Verbesserung der P-Diffusion; möglicherweise ist ein Teil der Wirkung von Maiswurzeln (Abb. 2 b) durch mikrobiellen Abbau während der Vorbebrütungszeit (7 d) verlorengegangen, so daß sich in der Summe des diffundierten P keine Unterschiede absichern lassen. Auch in den Versuchen mit Maiswurzelextrakt war eine positive Wirkung auf die P-Mobilität nur kurzfristig (1 Tag) zu beobachten (sh. Amann und Amberger, Teil 1).

Nach Zusatz von Rottestroh (Abb. 2d) wurde zwar eine sehr hohe P-Menge im düngerschichtnahen Abschnitt gefunden (Kontamination?), die außerhalb dieser Zone diffundierte P-Menge war aber niedriger als in der Kontrolle.

Übereinstimmend mit den vorausgegangenen Untersuchungen (sh. *Amann und Amberger*, Teil 1) über die Wirkung von Rottestrohextrakt auf P-Fractionen des Bodens hatte also der Zusatz von verrottetem Stroh keine positiven Auswirkungen auf die Diffusion von Düngerphosphat.

#### *Diffusion von Düngerphosphat in einem langjährig unterschiedlich gedüngten Boden*

Für diese Untersuchung wurde Boden aus dem P-Dauerdüngungsversuch Weihestephan von den Parzellen P-ungedüngt, Stroh-, Stallmist- und P-Düngung (Versuchsdaten dazu *Amann und Amberger*, Teil 1) entnommen und im Bodenblockversuch ohne weitere Zusätze die Diffusion von  $^{32}\text{P}$  aus zugesetztem  $(\text{NH}_4)_2\text{H}^{32}\text{PO}_4$  getestet (Abb. 3).



**Abbildung 3:** Diffusion von markiertem Düngerphosphat in Bodenblöcken aus Parzellen des P-Dauerdüngungsversuchs Weihestephan

Düngergabe: 5 mg P als  $^{32}\text{P}$ -markiertes Diammonphosphat in Quarzsandschicht

Ausgangsaktivität ca. 10  $\mu\text{Ci}$

$\text{GD}_{5\%}$  für  $\Sigma \text{ diff. P} = 3.5$

$\text{GD}_{10\%}$  für  $\Sigma \text{ diff. P} = 2.8$

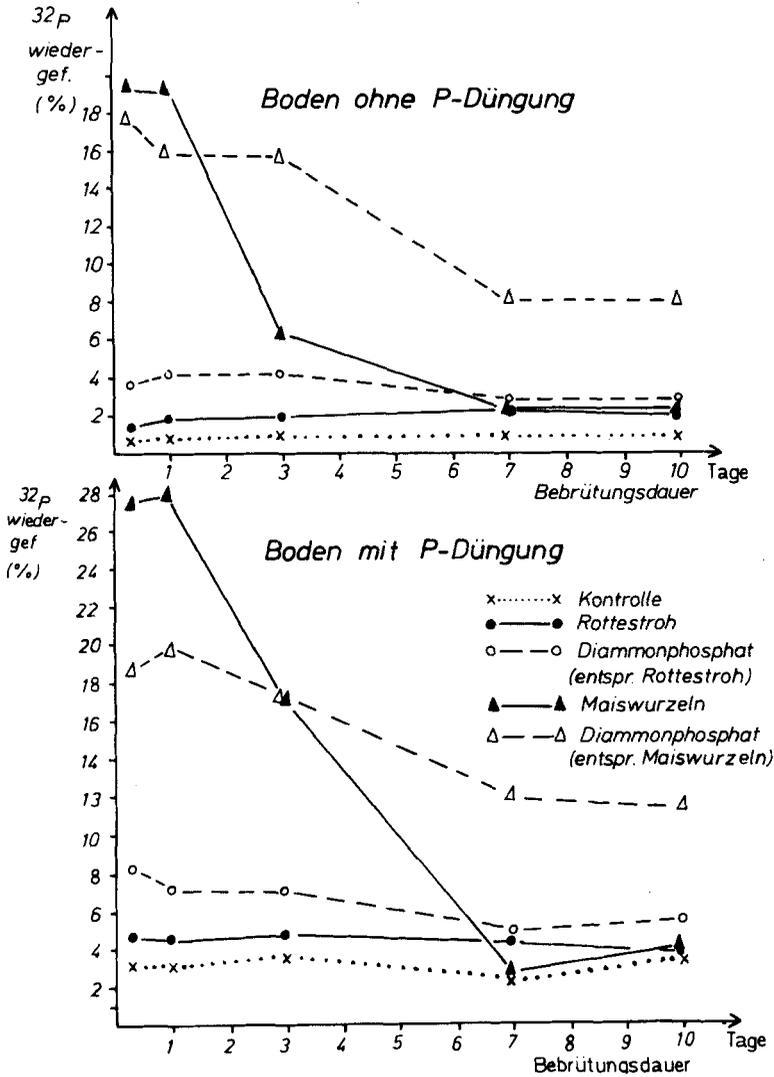
**Figure 3:** Diffusion of labelled fertilizer phosphate in soil blocks from plots of a P-long-term trial (Weihestephan)

Fertilizer added: 5 mg P as  $^{32}\text{P}$ -labelled diammonium phosphate in quartz sand

Added activity  $\sim 10 \mu\text{Ci}$

$\text{LSD}_{5\%}$  for  $\Sigma \text{ diff. P} = 3.5$

$\text{LSD}_{10\%}$  for  $\Sigma \text{ diff. P} = 2.8$



**Abbildung 4:** <sup>32</sup>P-Wiederfindungsrate in Böden nach Bebrütung mit Rottestroh und Maiswurzeln  
 Bebrütung: 65 % d. v. WK - 22°C  
 P-Zufuhr durch Rottestroh: 8mg/100 g Boden  
 Maiswurzeln: 38.5 mg/100 g Boden  
 Ø relativer Fehler = ± 1-2 %  
**Figure 4:** <sup>32</sup>P-Recovery in soils after incubation with rotted straw and maize roots  
 Incubation: 65 % of total water capacity - 22°C  
 P added with straw: 8 mg/100 g soil  
 maize roots: 38.5 mg/100 g soil  
 Ø rel. error = ± 1-2 %

Unter den organischen Düngern verbesserte insbesondere Stallmist die P-Diffusion gegenüber der P-ungedüngten Parzelle deutlich sowohl entsprechend dem Kurvenverlauf als auch der gesamten diffundierten P-Menge. Für Stroh war die positive Wirkung nur noch mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 10 % signifikant. Dagegen zeigten der P-ungedüngte und der ca. 50 Jahre ausschließlich mit Superphosphat gedüngte Boden keine unterschiedlichen P-Diffusionsraten.

#### *Fixierung von Düngerphosphat nach Zusatz von Rottestroh und Maiswurzeln*

Im Anschluß an eine 1–10tägige Vorbebrütung der Böden mit Rottestroh bzw. Maiswurzelmehl wurde  $(\text{NH}_4)_2\text{H}^{32}\text{PO}_4$  zugesetzt und nach 24 Std. das nicht fixierte Phosphat extrahiert (Abb. 4).

Zusatz von Rottestroh bewirkte zwar sowohl im P-ungedüngten als auch im P-gedüngten Boden deutlich höhere Werte an wiedergefundenem Düngerphosphat gegenüber der Kontrolle; diese waren aber im Vergleich mit einer der P-Menge im Rottestroh äquivalenten P-Gabe als Diammonphosphat geringer. Im Einklang mit den vorherigen und früheren Ergebnissen (*Amann und Amberger*, Teil 1) führte eine Bebrütung mit Rottestroh also zu einer stärkeren P-Fixierung, verglichen mit Diammonphosphat. Der Einfluß der Bebrütungsdauer war gering.

Dagegen erwies sich die Wirkung des Maiswurzelmehls in beiden Böden als stark abhängig von der Bebrütungsdauer. Nach kurzzeitiger Bebrütung (8 Std. bzw. 1 Tag) mit Maiswurzeln war die P-Wiederfindungsrate wesentlich höher als nach Zusatz der den Maiswurzeln entsprechenden Diammonphosphatmenge (+2 bis +10 %). Im weiteren Verlauf der Bebrütung bis zu 7 Tagen sank allerdings der wiedergefundene P rapide bis in die Nähe der Kontrolle ab.

Auch in den mit Diammonphosphat bebrüteten Proben ging die Menge an wiedergefundenem P mit der Zeit etwas zurück. Mit zunehmendem mikrobiellen Wachstum im Verlauf der Bebrütung kam offenbar zu der anorganischen Sorption des markierten Diammonphosphats noch eine organische Festlegung hinzu.

Die wiedergefundene P-Menge war auf dem P-reichen Boden durchwegs höher, die P-Fixierung also geringer; der Einfluß der organischen Substanzen war aber in beiden Fällen nicht wesentlich verschieden.

#### **Diskussion**

Zusatz von *Maiswurzeln* führte also zu einer zunächst (8 h–1 d) deutlichen Verringerung der P-Fixierungsrate (um bis zu 10 % gegenüber einer entsprechenden P-Gabe), im weiteren Verlauf der Bebrütung jedoch zu einem starken Anstieg der festgelegten P-Mengen. Ersteres läßt sich erklären als Belegung von P-Sorptionsstellen durch organische Anionen oder Chelatoren aus dem Maiswurzelmaterial. Entsprechend den Ergebnissen der P-Fraktionierung nach Zusatz von Maiswurzelextrakt (siehe *Amann und Amberger*, Teil 1) dürfte es sich dabei hauptsächlich um Fe- und Al-Ionen handeln, die chelatisiert werden und somit kein P mehr binden können. Ein relativ schneller Abbau

dieser organischen Verbindungen erklärt die rapide Zunahme der Fixierung zwischen 1 und 3 Tagen ebenso wie die relativ geringe Wirkung der Maiswurzeln auf die P-Diffusion im Bodenblock (nach 7-tägiger Vorbebrütung).

Die stark erhöhte P-Diffusion durch pulverisierte *Gülle* im Bodenblockversuch läßt sich zum einen durch deren hohen Gehalt an Fulvosäuren und einer dadurch möglichen starken Chelatwirkung auf Fe, Al und Ca erklären (*Schnitzer und Khan*, 1978), zum anderen ist in der *Gülle* organisches Material bereits größtenteils abgebaut, so daß weitere mikrobielle Umsetzungen in kurzen Zeiträumen nicht zu erwarten sind.

Nach kurzzeitiger Bebrütung des Bodens mit feingemahlenem *Rottstroh* wurde der zugesetzte P-Dünger um 2-4% stärker fixiert als nach Bebrütung mit einer dem Rottstroh entsprechenden P-Menge als Diammonphosphat. Die praktisch sofort eingetretene und über 10 Tage hinweg unveränderte Fixierung durch das Rottstroh machen eine chemische bzw. chemisch-physikalische Reaktion (Sorption an Huminstoffen o. a.) u. E. wahrscheinlich als eine mikrobiologische Immobilisierung. Die Bindung von Phosphat durch Huminsäuren („Phosphohumokomplexe“) ist nicht unbekannt (*Sinha* 1971). Auch eigene frühere Ergebnisse (sh. *Amann und Amberger*, Teil 1) sowie die beobachteten negativen Einflüsse des Rottstrohzusatzes auf die P-Diffusion lassen sich entsprechend erklären.

Dagegen werden durch eine *langjährige Düngung mit organischen Substanzen* wohl unter anderem Bodeneigenschaften verbessert, die die P-Beweglichkeit im Bodenblock günstig beeinflussen, z. B. der C-Gehalt mit seinen Auswirkungen auf Bodengefüge und -struktur. Dies gilt insbesondere für Stallmistdüngung, wie sich anhand der verbesserten P-Mobilität im Bodenblock zeigte. Schlußfolgerungen auf die Verhältnisse im Freiland sind jedoch mit einer gewissen Einschränkung zu versehen, da im Bodenblock besonders in Gegenwart organischer Substanzen zeitweise anaerobe Verhältnisse nicht ausgeschlossen werden konnten.

Die zweifelsfrei vorhandenen positiven Wirkungen organischer Chelatoren im Boden, wie sie nach Maiswurzelnzusatz kurzfristig zu beobachten waren, dürften angesichts der zur Erzielung meßbarer Wirkungen notwendigen außerordentlich hohen Konzentrationen an organischem Material im Freiland von geringerer Bedeutung für die P-Verfügbarkeit sein. Dagegen spielen wohl im Laufe des Abbaus organischer Substanzen gegenläufige Reaktionen eine nicht zu unterschätzende Rolle, die z. B. durch mikrobiellen Einbau (*Lockett* 1938) oder auch durch Sorption an der organischen Substanz zur Immobilisierung von anorganischem P führen.

#### **Danksagung**

Der DFG danken wir für die Förderung der vorliegenden Arbeit.

**Literatur**

- Amann, Ch., Amberger, A.*: Wirkung organischer Substanzen auf Boden- und Düngersphosphat; Teil 1: Einfluß von Stroh- und Maiswurzelextrakten auf die Löslichkeit von Boden- und Dünger-P. Z. Pflanzenernaehrung, Bodenk. 146, 49–59
- Avnimelech, Y., Hagin, J.* (1965): Isotopes and radiation in soil-plant nutrition studies. International Atomic Energy Commission Vienna 1965
- Bagshaw, R., Vaidyanathan, L. V., Nye, P. H.* (1972): The supply of nutrient ions by diffusion to plant roots in soil. *Plant and Soil* **37**, 617–626
- Gericke, S., Kurmies, B.* (1952): Die kolorimetrische Phosphorsäurebestimmung mit Ammonium-Vanadat-Molybdat und ihre Anwendung in der Pflanzenanalyse. Z. Pflanzenernaehrung, Düngung, Bodenk. **59**, 235
- Lockett, J. L.* (1938): Nitrogen and phosphorus changes in the decomposition of rye and clover. *Soil Sci.* **45**, 13–24
- Schilling, G., Römer, W., Abd el Hadi, A.* (1978): Die Wanderung von Bis-[dimethylamido]-phosphorsäureamid im Boden im Vergleich zu Orthophosphat und ihr Einfluß auf die Phosphorerneuerung der Pflanzen. *Arch. Acker. Pflanzenbau, Bodenk.* **11**, 685–694
- Sinha, M. K.* (1971): Organo-metallic phosphates. *Plant and soil* **35**, 471–484
- Schnitzer, M., Khan, S. U.* (1978): Soil organic matter. Elsevier Publ. Co., Amsterdam

[P 4240 P]