

Phosphorrecycling – Charakterisierung der Düngewirkung recycelter Phosphatdünger in Feld- und Gefäßversuchen

Förderkennzeichen: 02WA0786

Wissenschaftlicher Abschlussbericht

Antragsteller: Georg-August-Universität, Göttingen

Department für Nutzpflanzenwissenschaften
Abt. Pflanzenernährung
Carl-Sprengel-Weg 1
37075 Göttingen

Prof. Dr. Norbert Claassen
Tel. (0551) 395569, Fax (0551) 395570, nclaass@gwdg.de

Dr. Bernd Steingrobe
Tel. (0551) 395548, Fax (0551) 395570, bsteing@gwdg.de

durchführender Doktorand:
Dr. Ricardo Cabeza Pérez

Inhalt	Seite
Liste der Tabellen	3
Liste der Abbildungen	4
1 Einleitung	8
2 Material und Methoden	9
2.1 Geprüfte P-Dünger	9
2.2 Feldversuche	11
2.3 Gefäßversuche	13
2.4 Charakterisierung der P-Dynamik im Boden durch fraktionierte P-Extraktion	14
3 Ergebnisse	16
3.1 Feldversuche	16
3.1.1 Erträge und P-Aufnahmen	16
3.1.2 Phosphat im Boden	20
3.1.3 Zusammenfassung Feldversuche	23
3.2 Gefäßversuche	24
3.2.1 Sprossertrag und P-Aufnahme	24
3.2.2 CAL-P und P-Konzentration der Bodenlösung	28
3.2.3 Zusammenfassung Gefäßversuche	32
3.3 Phosphatdynamik im Boden	33
3.3.1 Veränderungen der P-Fraktionen durch Düngung	33
3.3.2 Veränderungen der P-Fraktionen durch Aufnahme	37
3.3.3 Diskussion	43
3.3.4 Zusammenfassung Fraktionierung	44
4 Abschließende Betrachtung	45
5 Zusammenfassung	48
6 Literatur	49

Liste der Tabellen	Seite
Tab. 1 Charakterisierung der eingesetzten P-Dünger	10
Tab. 2 Bodeneigenschaften der Versuchsstandorte	12
Tab. 3 Charakterisierung der Böden im Gefäßversuch	13

Liste der Abbildungen	Seite
Abb. 1 Ablaufschema der P-Fraktionierung nach Tiessen und Moir (1993).....	15
Abb. 2 Einfluss unterschiedlicher P-Dünger auf den (A) Kornertrag und (B) die P-Aufnahme in den Jahren 2007-2009 (Raps, Winterweizen, Winterweizen) auf dem Standort Sattenhausen. P-0 = ungedüngt; TSP-60 = Triplesuperphosphat (60 kg ha ⁻¹); TSP-100 = Triplesuperphosphat (100 kg ha ⁻¹); RP = Rohphosphat; MAP-Sb= Magnesium-Ammonium-Phosphat von Seaborne; MAP-Gf = MAP Gifhorn; Sinter-P = Sinter-Phosphat; SI-ash= Klärschlammasche (AshDec). Es wurden 60 kg P ha ⁻¹ gedüngt. Die Daten sind Mittelwerte aus 4 Wiederholungen, die Fehlerbalken geben den Standardfehler des Mittels. n.s. = keine signifikanten Unterschiede bei p < 0.05.....	17
Abb. 3 Einfluss unterschiedlicher P-Dünger auf den (A) Kornertrag und (B) die P-Aufnahme in den Jahren 2007-2009 (Wintergerste, Raps, Winterweizen) auf dem Standort Lutterbeck. P-0 = ungedüngt; TSP-60 = Triplesuperphosphat (60 kg ha ⁻¹); TSP-100 = Triplesuperphosphat (100 kg ha ⁻¹); RP = Rohphosphat; MAP-Sb= Magnesium-Ammonium-Phosphat von Seaborne; MAP-Gf = MAP Gifhorn; Sinter-P = Sinter-Phosphat; SI-ash= Klärschlammasche (AshDec). Es wurden 60 kg P ha ⁻¹ gedüngt. Die Daten sind Mittelwerte aus 4 Wiederholungen, die Fehlerbalken geben den Standardfehler des Mittels. Unterschiedliche Buchstaben bedeuten statistisch gesicherte Unterschiede p < 0.05. n.s. = keine signifikanten Unterschiede.....	18
Abb. 4 Einfluss unterschiedlicher P-Dünger auf den (A) Kornertrag und (B) die P-Aufnahme in den Jahren 2008 und 2009 (Winterweizen, Raps) auf dem Standort Gieboldehausen. P-0 = ungedüngt; TSP-60 = Triplesuperphosphat (60 kg ha ⁻¹); TSP-100 = Triplesuperphosphat (100 kg ha ⁻¹); RP = Rohphosphat; MAP-Sb= Magnesium-Ammonium-Phosphat von Seaborne; MAP-Gf = MAP Gifhorn; Sinter-P = Sinter-Phosphat; SI-ash= Klärschlammasche (AshDec). Es wurden 60 kg P ha ⁻¹ gedüngt. Die Daten sind Mittelwerte aus 4 Wiederholungen, die Fehlerbalken geben den Standardfehler des Mittels. n.s. = keine signifikanten Unterschiede bei p < 0.05.....	19
Abb. 5 Phosphorkonzentration in der Bodenlösung und CAL-P in Sattenhausen nach Applikation unterschiedlicher P-Dünger. P-0 = ungedüngt; TSP-60 = Triplesuperphosphat (60 kg ha ⁻¹); TSP-100 = Triplesuperphosphat (100 kg ha ⁻¹); RP = Rohphosphat; MAP-Sb= Magnesium-Ammonium-Phosphat von Seaborne; MAP-Gf = MAP Gifhorn; Sinter-P = Sinter-Phosphat; SI-ash= Klärschlammasche (AshDec). Es wurden 60 kg P ha ⁻¹ gedüngt. Die Daten sind Mittelwerte aus 4 Wiederholungen. Das Symbol * kennzeichnet einen signifikanten Unterschied zwischen der Behandlung und der ungedüngten Kontrolle (P-0) bei p < 0,05 (Dunnett test). n.s. = keine signifikanten Unterschiede zur Kontrolle.....	20

- Abb. 6 Phosphorkonzentration in der Bodenlösung und CAL-P in Lutterbeck nach Applikation unterschiedlicher P-Dünger. P-0 = ungedüngt; TSP-60 = Triplesuperphosphat (60 kg ha⁻¹); TSP-100 = Triplesuperphosphat (100 kg ha⁻¹); RP = Rohphosphat; MAP-Sb= Magnesium-Ammonium-Phosphat von Seaborne; MAP-Gf = MAP Gifhorn; Sinter-P = Sinter-Phosphat; Sl-ash= Klärschlammasche (AshDec). Es wurden 60 kg P ha⁻¹ gedüngt. Die Daten sind Mittelwerte aus 4 Wiederholungen. Das Symbol * kennzeichnet einen signifikanten Unterschied zwischen der Behandlung und der ungedüngten Kontrolle (P-0) bei p < 0,05 (Dunnett test). n.s. = keine signifikanten Unterschiede zur Kontrolle.21
- Abb. 7 Phosphorkonzentration in der Bodenlösung und CAL-P in Sattenhausen nach Applikation unterschiedlicher P-Dünger. P-0 = ungedüngt; TSP-60 = Triplesuperphosphat (60 kg ha⁻¹); TSP-100 = Triplesuperphosphat (100 kg ha⁻¹); RP = Rohphosphat; MAP-Sb= Magnesium-Ammonium-Phosphat von Seaborne; MAP-Gf = MAP Gifhorn; Sinter-P = Sinter-Phosphat; Sl-ash= Klärschlammasche (AshDec). Es wurden 60 kg P ha⁻¹ gedüngt. Die Daten sind Mittelwerte aus 4 Wiederholungen. Das Symbol * kennzeichnet einen signifikanten Unterschied zwischen der Behandlung und der ungedüngten Kontrolle (P-0) bei p < 0,05 (Dunnett test). n.s. = keine signifikanten Unterschiede zur Kontrolle.21
- Abb. 8 CAL-P-Gehalte der drei Standorte vor der Düngung (Frühjahr 2007) und 2.5 Jahre nach der Düngung (Herbst 2009) mit den Kontrolldüngern und den recycelten P-Düngern um eine mögliche Langzeitwirkung darzustellen. * kennzeichnet signifikante Unterschiede zwischen den Probenahmeterminen für die einzelnen Behandlungen bei p < 0.05.22
- Fig. 9 Einfluss unterschiedlicher P-Dünger auf die Phosphataufnahme (PU) und den Trockenmasseertrag (DMY) von Mais auf dem Boden Sattenhausen (pH_{CaCl₂} 5,6) über zwei Versuchsjahre. Die Düngung betrug 60 mg P kg⁻¹ Boden zu Versuchsbeginn (P-0 ungedüngt, TSP-200 200 mg P kg⁻¹). Die Daten sind Mittelwerte aus 4 Wiederholungen, die Fehlerbalken repräsentieren den Standardfehler des Mittelwertes. Unterschiedliche Buchstaben bedeuten signifikante Unterschiede bei p < 0,05.24
- Fig. 10 Einfluss unterschiedlicher P-Dünger auf die Phosphataufnahme (PU) und den Trockenmasseertrag (DMY) von Mais auf dem Boden Düshorn (pH_{CaCl₂} 4,4) über zwei Versuchsjahre. Die Düngung betrug 60 mg P kg⁻¹ Boden zu Versuchsbeginn (P-0 ungedüngt, TSP-200 200 mg P kg⁻¹). Die Daten sind Mittelwerte aus 4 Wiederholungen, die Fehlerbalken repräsentieren den Standardfehler des Mittelwertes. Unterschiedliche Buchstaben bedeuten signifikante Unterschiede bei p < 0,05.25

- Fig. 11 Einfluss unterschiedlicher P-Dünger auf die Phosphataufnahme (PU) und den Trockenmasseertrag (DMY) von Mais auf dem Boden Gieboldehausen ($\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ 6,8) über zwei Versuchsjahre. Die Düngung betrug 60 mg P kg^{-1} Boden zu Versuchsbeginn (P-0 ungedüngt, TSP-200 200 mg P kg^{-1}). Die Daten sind Mittelwerte aus 4 Wiederholungen, die Fehlerbalken repräsentieren den Standardfehler des Mittelwertes. Unterschiedliche Buchstaben bedeuten signifikante Unterschiede bei $p < 0,05$26
- Fig. 12 Phosphorkonzentration in der Bodenlösung der drei Versuchsböden über zwei Versuchsjahre nach der Düngung mit unterschiedlichen P-Düngern. Die Daten sind jeweils vor der Aussaat und nach der Ernte des Mais erhoben. * kennzeichnet signifikante Unterschiede im Vergleich zur ungedüngten Kontrolle (P-0) innerhalb desselben Probenahmetermins ($p < 0,05$).29
- Fig. 13 CAL-extrahierbares Phosphat der drei Versuchsböden über zwei Versuchsjahre nach der Düngung mit unterschiedlichen P-Düngern. Die Daten sind jeweils vor der Aussaat und nach der Ernte des Mais erhoben. * kennzeichnet signifikante Unterschiede im Vergleich zur ungedüngten Kontrolle (P-0) innerhalb desselben Probenahmetermins ($p < 0,05$).31
- Abb. 14 Veränderungen in den einzelnen P-Fractionen des Bodens Düshorn ($\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ 4,4) durch eine ca. 2 Jahre zurückliegende Düngung mit unterschiedlichen P-Düngern (unbepflanzter Boden). Unterschiedliche Buchstaben bezeichnen signifikante Unterschiede innerhalb der jeweiligen Fraktion bei $p < 0,05$ (Newman-Keuls test). Offene Säulen = Kontrollen, graue Säulen = naßchemisch gewonnene Dünger, schwarze Säulen = thermisch gewonnene Dünger.34
- Abb. 15 Veränderungen in den einzelnen P-Fractionen des Bodens Gieboldehausen ($\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ 6,8) durch eine ca. 2 Jahre zurückliegende Düngung mit unterschiedlichen P-Düngern (unbepflanzter Boden). Unterschiedliche Buchstaben bezeichnen signifikante Unterschiede innerhalb der jeweiligen Fraktion bei $p < 0,05$ (Newman-Keuls test). Offene Säulen = Kontrollen, graue Säulen = naßchemisch gewonnene Dünger, schwarze Säulen = thermisch gewonnene Dünger.35
- Abb. 16 Gleichgewichtskonzentration bei wiederholter Extraktion mit destilliertem Wasser bei MAPs unterschiedlicher Herkunft.36
- Abb. 17 Vergleich der P-Fractionen zwischen bepflanzten und unbepflanzten Gefäßen des Bodens Düshorn ($\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ 4,4). Die Düngung fand ca. 2 Jahre vor der fraktionierten P-Extraktion statt. Unterschiedliche Großbuchstaben kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Fraktion im unbepflanzten Boden bei $p > 0,05$ (Newman-Keuls test), Kleinbuchstaben entsprechend im bepflanzten Boden. * kennzeichnet Unterschiede zwischen bepflanzt und unbepflanzt für den jeweiligen Dünger innerhalb einer P-Fraktion bei $p < 0,05$37

- Abb. 18 Vergleich der P-Fractionen zwischen bepflanzten und unbepflanzten Gefäßen des Bodens Gieboldehausen (pHCaCl_2 6,8). Die Düngung fand ca. 2 Jahre vor der fraktionierten P-Extraktion statt. Unterschiedliche Großbuchstaben kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Fraktion im unbepflanzten Boden bei $p > 0,05$ (Newman-Keuls test), Kleinbuchstaben entsprechend im bepflanzten Boden. * kennzeichnet Unterschiede zwischen bepflanzt und unbepflanzt für den jeweiligen Dünger innerhalb einer P-Fraktion bei $p < 0,05$ 39
- Abb. 19 Korrelationen zwischen den P-Gehalten der leicht verfügbaren (Austauscher + NaHCO_3) Fraktionen in den unbepflanzten Kontrollen 2 Jahre nach der Düngung und der Gesamt-P-Aufnahme über beide Versuchsjahre im Gefäßversuch. Die hochgedüngte Variante (TSP-200) wurde bei der Berechnung nicht berücksichtigt. 41
- Abb. 20 Korrelationen zwischen den P-Gehalten der Fe-/Al-assoziierten (NaOH) Fraktionen in den unbepflanzten Kontrollen 2 Jahre nach der Düngung und der Gesamt-P-Aufnahme über beide Versuchsjahre im Gefäßversuch. Die hochgedüngte Variante (TSP-200) wurde bei der Berechnung nicht berücksichtigt. 41
- Abb. 21 Korrelationen zwischen den P-Gehalten der Ca-Phosphat-Fractionen (HCl-1M) in den unbepflanzten Kontrollen 2 Jahre nach der Düngung und der Gesamt-P-Aufnahme über beide Versuchsjahre im Gefäßversuch. Die hochgedüngte Variante (TSP-200) wurde bei der Berechnung nicht berücksichtigt. ... 42
- Abb. 22 Korrelationen zwischen den P-Gehalten der Rest-P-Fraktion ($\text{HCl-conc.} + \text{residual}$) in den unbepflanzten Kontrollen 2 Jahre nach der Düngung und der Gesamt-P-Aufnahme über beide Versuchsjahre im Gefäßversuch. Die hochgedüngte Variante (TSP-200) wurde bei der Berechnung nicht berücksichtigt. 42

1 Einleitung

Die weltweiten Phosphorressourcen sind begrenzt. Bei Fortführung des derzeitigen P-Verbrauches reichen die wirtschaftlich zugänglichen Reserven noch ca. 100 Jahre (Berg and Schaum 2005; Cordell et al. 2009; Steen 1998; Stewart et al. 2005). Auf der anderen Seite ist der P-Kreislauf derzeit nicht geschlossen, d.h. Phosphat, das in der Landwirtschaft als Dünger eingesetzt wird, verbleibt in 'Abfallsubstanzen' wie Klärschlamm oder Tiermehl. Ein direkter Einsatz dieser Substanzen als Düngemittel kann problematisch sein und ist deswegen verboten oder unterliegt Auflagen. Klärschlamm kann hohe Gehalte an Schwermetallen besitzen und ist wie Tiermehl hygienisch und pharmazeutisch nicht unbedenklich (Balmer 2004; Berg and Schaum 2005; Kirchman et al. 2005). Zudem behindert der hohe Wassergehalt in Klärschlamm einen ökonomischen Transport über weitere Strecken (Kirchman et al. 2005). Zur Schließung des Phosphatkreislaufes ist also eine Rückgewinnung des Phosphates aus kommunalen Abwässern, Klärschlämmen, Tiermehlen und anderen tierischen Abfallprodukten oder industriellen Abfällen notwendig. Hierfür werden derzeit unterschiedliche Techniken entwickelt, die sich grob in nasschemische Fällungsverfahren und thermische Verfahren einteilen lassen. Dieses weite Spektrum an Rückgewinnungstechniken führt zu sehr unterschiedlichen Phosphatverbindungen im Endprodukt. Damit diese Produkte als Düngemittel eingesetzt werden können und somit der P-Kreislauf geschlossen wird, muss die enthaltene P-Verbindung pflanzenverfügbar sein. Dieser Aspekt ist gerade bei Phosphat von Bedeutung, da es viele P-Verbindungen gibt, die im Boden kaum löslich und damit für die Pflanze nicht erreichbar sind. Das Ausbringen solcher Substanzen würde keine Düngung darstellen, sondern eine Enddeponie des Phosphates in landwirtschaftlichen Böden.

Ziel dieses Projektes war es, die Pflanzenverfügbarkeit einiger rückgewonnener P-Dünger in Feld- und Gefäßversuchen zu überprüfen und den Einfluss dieser Dünger auf die P-Dynamik im Boden zu charakterisieren. Hierfür wurden Dünger ausgewählt, die zu Projektbeginn in ausreichender Menge zur Verfügung standen und eine möglichst breite Palette unterschiedlicher Herstellungsverfahren abdeckten.

2 Material und Methoden

2.1 Geprüfte P-Dünger

Einen Überblick über die geprüften Substanzen gibt Tab. 1. Die Charakterisierung folgt dabei der Düngemittelverordnung, d.h. es werden der Gesamt-P-Gehalt sowie die Löslichkeit in Wasser und Citrat angegeben. Weitergehende Analysen wurden in den Teilprojekten des Fraunhoferinstituts Schmallenberg und der Universität Gießen durchgeführt.

Ca-P

Ca-P wird durch Kristallisation von Phosphat aus kommunalen Abwässern gewonnen. Hierfür wird Tobermorit ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$) eingesetzt, an dessen Oberfläche Calciumphosphat auskristallisiert. Laut Hersteller liegt das Phosphat in Form von Apatit vor. Dieser Dünger ist ein Produkt des Teilprojektes ProPhos.

MAP

Magnesium-Ammonium-Phosphate (Struvit) werden aus Klärschlämmen gewonnen. Die ausgefaulten Schlämme werden angesäuert, um das Phosphat in Lösung zu bringen, dann wird die Festphase abgetrennt. Die Schwermetalle in der Lösung werden über Zugabe von Sulfiden gefällt. In der restlichen Lösung wird über Zugabe von MgCl_2 ein stöchiometrisches Gleichgewicht zwischen PO_4 , Mg und NH_4 eingestellt und der pH-Wert angehoben. Unter alkalischen Bedingungen fällt $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$ aus, das von der Lösung abgetrennt wird. Hierbei fällt kein chemisch reines Produkt an, so dass sich die MAPs unterschiedlicher Klärwerke je nach Vorbehandlung der Klärschlämme und variierenden technischen Gegebenheiten unterscheiden können. Geprüft wurde drei MAPs:

MAP-Sb stammt aus der Pilotanlage der Firma Seaborne EPM AG in Owschlag. MAP-Gh ist aus dem Klärwerk Gifhorn, das ebenfalls das Seaborne-Verfahren nutzt. Das Produkt stammt noch aus einer frühen Phase während der Implementierung der Technik. MAP-St stammt aus einer Pilotanlage des Institutes für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart. Hierbei wurden die Schwermetalle nicht mit Sulfiden, sondern mit Citrat gefällt.

Sinter-P

Hierbei handelt es um ein thermisch hergestelltes Produkt, bei dem Tiermehle zusammen mit Natriumkarbonat und Silizium im Drehrohrofen bei über 1000°C gesintert wurden (VTS KOOP Schiefer, Ulo-Phos). Hierbei entstehen CaNaPO_4 und Ca_2SiO_4 . Das Produkt ist ähnlich dem früheren Rhenaniaphosphat.

Sl-ash

Sl-ash ist eine schwermetallabgereicherte Klärschlammasche. Klärschlammaschen aus der Monoverbrennung werden mit Chloriden versetzt und im Drehrohrofen noch einmal auf ca. 1000°C erhitzt. Dabei kommt es zur Bildung von Schwermetallchloriden, die gasförmig entweichen. Der Schwermetallgehalt des Endproduktes ist dadurch deutlich gesenkt. Das Material stammt aus Versuchsserien der Firma AshDec zur Optimierung der Chloridsalze und Temperatur.

Cupola-Slag

Im Mephrec-Verfahren (ingitec Ingenieurbüro für Gießereitechnik GmbH Leipzig) werden Klärschlamm, Filterstäube aus der Tiermehlverbrennung, Zement und Kalk im Kupolofen zusammen mit Koks bei ca. 2000°C aufgeschmolzen. Eine metallische Phase wird noch in der Schmelze abgetrennt und die verbleibende Schlacke als P-Dünger genutzt (Scheidig et al. 2009). Das Produkt ist ähnlich dem früheren Thomas-Phosphat.

Tab. 1 Charakterisierung der eingesetzten P-Dünger

Material	Beschreibung	Gesamte P Konzentration	*wasser- lösl. P	†Citrat- lösliches P
Kontrollen				
Triphosphat (TSP)	-	20.1	90	-
Rohphosphat (RP)	-	11.8	<0.01	17.0
Chemisch gefällte Substanzen				
Ca-P	gefälltes Ca-P (ProPhos)	11.1	4.1	48.6
MAP-Sb	MgNH ₄ PO ₄ , Seaborne Verfahren	11.0	1.1	51.0
MAP-Gf	MgNH ₄ PO ₄ , Klärwerk Gifhorn	9.6	0.8	47.0
MAP-St	MgNH ₄ PO ₄ , Universität Stuttgart	11.8	1.9	43.6
Thermisch gewonnene Substanzen				
Sinter-P	Fleisch-Knochenmehle bei über 1000°C gesintert	11.3	0.3	34.5
Sl-ash	Schwermetallabgereicherte Klärschlammasche (AshDec)	7.8	6.4	31.4
Cupola slag	Kupolofenschlacke (Mephrec)	2.9	-	-
MB meal ash	Tiermehlasche	16.4	0.1	23.8

*5 g Dünger wurden mit 250 mL Wasser extrahiert. †2.5 g Dünger wurden mit 250 mL 2%igem Citrat extrahiert.

MB meal ash

Tiermehl wird angefeuchtet zu Pellets gepresst und im Drehrohrofen bei ca. 1000°C verbrannt (VTS Schiefer, Unterloquitz).

Als Kontrollen wurden zwei handelsübliche P-Dünger mit unterschiedlicher Löslichkeit genutzt:

Triplesuperphosphat (TSP)

Mit Phosphorsäure aufgeschlossenes Apatit, das nahezu vollständig wasserlöslich ist (Hersteller: Amfert, Ludwigshafen; Bezug über Raiffeisen).

Rohphosphat

Feinvermahlendes weicherdiges Apatit, das wasserunlöslich ist (Dolophos 26, SeNaPro, Pommelsbrunn).

2.2 Feldversuche

Im Feldversuch konnten nur vier der Substanzen aus Tabelle 1 getestet werden (MAP-Sb, MAP-Gf, Sinter-P, Sl-ash), da nur hier ausreichende Mengen zur Verfügung standen. Als Kontrollen dienten Triplesuperphosphat mit hoher Verfügbarkeit und Rohphosphat als kaum pflanzenverfügbare Dünger. Die Wasserlöslichkeit der recycelten P-Dünger ist ebenfalls eher gering mit 0,3 bis 6,4 % des gesamten P-Gehaltes.

Die Aufwandmenge war jeweils 60 kg P/ha, was für eine dreijährige Fruchtfolge eine suboptimale Düngung darstellt. Die knappe Düngung sollte die möglichen Unterschiede in der Verfügbarkeit der eingesetzten Dünger verdeutlichen. Die Dünger wurden fein vermahlen und im April 2007 in den Bestand gedüngt. Eine direkte Einarbeitung war deswegen nicht mehr möglich. Zudem gab es eine ungedüngte Kontrolle und eine Behandlung mit erhöhter P-Düngung (100 kg P/ha als TSP), um das Ertragspotential der Versuchsstandorte zu bestimmen.

Die Versuche wurden auf drei unterschiedlichen Standorten im Raum Göttingen gemeinsam mit Landwirten durchgeführt. Bei der Auswahl der Flächen stand ein geringer Gehalt an pflanzenverfügbarem Phosphat im Vordergrund. Die weiter unten beschriebene P-Fraktionierung oder eine Gesamt-P-Bestimmung gibt für Feldbedingungen in dieser Hinsicht keine ausreichende bzw. keine Information. Deswegen wurden die Böden gemäß der Calcium-Acetat-Lactat Extraktion charakterisiert und ausgewählt; diese Methode ist für deutsche Anbauverhältnisse kalibriert und gebräuchlich. Die CAL-P Gehalte der Böden waren im Übergangsbereich der Gehaltsklasse A und B und damit als 'sehr niedrig' bis 'niedrig' klassifiziert. Sie unterschieden sich in der Textur und im pH-Wert (Tab. 2).

Tab. 2 Bodeneigenschaften der Versuchsstandorte

Standort	Ton	Schluff	Sand	Organische Substanz	pH in CaCl ₂	CAL-P
	-----	%	-----			mg P kg ⁻¹
Gieboldehausen	25.0	65.5	9.5	2.8	6.8	21.0
Sattenhausen	11.4	86.9	1.7	1.7	5.6	19.0
Lutterbeck	50.0	47.0	3.0	3.3	7.1	18.0

Die Fruchtfolgen wurden von den Landwirten vorgegeben und waren in den Jahren 2007 bis 2009:

Gieboldehausen: Winterweizen – Winterweizen – Winterraps

Sattenhausen: Winterraps – Winterweizen – Winterweizen

Lutterbeck: Wintergerste – Winterraps – Winterweizen

Damit waren drei wichtige landwirtschaftliche Kulturen abgedeckt, die in 2007 einen bundesweiten Flächenanteil von 26,6% (Winterweizen), 12,8% (Wintergerste) und 13,8% (Winterraps) hatten (Statistisches Bundesamt, www.statistikportal.de). Die Kulturmaßnahmen wurden entsprechend von den Landwirten durchgeführt. Leider erntete der Landwirt in Gieboldehausen im ersten Versuchsjahr 2007 die Versuchspartellen mit dem Gesamtbestand zu früh ab, so dass hier keine Ertrags- und Aufnahmedaten vorliegen.

Die Versuchspartellen waren 12 m² groß (3x4 m), hiervon wurden 6 m² bei Getreide und 1 m² bei Raps aus der Mitte der Partellen geerntet. Die Pflanzen wurden in Stroh und Korn aufgeteilt und bei 80-105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach Bestimmung der Trockensubstanz wurde eine repräsentative Unterprobe im Druckaufschluss mit conc. HNO₃ aufgeschlossen und die P-Konzentration mit der Molybdat-Vanadat-Methode nach Scheffer und Pajenkamp (1952) bestimmt.

Jeweils im Frühjahr und nach der Ernte wurde Bodenproben aus den oberen 30 cm entnommen. Pro Partelle wurden acht Einstiche durchgeführt, der Boden gemischt und auf 2 mm gesiebt. Die Bodenlösungskonzentration wurde mit der Verdrängungsmethode nach Adams (1974) gewonnen. Der restliche Boden wurde luftgetrocknet und anschließend mit der Calcium-Acetat-Lactat-Methode extrahiert (Schüller, 1969). Die P-Konzentration in der Bodenlösung und im Extrakt wurde kolorimetrisch nach Murphy und Riley (1962) gemessen.

Die Versuche waren jeweils vierfach wiederholt. Die Daten wurden zunächst mittels einer Varianzanalyse ausgewertet, bei signifikanten Unterschieden wurden Mittelwertvergleiche nach Dunnet gegen die ungedüngte Kontrolle oder paarweise nach Tukey durchgeführt. In wenigen Einzelfällen wurde Ausreißer mit dem Test nach Hampel identifiziert und gestrichen (Linsinger et al., 1998).

2.3 Gefäßversuche

Da im Gefäßversuch weniger Material gebraucht wurde, konnten alle Substanzen der Tabelle 1 getestet werden, nur die Kupolofenschlacke war auf zwei Böden beschränkt. Als Versuchsböden dienten zwei Böden aus dem Feldversuch (Gieboldehausen, Sattenhausen), sowie ein Sandboden aus Düshorn, nahe Walsrode (Tab. 3). Der Boden vom Standort Lutterbeck stand für Gefäßversuche nicht zur Verfügung.

Tab. 3 Charakterisierung der Böden im Gefäßversuch

Standort	Ton	Schluff	Sand	Organische Substanz	pH in CaCl ₂	CAL-P
	-----	%	-----			mg P kg ⁻¹
Gieboldehausen	25.0	65.5	9.5	2.8	6.8	21.0
Sattenhausen	11.4	86.9	1.7	1.7	5.6	19.0
Düshorn	2.1	5.3	92.6	5.3	4.4	24.2

Die Böden wurden luftgetrocknet, auf 2 mm gesiebt und jeweils 5,5 kg/Gefäß (6L Mitscherlich-Töpfe) eingewogen. Eine Grunddüngung mit 1 g K (K₂SO₄), 0.2 g Mg (MgSO₄·7 H₂O) und 0.5 g N (NH₄NO₃) pro Gefäß wurde eingemischt, zwei weitere Kopfdüngungen während der Kulturzeit mit jeweils 0,3 g N (Ca(NO₃)₂) pro Gefäß durchgeführt. Phosphor wurde in einer suboptimalen Menge von 60 mg P/kg Boden gegeben. Wie im Feldversuch gab es eine hochversorgte (200 mg P/kg als TSP) und ungedüngte Kontrolle. Nach Befüllen der Gefäße wurde eine Bodenfeuchte von 75% der Wasserhaltekapazität eingestellt und drei Wochen inkubiert. Dann wurden 4 Maispflanzen (Sorte Atletico) pro Gefäß gesät, die später auf zwei Pflanzen vereinzelt wurden. 'Atletico' ist eine 'Energimaissorte', die eine sehr starke Massenproduktion und damit einen hohen P-Bedarf aufweist. Sie wurde ausgewählt, um erhöhte Anforderungen an die Verfügbarkeit der P-Dünger zu stellen. Durch tägliche Zugabe von demineralisiertem Wasser wurde die Bodenfeuchte bei ca. 75% Wasserhaltefähigkeit gehalten. Die Versuche waren für zwei Jahre geplant, die P-Düngung wurde dabei zu Versuchsbeginn für beide Jahre ausgebracht. Zu Beginn

des zweiten Jahres wurde der Boden aus jedem Gefäß einzeln entleert, neu gemischt, hierbei die gröberen Wurzelrückstände entfernt, mit N, K, und Mg wie oben gedüngt, in die Gefäße zurückgefüllt und ebenfalls Mais ausgesät.

In beiden Jahren wurden kurz vor der Aussaat und nach der Ernte Bodenproben entnommen und auf ihren CAL-P-Gehalt und die P-Bodenlösungskonzentration wie oben beschrieben analysiert. Nach Ernte der Pflanzen wurden der Trockenmasseertrag und die P-Konzentration in der Trockenmasse ebenfalls wie oben beschrieben ermittelt und statistisch verrechnet.

2.4 Charakterisierung der P-Dynamik im Boden durch fraktionierte P-Extraktion

Um die Ursachen für mögliche Unterschiede in der Verfügbarkeit der Dünger besser zu verstehen, wurde der Einfluss der Dünger und auch der pflanzlichen Aufnahme auf die P-Dynamik im Boden untersucht. Dies geschah durch eine sequentielle P-Extraktion zur Quantifizierung unterschiedlicher P-Fractionen im Boden. Hierbei wurden exemplarisch nur der stark saure (Düshorn, pH 4,4) und nahezu neutrale Boden (Gieboldehausen, pH 6,8) betrachtet. Neben den bepflanzen Gefäßen wurden auch unbepflanzte Gefäße beprobt. Die Bodenproben wurden nach Ablauf der Gefäßversuche entnommen, also ca. 1,5 Jahre nach Einarbeitung der Dünger.

Die Fraktionierung wurde mit einer sequentiellen P-Extraktion nach Tiessen und Moir (1993) durchgeführt (Abb. 1). Nach Ablauf der Gefäßversuche wurden Bodenproben entnommen, getrocknet, gemahlen, homogenisiert und auf 500 µm gesiebt. Davon wurden 0,5 g in Zentrifugengläschen eingewogen, mit 30 ml destilliertem Wasser überstaut und Anionenaustauschergewebe dazugegeben. Nach 16h Schütteln wurde das Gewebe entnommen, gespült und weitere 16h in 0,5 M HCl geschüttelt, um das sorbierte Phosphat in Lösung zu bringen. Das anorganische Phosphat wurde colorimetrisch (Murphey und Riley, 1962) bestimmt. Da im ersten Schritt der Boden chemisch nicht verändert wird, kann diese Fraktion als leicht sorbiertes und mit der Bodenlösung direkt im Austausch stehendes Phosphat interpretiert werden, das direkt pflanzenverfügbar ist. Auch wasserlösliche Calciumphosphate sind in dieser Fraktion enthalten.

Nach Entnahme des Austauschers wurde der Boden zentrifugiert und der Überstand verworfen. Anschließend wurde 16h mit 0,5 M NaHCO₃ geschüttelt, zentrifugiert und

im Überstand zunächst die organische Substanz und damit das organisch gebundene Phosphat gefällt. Anschließend konnte das anorganische Phosphat (P_i) colorimetrisch bestimmt werden. Mit dieser Bicarbonat-Extraktion wird das an Fe- und Al-Oberflächen gebundene Phosphat extrahiert, das ebenfalls von den Pflanzen genutzt werden kann.

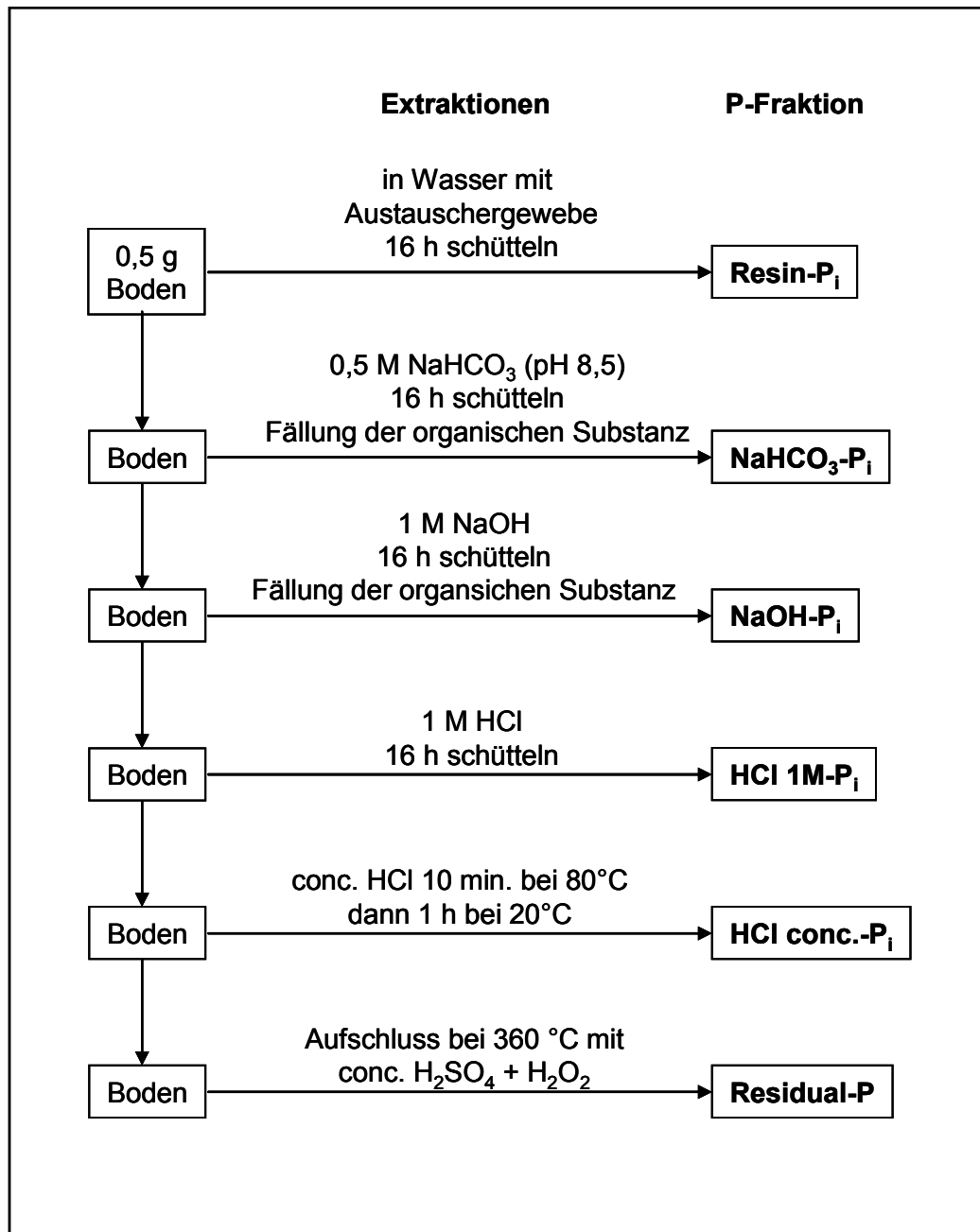


Abb. 1 Ablaufschema der P-Fraktionierung nach Tiessen und Moir (1993)

Im nächsten Schritt wurde der Boden mit 1 M NaOH ebenfalls über 16h geschüttelt und das anorganische Phosphat analog zur Bicarbonatextraktion gemessen. Das NaOH-extrahierte P ist ebenfalls an Fe und Al gebunden, allerdings deutlich stärker, so dass für die Extraktion ein höherer pH-Wert nötig ist. Mit NaHCO_3 und NaOH wird Fe- und Al-gebundenes Phosphat extrahiert, das aus einem Kontinuum unterschiedlich starker Bindungsformen stammt. Eine exakte chemische Trennung ist nicht möglich (Tiessen und Moir, 1993).

Anschließend wurde mit 1 M HCl über 16h geschüttelt und das anorganische Phosphat wie oben beschrieben bestimmt. Die HCl-Fraktion ist Calcium-gebundenes Phosphat. Da leicht lösliche Ca-Salze bereits in den ersten drei Fraktionierungsschritten mit in Lösung gehen können, beschreibt diese Fraktion das eher schwer lösliche Ca-Phosphat.

Der nächste Extraktionsschritt ist mit konzentrierter HCl (11,3 M), wobei die Bodensuspension zunächst für 10 min. auf 80°C erhitzt wird und dann für 1h unter regelmäßigem Rühren auf Raumtemperatur abkühlt. Damit wird das sehr stabil gebundene Phosphat erfasst.

Im letzten Schritt wird der verbliebene Boden mit konzentrierter H_2SO_4 und 30%iger H_2O_2 bei 360°C aufgeschlossen, um das restliche unlösliche und okkludierte Phosphat zu ermitteln.

3 Ergebnisse

3.1 Feldversuche

3.1.1 Erträge und P-Aufnahmen

In keinem der drei Versuchsjahre und auf keinem der Standorte zeigten sich Unterschiede im Ertrag zwischen den einzelnen Düngungsvarianten (Abb. 2A, 3A, 4A). Im ersten Versuchsjahr (2007) waren die Erträge mit ca. 6 t/ha für Wintergerste und ca. 2,5 t/ha für Raps relativ niedrig, was dem sehr trockenen Frühjahr geschuldet war. Durch die Trockenheit kam es vermutlich auch zu einem etwas verspäteten Einwaschen der Düngemittel, die nur oberflächlich in die bereits bestehenden Bestände ausgebracht worden waren. Aber auch in den Folgejahren bei hohen Ertragsniveaus zeigte sich kein Einfluss der Düngungsvarianten auf das Wachstum der Pflanzen und den erzielten Kornertrag.

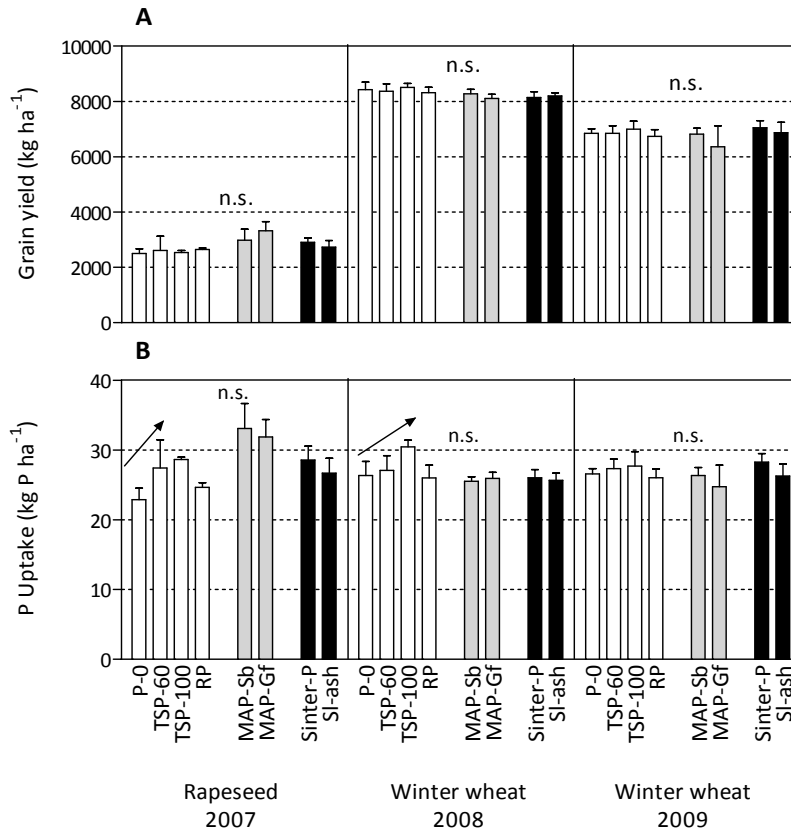


Abb. 2 Einfluss unterschiedlicher P-Dünger auf den (A) Kornertrag und (B) die P-Aufnahme in den Jahren 2007-2009 (Raps, Winterweizen, Winterweizen) auf dem Standort Sattenhausen. P-0 = ungedüngt; TSP-60 = Triplesuperphosphat (60 kg ha⁻¹); TSP-100 = Triplesuperphosphat (100 kg ha⁻¹); RP = Rohphosphat; MAP-Sb= Magnesium-Ammonium-Phosphat von Seaborne; MAP-Gf = MAP Gifhorn; Sinter-P = Sinter-Phosphat; Sl-ash= Klärschlammmasche (AshDec). Es wurden 60 kg P ha⁻¹ gedüngt. Die Daten sind Mittelwerte aus 4 Wiederholungen, die Fehlerbalken geben den Standardfehler des Mittels. n.s. = keine signifikanten Unterschiede bei $p < 0.05$.

Der Kornertrag ist zwar die für den Landwirt interessanteste Kenngröße, allerdings reflektiert er die Nährstoffverfügbarkeit im Boden nur unzureichend. Pflanzen sind in der Lage, kleinere Unterschiede in der Verfügbarkeit durch eine verbesserte interne Nährstoffnutzung auszugleichen. Eine bessere Kenngröße zur Beschreibung der Nährstoffverfügbarkeit im Boden ist die Nährstoffaufnahme, die sich aus dem Korn- und Sprossertrag, sowie deren P-Gehalte errechnet. Aber auch in der P-Aufnahme zeigten sich kaum Unterschiede zwischen den einzelnen Behandlungen (Abb. 2B, 3B, 4B). In Sattenhausen (Abb. 2A) ließ sich in den ersten beiden Jahren eine leichte Tendenz erkennen, dass die Düngungssteigerung mit Tripelsuperphosphat (P-0, TSP-60, TSP-100) einen positiven Effekt auf die Aufnahme hatte, allerdings war dies nur sehr gering ausgeprägt und statistisch nicht zu sichern. Die P-Aufnahme bei den getesteten Substanzen lag während der gesamten Fruchtfolge in der Größenordnung

der TSP-60 Kontrolle. Allenfalls in 2007 war die Aufnahme der beiden MAP-Behandlungen leicht erhöht (ebenfalls nicht gesichert). In 2008 und 2009 zeigte sich dieser Trend nicht mehr.

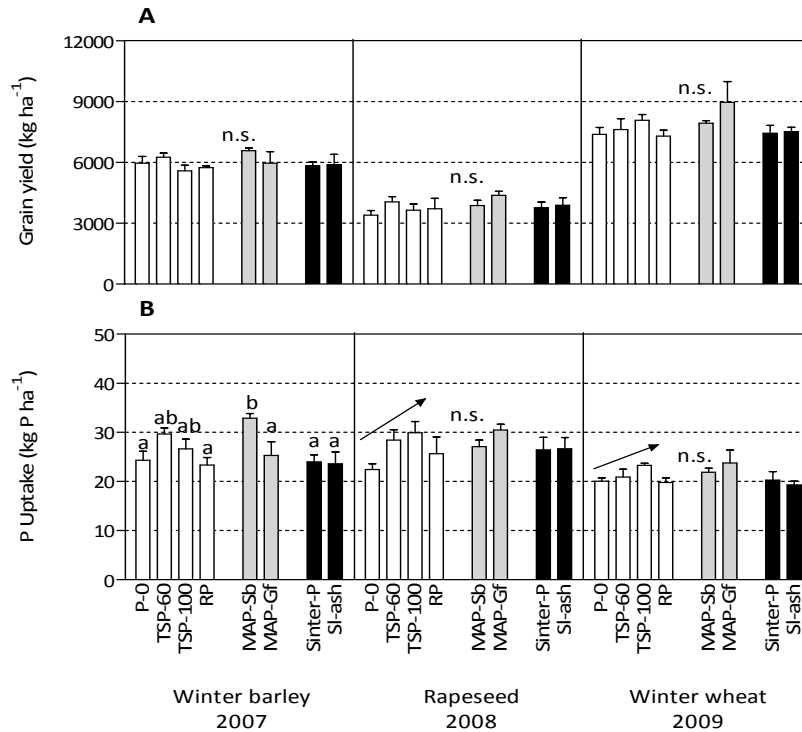


Abb. 3 Einfluss unterschiedlicher P-Dünger auf den (A) Kornertrag und (B) die P-Aufnahme in den Jahren 2007-2009 (Wintergerste, Raps, Winterweizen) auf dem Standort Lutterbeck. P-0 = ungedüngt; TSP-60 = Triplesuperphosphat (60 kg ha⁻¹); TSP-100 = Triplesuperphosphat (100 kg ha⁻¹); RP = Rohphosphat; MAP-Sb= Magnesium-Ammonium-Phosphat von Seaborne; MAP-Gf = MAP Gifhorn; Sinter-P = Sinter-Phosphat; Sl-ash= Klärschlammasche (AshDec). Es wurden 60 kg P ha⁻¹ gedüngt. Die Daten sind Mittelwerte aus 4 Wiederholungen, die Fehlerbalken geben den Standardfehler des Mittels. Unterschiedliche Buchstaben bedeuten statistisch gesicherte Unterschiede p < 0.05. n.s. = keine signifikanten Unterschiede.

Das gleiche Ergebnis wurde auf dem Standort Lutterbeck erzielt (Abb. 3B). Die TSP-Steigerung erbrachte tendenziell erhöhte P-Aufnahmen und im ersten Jahr war die Aufnahme bei MAP-Düngung ebenfalls etwas höher. Im Falle des MAP Seaborne war dies sogar gegenüber der ungedüngten Kontrolle statistisch abzusichern. In Gieboldehausen fehlen leider die Erträge und P-Aufnahmen für das Jahr 2007. Die Ergebnisse der Folgejahre fügen sich aber in das bisherige Bild, die P-Aufnahmen unterschieden sich nicht zwischen den Behandlungen (Abb. 4B).

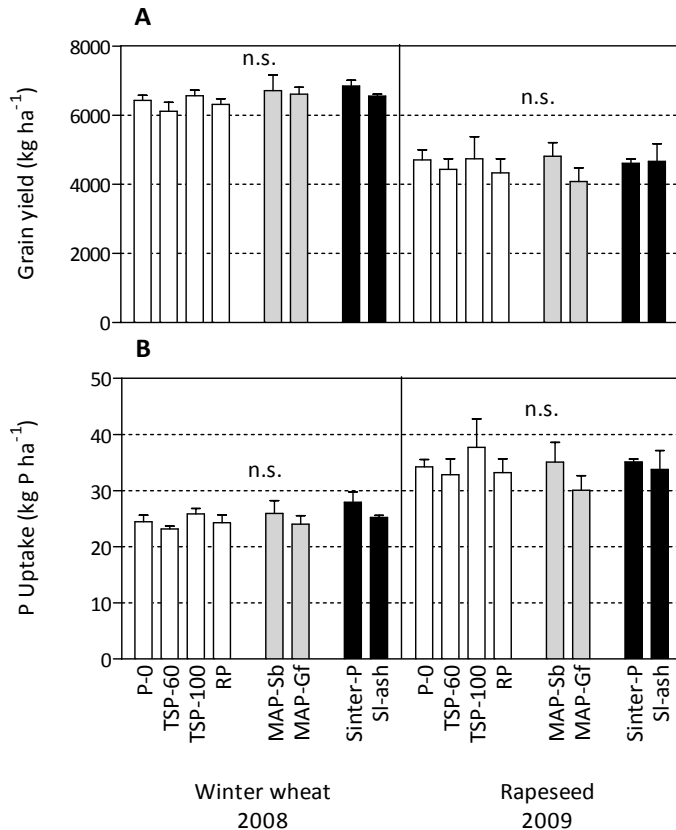


Abb. 4 Einfluss unterschiedlicher P-Dünger auf den (A) Kornertrag und (B) die P-Aufnahme in den Jahren 2008 und 2009 (Winterweizen, Raps) auf dem Standort Gieboldehausen. P-0 = ungedüngt; TSP-60 = Triplesuperphosphat (60 kg ha⁻¹); TSP-100 = Triplesuperphosphat (100 kg ha⁻¹); RP = Rohphosphat; MAP-Sb= Magnesium-Ammonium-Phosphat von Seaborne; MAP-Gf = MAP Gifhorn; Sinter-P = Sinter-Phosphat; SI-ash= Klärschlammasche (AshDec). Es wurden 60 kg P ha⁻¹ gedüngt. Die Daten sind Mittelwerte aus 4 Wiederholungen, die Fehlerbalken geben den Standardfehler des Mittels. n.s. = keine signifikanten Unterschiede bei $p < 0.05$.

Die Ergebnisse zeigen, dass die untersuchten Pflanzen auf allen drei Standorten in der Lage waren, bereits aus dem ungedüngten Boden ausreichend Phosphat aufzunehmen. Dies wird auch durch die P-Gehalte im Pflanzenmaterial bestätigt, die für die ungedüngten Varianten bei 25-34 g/kg im Weizenkorn und 59-73 g/kg im Rapskorn lagen. Dies liegt im unteren Bereich der Gehaltsspanne von ca. 30-50 g/kg für Weizen und 65-85 g/kg für Raps, die Havlin et al. (2005) als ausreichend angeben. Dass die Pflanzen trotz geringer Bodengehalte ausreichend P aufnehmen konnten, liegt vermutlich an einer hohen Aufnahmeeffizienz der vorliegenden Pflanzenarten. Getreide hat ein vergleichbar großes Wurzelsystem und damit eine sehr hohe Wurzeloberfläche im Vergleich zum Sprosswachstum, das den Nährstoffbedarf bestimmt (Barber, 1995). Dies ermöglicht es Getreide, auch bei knappen Bodenvorräten noch genügend Phosphat aufzunehmen. Raps ist in der Lage organische Säuren in den

Boden auszuschütten, die wiederum die Löslichkeit bodeneigenen Phosphates erhöhen können (Marschner, 1995). In der Literatur finden sich deshalb auch widersprüchliche Ergebnisse zu P-Steigerungsversuchen. So berichtet bspw. Bolland (1989) von Ertragseffekten bei unterschiedlichen Kulturen, während Römer et al. (2005) diese in 20jährigen Dauerversuchen nicht fand.

3.1.2 Phosphat im Boden

Die Umsetzung der Dünger im Boden wird in Abb. 5-7 anhand der Verläufe des Calcium-Acetat-Lactat- (CAL-)extrahierbaren Phosphates und der P-Bodenlösungskonzentration charakterisiert. In den CAL-P Gehalten zeigten sich –ähnlich wie in der P-Aufnahme- kaum Unterschiede zwischen den Düngungsbehandlungen (jeweils rechts in Abb. 5-7). Nur die TSP-100 Düngung erhöhte die CAL-P Gehalte, besonders in der zweiten Versuchshälfte 2008 und 2009. Die CAL-P Gehalte der anderen Düngungsbehandlungen zeigten zwar leichte Schwankungen zwischen den einzelnen Probenahmeterminen, waren aber zu den Ausgangswerten kaum verändert und lagen weiterhin im Bereich einer sehr niedrigen (0-20 mg/kg) bzw. niedrigen (30-40 mg/kg) Gehaltsklasse. Auf allen drei Standorten deutet sich aber an, dass die Behandlungen ungedüngt (P-0), Rohphosphat (RP) und Klärschlamm- asche (Sl-ash) eher im unteren Bereich, während TSP-60 und die beiden MAPs eher im oberen Bereich der Kurvenschwärme lagen. Allerdings war diese Tendenz in keinem Falle statistisch abzusichern.

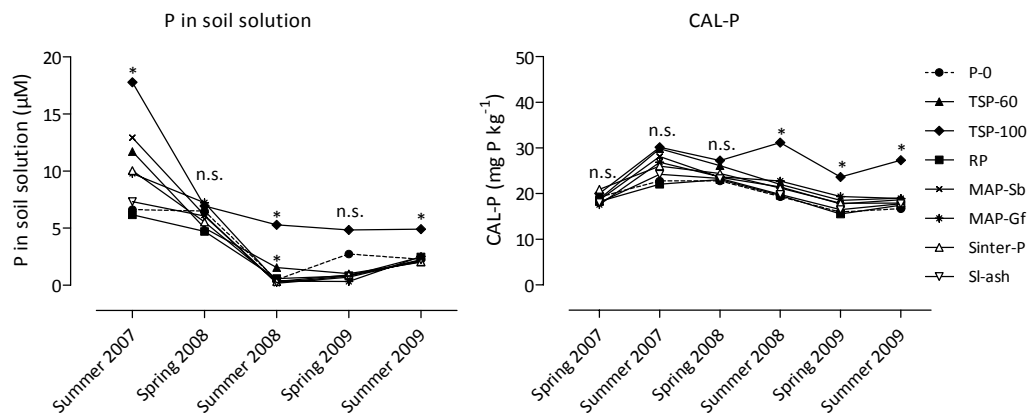


Abb. 5 Phosphorkonzentration in der Bodenlösung und CAL-P in Sattenhausen nach Applikation unterschiedlicher P-Dünger. P-0 = ungedüngt; TSP-60 = Triplesuperphosphat (60 kg ha^{-1}); TSP-100 = Triplesuperphosphat (100 kg ha^{-1}); RP = Rohphosphat; MAP-Sb= Magnesium-Ammonium-Phosphat von Seaborne; MAP-Gf = MAP Gifhorn; Sinter-P = Sinter-Phosphat; Sl-ash= Klärschlamm- asche (AshDec). Es wurden 60 kg P ha^{-1} gedüngt. Die Daten sind Mittelwerte aus 4 Wiederholungen. Das Symbol * kennzeichnet einen signifikanten Unterschied zwischen der Behandlung und der ungedüngten Kontrolle (P-0) bei $p < 0,05$ (Dunnnett test). n.s. = keine signifikanten Unterschiede zur Kontrolle.

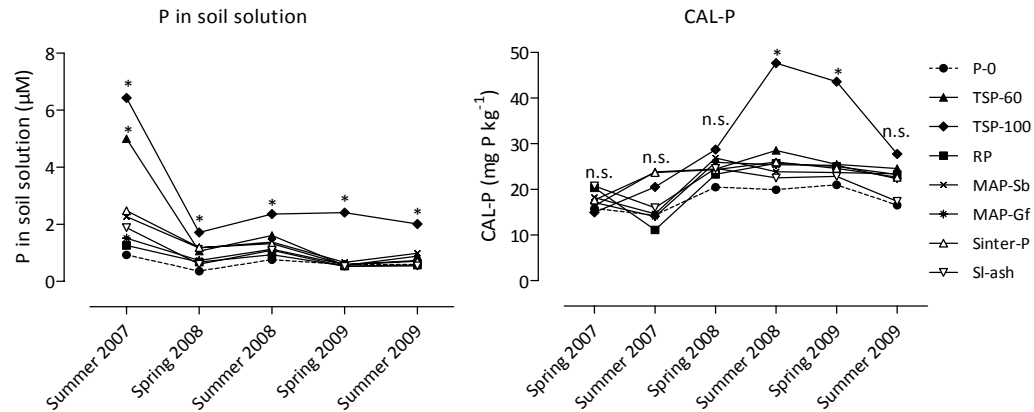


Abb. 6 Phosphorkonzentration in der Bodenlösung und CAL-P in Lutterbeck nach Applikation unterschiedlicher P-Dünger. P-0 = ungedüngt; TSP-60 = Triplesuperphosphat (60 kg ha⁻¹); TSP-100 = Triplesuperphosphat (100 kg ha⁻¹); RP = Rohphosphat; MAP-Sb= Magnesium-Ammonium-Phosphat von Seaborne; MAP-Gf = MAP Gifhorn; Sinter-P = Sinter-Phosphat; Sl-ash= Klärschlammasche (AshDec). Es wurden 60 kg P ha⁻¹ gedüngt. Die Daten sind Mittelwerte aus 4 Wiederholungen. Das Symbol * kennzeichnet einen signifikanten Unterschied zwischen der Behandlung und der ungedüngten Kontrolle (P-0) bei p < 0,05 (Dunnnett test). n.s. = keine signifikanten Unterschiede zur Kontrolle.

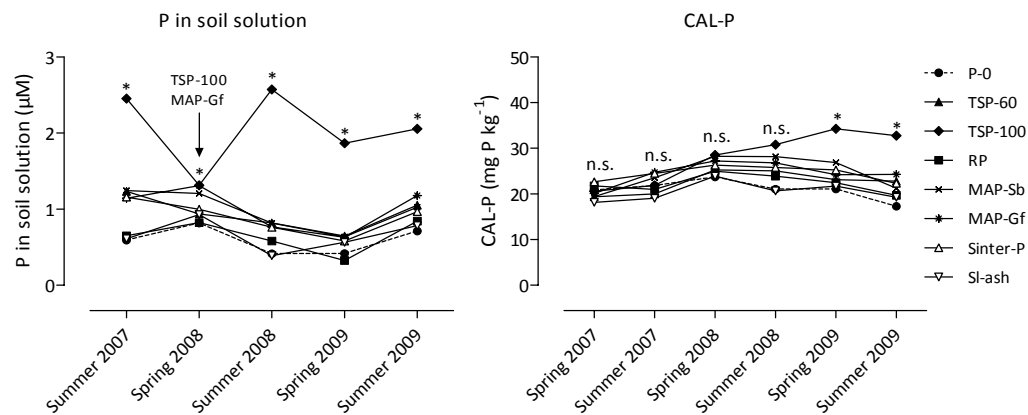


Abb. 7 Phosphorkonzentration in der Bodenlösung und CAL-P in Sattenhausen nach Applikation unterschiedlicher P-Dünger. P-0 = ungedüngt; TSP-60 = Triplesuperphosphat (60 kg ha⁻¹); TSP-100 = Triplesuperphosphat (100 kg ha⁻¹); RP = Rohphosphat; MAP-Sb= Magnesium-Ammonium-Phosphat von Seaborne; MAP-Gf = MAP Gifhorn; Sinter-P = Sinter-Phosphat; Sl-ash= Klärschlammasche (AshDec). Es wurden 60 kg P ha⁻¹ gedüngt. Die Daten sind Mittelwerte aus 4 Wiederholungen. Das Symbol * kennzeichnet einen signifikanten Unterschied zwischen der Behandlung und der ungedüngten Kontrolle (P-0) bei p < 0,05 (Dunnnett test). n.s. = keine signifikanten Unterschiede zur Kontrolle.

Pflanzen nehmen Phosphat gelöst aus der Bodenlösung auf. Es lässt sich zeigen, dass zwischen der Lösungskonzentration an der Wurzeloberfläche und der Aufnahme eine Sättigungsbeziehung besteht. Die Unterschiede in den Bodenlösungskonzentrationen waren zwischen den Böden größer als zwischen den einzelnen Düngungsbehandlungen (Abb. 5-7, jeweils linke Seite). Sattenhausen hatte im

Vergleich zu den beiden anderen Standorten eine generell höhere P-Bodenlösungskonzentration (Abb. 5). Auch die Steigerung der Konzentration nach der ersten Ernte, d.h. relativ kurz nach der Düngung, war in Sattenhausen stärker ausgeprägt.

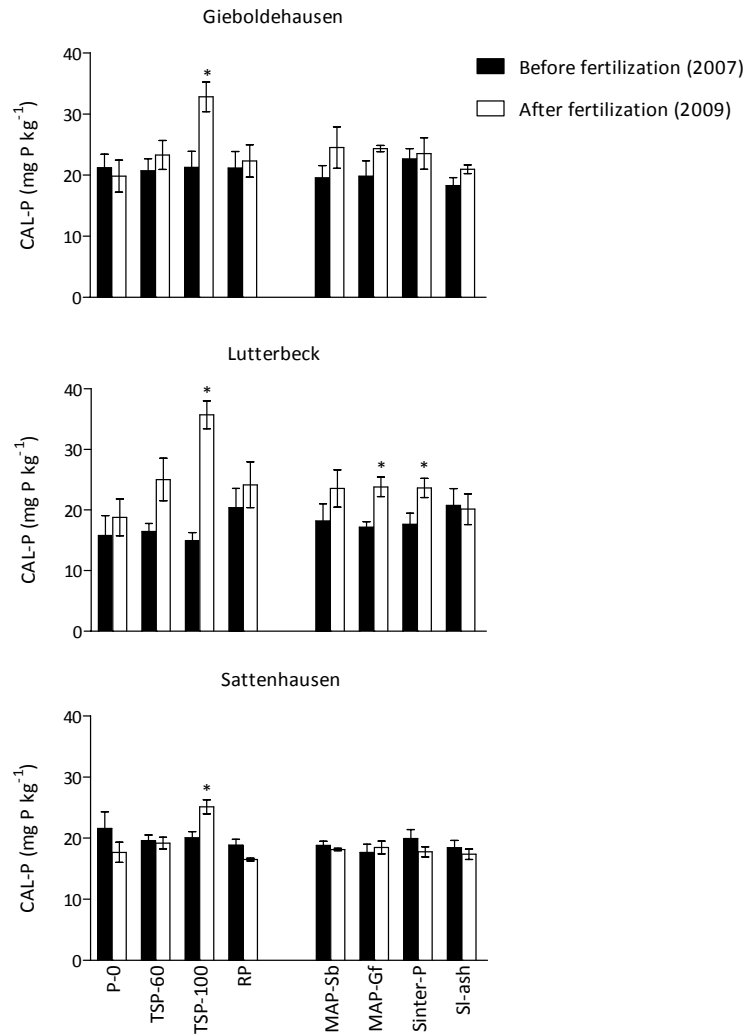


Abb. 8. CAL-P-Gehalte der drei Standorte vor der Düngung (Frühjahr 2007) und 2.5 Jahre nach der Düngung (Herbst 2009) mit den Kontrolldüngern und den recycelten P-Düngern um eine mögliche Langzeitwirkung darzustellen. * kennzeichnet signifikante Unterschiede zwischen den Probenahmeterminen für die einzelnen Behandlungen bei $p < 0.05$.

Die P-Bodenlösungskonzentrationen zum ersten Probenahmetermin im Sommer 2007 folgten auf allen drei Standorten ungefähr der Wasserlöslichkeit der Substanzen, auch wenn die Unterschiede aufgrund großer Streuungen statistisch nicht sicherbar waren. Eine längerfristige Wirkung der Düngung zeigte sich aber nur für die hochgedüngte Kontrolle TSP-100, für alle weiteren Düngungsbehandlungen glichen sich die Werte bereits im Verlauf des Jahres 2008 den Ausgangswerten an.

Insgesamt bestätigen die geringen Unterschiede in den Bodenanalysedaten die fehlenden Ertragsunterschiede zwischen den Behandlungen. Überraschend ist aber, dass die Düngung die CAL-P Gehalte nicht erhöht hat. Rein rechnerisch bedeutet eine Düngung von 60 kg P bei einer angenommenen üblichen Bodendichte von 1,3-1,5 kg/L und einer Krumentiefe von 30 cm eine Zufuhr von 13-15 mg P/kg Boden. Dies bedeutet, dass die leichter löslichen Dünger (TSP und teilweise MAP) im Boden in Formen gebunden wurden, die nicht CAL extrahierbar sind. Dies würde auf eine hohe Bindekapazität der Böden hindeuten und ist u.U. der Grund für ihre geringen CAL-Gehalte. Zudem ist bekannt, dass die CAL-Methode trotz des niedrigen pH-Wertes der Extraktionslösung (pH 4,2) Ca gebundenes Phosphat nur zu einem geringen Teil erfasst (Schüller, 1969). Dies deutet darauf hin, dass die Ca gebundenen Dünger (Rohphosphat, Aschen) vermutlich gar nicht in Lösung gegangen waren, auch nicht auf dem sauren Standort Sattenhausen. Eine verzögerte Wirkung der Dünger, wie sie bei schwerlöslichen P-Düngern teilweise angenommen wird, konnte ebenfalls nicht gefunden werden. Eine solche verzögerte Wirkung müsste sich in langfristig steigenden CAL-Gehalten niederschlagen. Vergleicht man aber die CAL-Gehalte vor der Düngung mit den Werten zur Ernte 2009 (also nach 2,5 Jahre) findet man allenfalls bei den wasserlöslichen Düngemitteln einen leichten Effekt, der i.d.R. auch nur bei der hochgedüngten Variante (TSP-100) signifikant ist (Abb. 8). Auch bei diesem langfristigen Vergleich deuten sich keine Unterschiede zwischen den Böden entsprechend ihres pH-Wertes an.

3.1.3 Zusammenfassung Feldversuche

- Da die Pflanzen trotz der geringen P-Gehalte im Boden in der Lage waren, auch in der ungedüngten Kontrolle genügend P aufzunehmen, lässt sich aus den dargestellten Versuchen keine eindeutige Aussage über die Verfügbarkeit der einzelnen Dünger treffen.
- Versucht man dennoch eine Reihung in der Verfügbarkeit, basierend auf tendenziellen Unterschieden in der P-Aufnahme, den CAL-P-Gehalten und der P-Bodenlösungskonzentrationen, ergäbe sich:
TSP = MAP > SI-ash = Sinter-P > RP
- Der pH-Wert des Bodens hatte keinen messbaren Einfluss auf die Löslichkeit der Dünger.
- Eine verzögerte Wirkung der schwerlöslichen Dünger war nicht festzustellen.

3.2 Gefäßversuche

3.2.1 Sprossertrag und P-Aufnahme

Auf allen drei Böden stiegen der Ertrag und auch die P-Aufnahme mit der Steigerung der P-Düngung (P-0, TSP-60, TSP-200) deutlich an (Abb. 9-11). Dies wiederholte sich auch im zweiten Versuchsjahr, allerdings auf einem teilweise niedrigeren Ertragsniveau und einem weniger stark ausgeprägten Anstieg. Der Ertragsanstieg über alle drei Düngungsstufen zeigt, dass die Pflanzen im ungedüngten Boden unter P-Mangel litten und dass die Düngung mit 60 mg P/kg Boden tatsächlich suboptimal war. Dies bedeutet, dass sich Unterschiede in der Verfügbarkeit der geprüften Dünger im Ertrag und der P-Aufnahme niederschlugen.

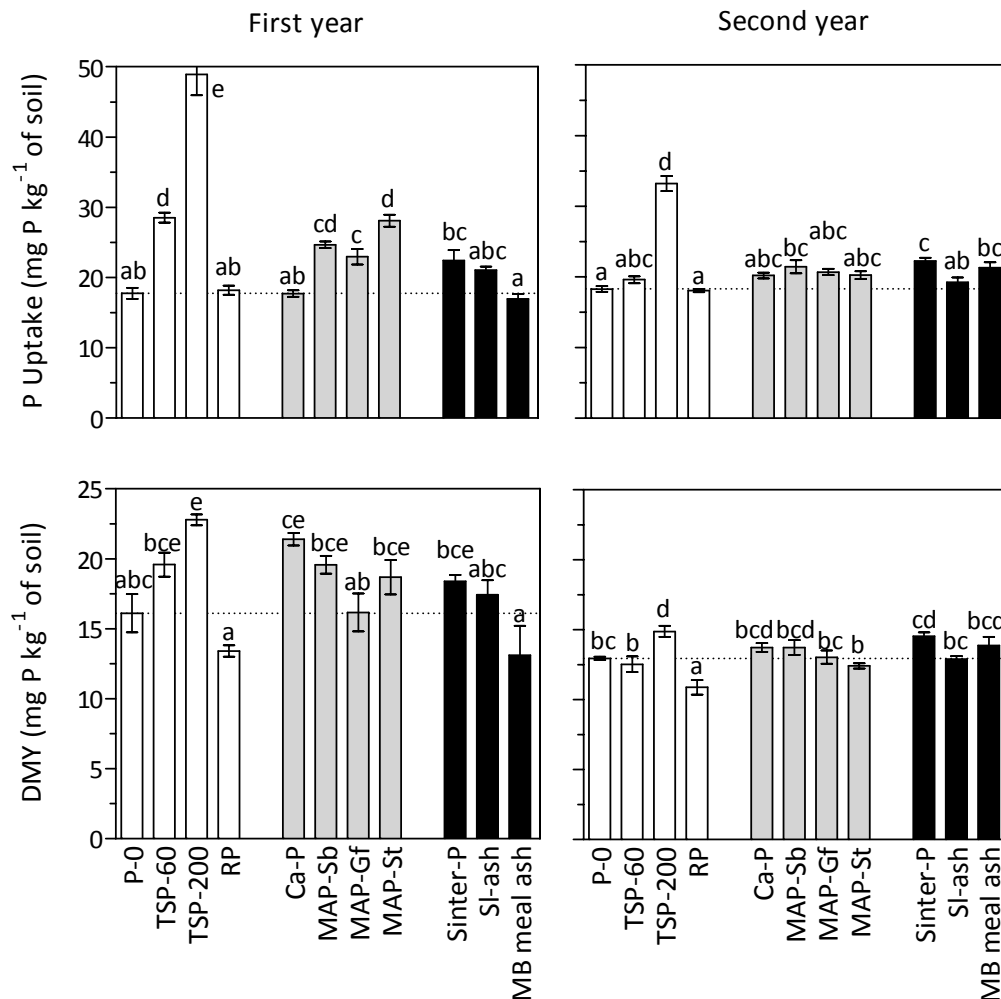


Fig. 9 Einfluss unterschiedlicher P-Dünger auf die Phosphataufnahme (PU) und den Trockenmasseertrag (DMY) von Mais auf dem Boden Sattenhausen ($\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ 5,6) über zwei Versuchsjahre. Die Düngung betrug 60 mg P kg^{-1} Boden zu Versuchsbeginn (P-0 ungedüngt, TSP-200 200 mg P kg^{-1}). Die Daten sind Mittelwerte aus 4 Wiederholungen, die Fehlerbalken repräsentieren den Standardfehler des Mittelwertes. Unterschiedliche Buchstaben bedeuten signifikante Unterschiede bei $p < 0,05$.

Unabhängig vom Boden führten alle drei geprüften **MAPs** zu vergleichbaren P-Aufnahmen und Erträgen wie Triplesuperphosphat. Allenfalls das MAP aus Gifhorn blieb teilweise hinter den Ergebnissen der beiden anderen MAPs zurück. Dies kann daran liegen, dass im Klärwerk Gifhorn Phosphat zunächst mit Eisen gefällt wurde und sich dadurch in der gedüngten Substanz mit 26,6 g Fe/kg noch deutlich erhöhte Eisengehalte gegenüber dem MAP-Sb (5,9 g Fe/kg) und MAP-St (9,4 g Fe/kg) fanden (Waida (2008), pers. Mitteilung). Römer und Samie (2002) konnten zeigen, dass die P-Verfügbarkeit in Klärschlämmen stark vom Eisengehalt der Schlämme abhing und dass bei hohen Fe-Gehalten sogar bodeneigenes Phosphat stärker festgelegt wird. Als kritisch erachteten die Autoren Fe:P-Verhältnisse >2, die aber im MAP-Gf noch deutlich unterschritten waren (Fe:P ~0,3).

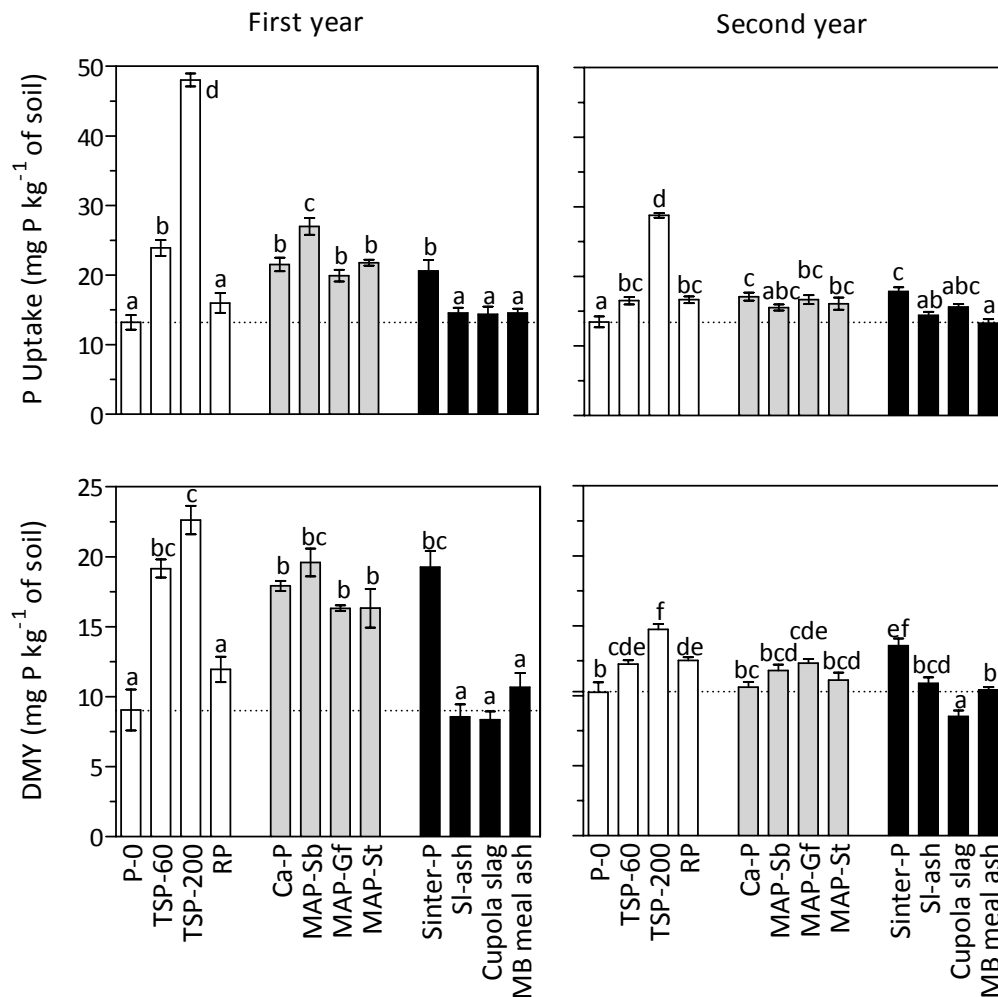


Fig. 10 Einfluss unterschiedlicher P-Dünger auf die Phosphataufnahme (PU) und den Trockenmasseertrag (DMY) von Mais auf dem Boden Düshorn ($\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ 4,4) über zwei Versuchsjahre. Die Düngung betrug 60 mg P kg^{-1} Boden zu Versuchsbeginn (P-0 ungedüngt, TSP-200 200 mg P kg^{-1}). Die Daten sind Mittelwerte aus 4 Wiederholungen, die Fehlerbalken repräsentieren den Standardfehler des Mittelwertes. Unterschiedliche Buchstaben bedeuten signifikante Unterschiede bei $p < 0,05$.

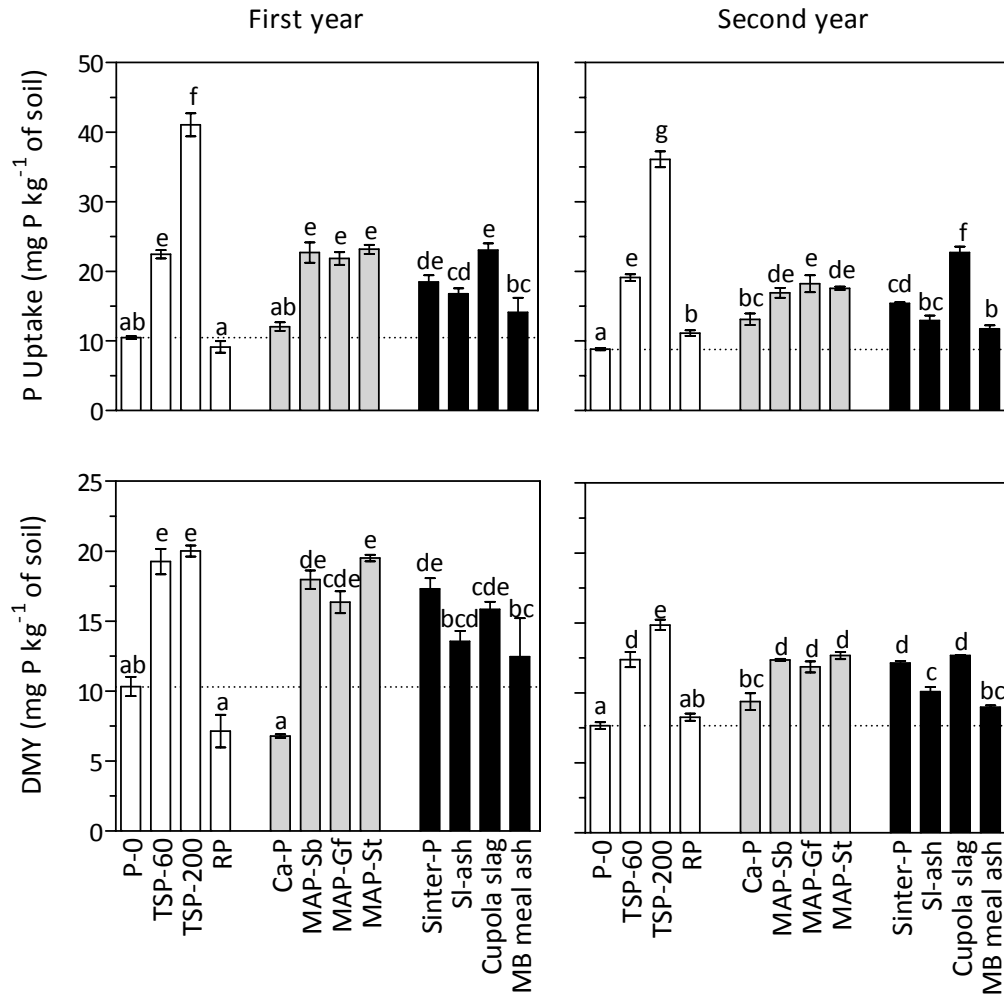


Fig. 11 Einfluss unterschiedlicher P-Dünger auf die Phosphataufnahme (PU) und den Trockenmasseertrag (DMY) von Mais auf dem Boden Gieboldehausen ($\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ 6,8) über zwei Versuchsjahre. Die Düngung betrug 60 mg P kg^{-1} Boden zu Versuchsbeginn (P-0 ungedüngt, TSP-200 200 mg P kg^{-1}). Die Daten sind Mittelwerte aus 4 Wiederholungen, die Fehlerbalken repräsentieren den Standardfehler des Mittelwertes. Unterschiedliche Buchstaben bedeuten signifikante Unterschiede bei $p < 0,05$.

Eine ebenfalls dem Tripelsuperphosphat vergleichbare Wirkung hatte das **Sinter-P**, wenn es tendenziell auch etwas hinter den MAPs zurückblieb. Nur auf dem Boden Sattenhausen war die P-Aufnahme etwas geringer als in der TSP-60 Kontrolle, es wurde aber ein vergleichbares Sprosswachstum erreicht.

Eine bodenabhängig differenzierte Wirkung zeigte sich beim **Ca-P** und der Kupolofenschlacke. Wie zu erwarten, war die Verfügbarkeit des Ca-P auf dem sehr sauren Boden Düşhorn dem TSP vergleichbar. Auf dem mäßig sauren Boden (Sattenhausen) wurden zwar noch hohe Erträge erzielt, die P-Aufnahme war aber deutlich geringer als bei der TSP-Kontrolle. Auf dem neutralen Boden (Gieboldehausen)

wurde Ca-P nicht verfügbar, Ertrag und P-Aufnahme lagen in der Größenordnung der ungedüngten Kontrolle. Auffällig ist auch, dass die Ergebnisse des Ca-P für den Boden Düshorn deutlich besser waren als für das Rohphosphat, obwohl beide Dünger laut Hersteller Apatit sind und für die Düngung im gleichen Maße fein vermahlen worden waren. Dies deutet darauf hin, dass die Apatitzusammensetzung der beiden Dünger unterschiedlich war und/oder dass das relativ frisch gefällte Ca-P eine feinere Kristallstruktur und damit eine höhere Löslichkeit aufwies. Die Unterschiede verschwanden auf den Böden mit höheren pH-Werten.

Die **Kupolofenschlacke** konnte nur auf zwei Böden geprüft werden, da nur eine geringe Menge zur Verfügung stand. Im sauren Boden Düshorn lagen hierbei die Ergebnisse bei der ungedüngten Kontrolle, während auf dem neutralen Boden Gieboldehausen gleiche Erträge und P-Aufnahmen erzielt wurden wie in der TSP-60 Kontrolle. Die erhöhte Verfügbarkeit bei hohen pH-Werten ist schwer zu erklären, da auch Kupolofenschlacke Calcium enthält und damit ähnlich reagieren müsste wie Ca-Phosphate. Die genaue Bindungsform des P in der Schlacke ist nicht bekannt, allerdings enthält sie nach Scheidig et al. (2009) auch Aluminium in höheren Konzentrationen. Die Verfügbarkeit von aluminiumgebundenem Phosphat steigt mit dem pH-Wert. Zudem kann auf dem sehr sauren Boden Düshorn (pH 4,4) Aluminium aus der Schlacke gelöst werden, welches wiederum P fällt und damit die Verfügbarkeit senkt. Toxische Aluminiumkonzentrationen wurden aber offensichtlich nicht erreicht, da der Ertrag und die P-Aufnahme vergleichbar zur ungedüngten Kontrolle waren. Aluminium würde das Wurzelsystem schädigen und damit die Nährstoff- und Wasseraufnahme stören, was zu Minderertrag gegenüber der P0-Kontrolle führen würde.

Die P-Aufnahmen und Erträge der beiden Aschen **SI-ash** und **MB meal ash** unterschieden sich auf keinem der Böden von der Rohphosphatvariante, die wiederum gleich der ungedüngten Kontrolle war. Auch eine verzögerte Wirkung und damit bessere Ergebnisse im zweiten Versuchsjahr waren nicht zu beobachten. Das Phosphat der Aschen wurde damit nicht einmal auf dem sehr sauren Boden verfügbar und die Ergebnisse blieben im zweiten Jahr sogar tendenziell hinter der Rohphosphatkontrolle zurück.

3.2.2 CAL-P und P-Konzentration der Bodenlösung

Den Verlauf der P-Bodenlösungskonzentrationen der drei Böden zeigt Abb. 12, getrennt nach den Kontrollen (Abb. 12 A, D, G), den chemisch gefällten (Abb. 12 B, E, H) und den thermisch gewonnenen Düngern (Abb. 12 C, F, I). Der Wert vom Mai 2007 ist ca. 3 Wochen nach Einarbeitung der Dünger noch vor der Aussaat gewonnen worden. Triplesuperphosphat erhöhte die P-Bodenlösungskonzentration deutlich. Die TSP-200 Behandlung ist in der Abbildung nicht mit aufgenommen, da sie mit 60-200 μM eine sinnvolle Achsenskalierung erschweren würde und für die Ergebnisinterpretation nicht nötig ist. Das Rohphosphat war auf keinem der Böden in Lösung gegangen, die Konzentrationen entsprachen der ungedüngten Kontrolle. Nach der ersten Ernte (August 2007) hatten sich die Konzentrationen deutlich vermindert, was durch die Pflanzenaufnahme und Festlegung im Boden begründet ist. Nachdem die Töpfe ein halbes Jahr brach lagen, stellte sich zu Beginn 2008 wieder eine leicht erhöhte Konzentration ein, die zur Ernte 2008 wieder absank. Die erhöhten P-Konzentrationen der TSP-60 Variante hielt bis in das zweite Versuchsjahr an, erst zur letzten Probenahme, d.h. 1,5 Jahre nach der Düngung, glichen sich die Werte wieder der ungedüngten Kontrollen an.

Der Einfluss der **MAPs** aus Stuttgart und von Seaborne auf die P-Bodenlösungskonzentration entsprach dem des TSP (Abb. 12 B, E, H). Dies war unabhängig von den Bodeneigenschaften und gilt nicht nur für die hohe Startkonzentration im Mai 2007, sondern über den gesamten Verlauf der zwei Versuchsjahre. Im Boden Sattenhausen wurden teilweise sogar höhere Konzentrationen erreicht als bei der TSP-Kontrolle. Die P-Konzentration der Bodenlösung war auch bei Düngung des MAP aus Gifhorn deutlich gegenüber der ungedüngten Kontrolle erhöht, aber in einem geringeren Maße als für die beiden anderen MAPs. Dies entspricht der Tatsache, dass auch Ertrag und P-Aufnahme etwas geringer waren und bestätigt die obige Vermutung, dass die Löslichkeit des MAP-Gf wegen der hohen Eisengehalte vermindert war.

Die Löslichkeit des **Ca-P** stieg mit sinkendem pH-Wert des Bodens (Abb. 12 B, E, H). Im Boden Düshorn (pH 4,4) wurden P-Konzentrationen in der Bodenlösung erreicht, die nahe an das TSP heranreichten, im Boden Sattenhausen (pH 5,6) ergab sich nur ca. die Hälfte der TSP-Wirkung und im Boden Gieboldehausen (pH 6,8) war kein signifikanter Unterschied zur ungedüngten Kontrolle zu beobachten. Dennoch war die Löslichkeit des untersuchten Ca-P deutlich höher als die des Rohphosphates,

was wiederum auf eine andere Zusammensetzung und/oder Kristallstruktur hindeutet.

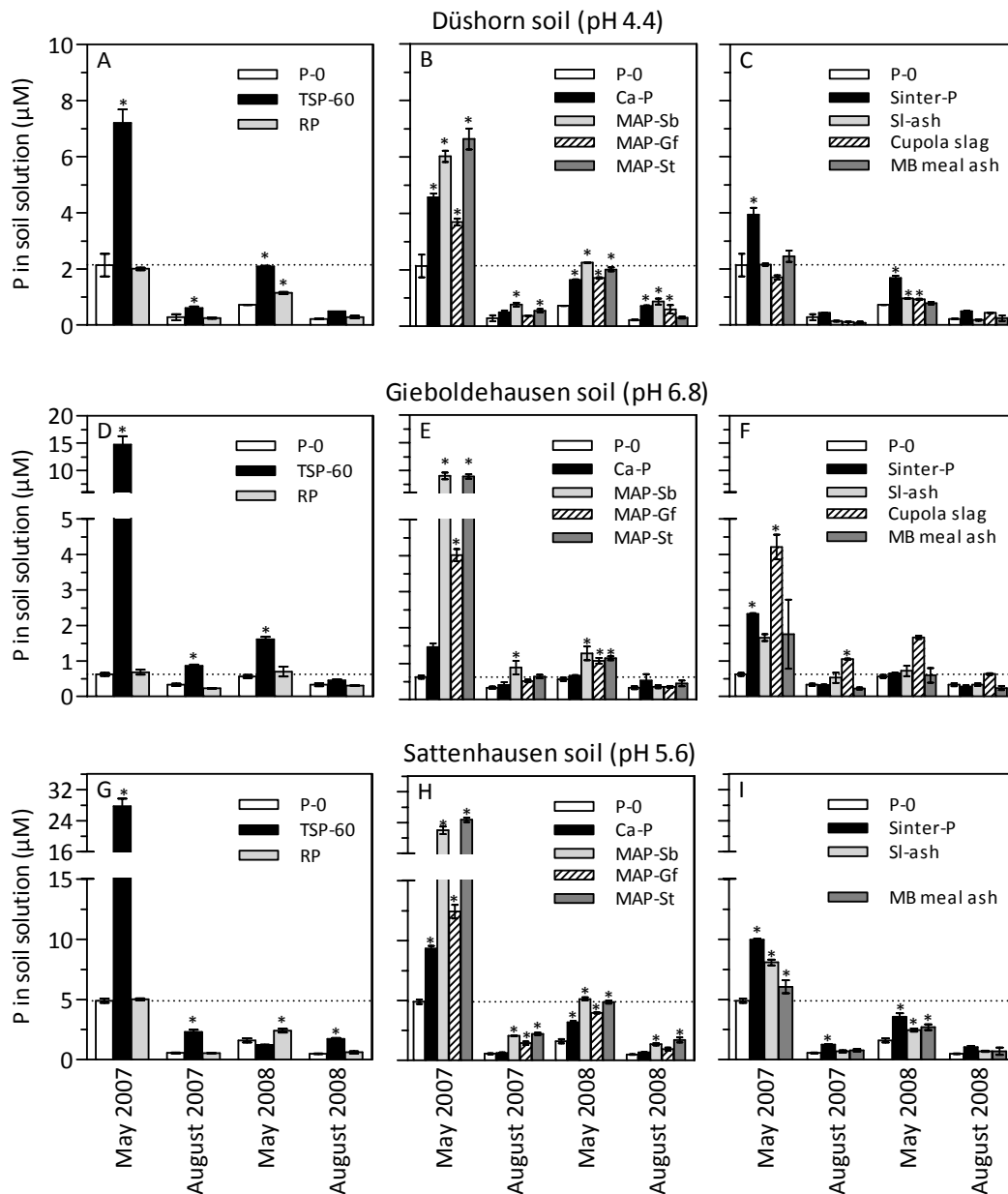


Fig. 12 Phosphorkonzentration in der Bodenlösung der drei Versuchsböden über zwei Versuchsjahre nach der Düngung mit unterschiedlichen P-Düngern. Die Daten sind jeweils vor der Aussaat und nach der Ernte des Mais erhoben.

* kennzeichnet signifikante Unterschiede im Vergleich zur ungedüngten Kontrolle (P-0) innerhalb desselben Probenahmetermins ($p < 0,05$).

Der Einfluss der thermisch gewonnenen Dünger auf die P-Bodenlösungskonzentration war generell geringer als der des TSP (Abb. 12, C, F, I) und hing deutlich von

den jeweiligen Bodeneigenschaften ab. Nur das **Sinter-P** führte noch auf allen drei Böden zu einer Konzentrationserhöhung, die im geringen Maße auch noch zu Beginn des zweiten Versuchsjahres zu beobachten war. Die **Kupolofenschlacke** ging nur im neutralen Boden 'Gieboldehausen' in Lösung und erreichte hier Konzentrationen wie das MAP aus Gifhorn. Diese positive Wirkung setzte sich auch im zweiten Versuchsjahr fort. Im sauren Boden 'Düshorn' war kein Unterschied zwischen der ungedüngten Kontrolle und der Kupolofenschlacke zu erkennen. Die beiden Aschen **SI-ash** und **Mb meal ash** verhielten sich sehr ähnlich. In den Böden Gieboldehausen und Sattenhausen kam es zu einer leichten Erhöhung der P-Konzentration gegenüber der P-0 Variante, die aber nicht immer statistisch abzusichern war. Für Düshorn ergab sich kein Unterschied zu ungedüngten Kontrolle. Insgesamt entsprachen diese Ergebnisse dem Einfluss der jeweiligen Dünger auf Ertrag und P-Aufnahme, so dass die P-Konzentration der Bodenlösung für die Bedingungen des Gefäßversuches als Maß für die Verfügbarkeit der Dünger genommen werden kann.

Die CAL-P Gehalte im Gefäßversuch waren deutlich weniger differenziert als die P-Bodenlösungskonzentrationen (Abb. 13). Im Boden Düshorn stiegen die CAL-P Gehalte drei Wochen nach der Düngung von TSP von ca. 20 auf 80 mg P/kg an (Abb. 13 A). Dies entspricht exakt der gedüngten P-Menge. Auf den anderen beiden Böden betrug dieser Anstieg nur ca. 20 mg P/kg (Sattenhausen, Abb. 13 G) bzw. 30 mg P/kg (Gieboldehausen, Abb. 13 D). Da TSP vollständig CAL-löslich ist, muss auf diesen Böden bereits eine Festlegung des gelösten Düngephosphates in bodeneigenes Phosphat stattgefunden haben, dass offensichtlich nicht CAL-extrahierbar war. Im weiteren Versuchsverlauf sanken die CAL-Gehalte der TSP-Variante ab. Dies liegt teilweise an der Aufnahme durch die Pflanze, teilweise aber auch an einer weiteren Festlegung im Boden. Ab der Ernte im August 2007 scheint dann ein Gleichgewicht erreicht worden zu sein.

Das gedüngte Rohphosphat war auf dem sauren und neutralen Böden (Sattenhausen, Gieboldehausen) nicht CAL-extrahierbar. Nur auf dem sehr sauren Boden stieg der CAL-P Gehalt gegenüber der ungedüngten Kontrolle leicht an. Ob dieser Anstieg bereits auf eine Lösung des Rohphosphates hindeutet, lässt sich nicht eindeutig klären, denn die P-Bodenlösungskonzentration war nicht angestiegen. Es ist auch möglich, dass die hohe H^+ -Ionenkonzentration in der Bodenlösung zu einem Austausch von Ca-Ionen im Apatit geführt hatte und damit die CAL-Löslichkeit des Düngers anstieg, ohne dass er dadurch besser pflanzenverfügbar wurde. Erst zu Beginn des zweiten Versuchsjahres war eine leicht erhöhte P-Bodenlösungskonzentration

der Rohphosphatdüngung gegenüber der P-0 Kontrolle zu erkennen, die sich in einer leichten Erhöhung der P-Aufnahme und des Ertrages niederschlug. Dies deutet auf Rohphosphat als einen 'langsam fließenden Dünger' hin. Allerdings sollte dies nicht verallgemeinert werden, denn Böden mit einem pH 4,4 sind üblicherweise nicht in landwirtschaftlicher Nutzung. Im üblichen pH-Bereich von ca. 5-7 zeigte Rohphosphat keine Wirkung.

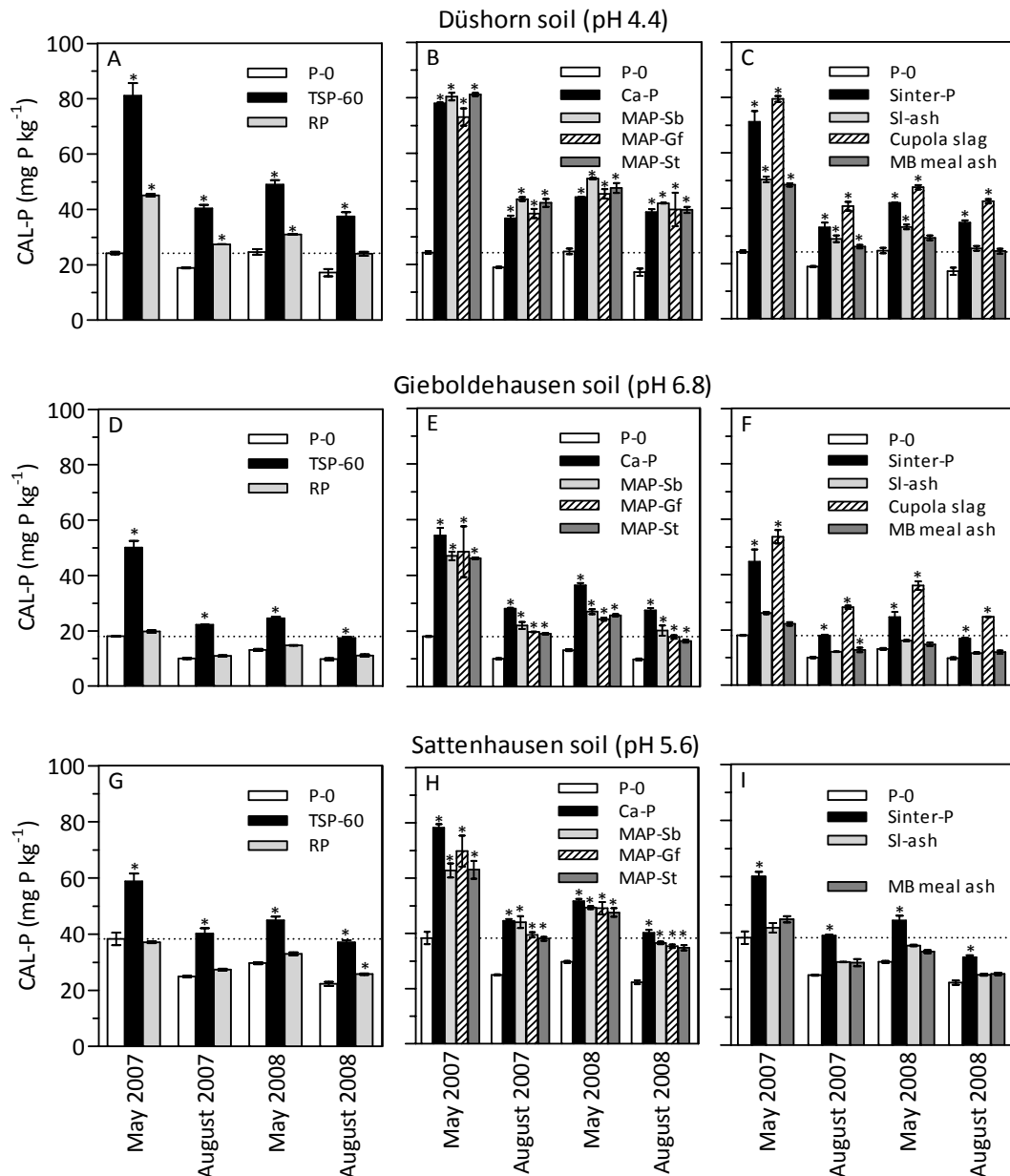


Fig. 13 CAL-extrahierbares Phosphat der drei Versuchsböden über zwei Versuchsjahre nach der Düngung mit unterschiedlichen P-Düngern. Die Daten sind jeweils vor der Aussaat und nach der Ernte des Mais erhoben.

* kennzeichnet signifikante Unterschiede im Vergleich zur ungedüngten Kontrolle (P-0) innerhalb desselben Probenahmeterrmins ($p < 0,05$).

Die chemisch gewonnenen Düngemittel führten über den gesamten Versuchszeitraum zu den gleichen CAL-Werten wie TSP (Abb. 13 B, E, H). Sogar das Ca-P, das eine geringere Pflanzenverfügbarkeit aufwies und auch die P-Bodenlösungskonzentration nur gering beeinflusste, war vollständig CAL-extrahierbar. Da die CAL-Extraktionslösung einen niedrigen pH von 4,2 besitzt und die chemisch gewonnen Dünger gut säurelöslich sind, kann aus den Daten nicht abgelesen werden, ob die Düngemittel im Boden bereits in Lösung gegangen waren oder nur der ungelöste Dünger mit der CAL-Methode erfasst wurde. Allerdings wurde in den Böden 'Gieboldehausen' und 'Sattenhausen' wie beim TSP nicht die gesamte gedüngte P-Menge wieder gefunden; dies deutet darauf hin, dass zumindest Teile der Dünger bereits an der P-Dynamik im Boden teilgenommen hatten.

Auch das Sinter-P und die Kupolofenschlacke zeigten CAL-P Gehalte wie das TSP (Abb. 13, C, F, I). Nur die beiden Aschen erhöhten die CAL-P Gehalte ausschließlich in Düshorn in einem geringen Ausmaß und waren auf den beiden anderen Böden nicht CAL-extrahierbar, d.h. sie nahmen nicht an der P-Bodendynamik teil. Insgesamt spiegelten die CAL-P Werte im Gefäßversuch nicht die P-Aufnahme oder die Erträge wieder und scheint damit ungeeignet die Pflanzenverfügbarkeit zu charakterisieren. Allerdings wurde die Methode auch nur für Feldbedingungen entwickelt.

3.2.3 Zusammenfassung Gefäßversuche

- Im Gegensatz zu den Feldversuchen ergaben sich im Gefäßversuch klare Unterschiede in der Verfügbarkeit der getesteten Dünger. Dies liegt am deutlich geringeren Bodenvolumen, das einer Pflanze zur Verfügung steht und der damit erhöhten Anforderung an den Boden, die Pflanze zu ernähren.
- Die Magnesium-Ammonium-Phosphate verhielten sich wie Triplesuperphosphat. Weder die Erträge und P-Aufnahmen noch die Bodendaten (Bodenlösungskonzentration, CAL-P) unterschieden sich. Nur ein hoher Eisengehalt im Dünger (MAP-Gf) reduzierte die P-Verfügbarkeit.
- Das gefällte Calciumphosphat (ProPhos) wurde nur auf dem sehr sauren Böden (Düshorn, pH 4,4) verfügbar.
- Die Löslichkeit und Verfügbarkeit der thermisch gewonnenen Dünger blieb hinter den Magnesium-Ammonium-Phosphaten zurück. Die beste Verfügbarkeit zeigte das Sinter-P, das ähnlich dem früheren Rhenania-Phosphat gewonnen wird. Die Kupolofenschlacke wirkte ausschließlich auf dem neut-

ralen Boden. Die Tiermehlasche und Klärschlammasche wurden nicht pflanzenverfügbar.

- **Grob lässt sich eine Reihung der Verfügbarkeit wie folgt angeben:
TSP = MAP > Sinter-P > (Kupol = Ca-P, je nach pH) > Aschen = Roh-P**
- Im Gefäßversuch gab es einen engen Zusammenhang zwischen der Pflanzenverfügbarkeit und der P-Bodenlösungskonzentration, die sich durch die Düngung einstellte. Die CAL-P Gehalte spiegelten die Verfügbarkeit nicht wieder, die Methode wurde aber auch nicht für Gefäßbedingungen entwickelt.
- Dünger, die im ersten Versuchsjahr eine geringe Verfügbarkeit hatten, konnten auch im zweiten Jahr nicht von den Pflanzen genutzt werden, d.h. eine verzögerte Wirkung von 'langsam fließenden Düngern' konnte nicht beobachtet werden.

3.3 Phosphatdynamik im Boden

3.3.1 Veränderungen der P-Fraktionen durch Düngung

Die Feldversuche und viel mehr noch die Gefäßversuche haben gezeigt, dass die Dünger hinsichtlich ihrer Pflanzenverfügbarkeit und ihres Einflusses auf die P-Konzentration in der Bodenlösung sehr unterschiedlich reagierten. Um die Ursachen hierfür näher zu beleuchten, wurde der Einfluss der Dünger auf die P-Dynamik im Boden, d.h. die Entwicklung unterschiedlicher P Fraktionen im Boden untersucht. Hierbei wurden exemplarisch nur der stark saure (Düshorn, pH 4,4) und nahezu neutrale Boden (Gieboldehausen, pH 6,8) betrachtet. Zunächst wurde Boden aus unbepflanzten Gefäßen ca. 2 Jahre nach Einarbeitung der Düngemittel untersucht. Die Böden wurden über den gesamten Zeitraum bei ca. 75% Wasserhaltefähigkeit gehalten, damit eine ungestörte Umsetzung der Dünger stattfinden konnte. In Abb. 14 und 15 sind nur die Veränderung durch die Düngung im Vergleich zur ungedüngten Kontrolle P-0 dargestellt. Die absoluten Werte der einzelnen Fraktionen können aus den später behandelten Abb. 17 und 18 entnommen werden.

Die Düngung mit Triplesuperphosphat erhöhte in beiden Böden die Austausch-, NaHCO_3 - und NaOH -Fraktion und damit das leicht verfügbare und das mit Fe und Al assoziierte Phosphat. Die Summe der Erhöhung war in beiden Böden ca. 60 mg P/kg Boden, es konnte also das gesamte gedüngte P wieder gefunden werden. Der jeweils größte Anteil (ca. 50 mg/kg) war dabei in den beiden leichter verfügbaren Fraktionen (Resin = austauschbares P, NaHCO_3 -P) zu finden. Im sauren Boden fanden keine weiteren Veränderungen in den anderen Fraktionen statt. Im neutralen

Boden Gieboldehausen blieb zwar die Summe der schwer löslichen Ca-Phosphate auch nahezu unverändert (Abb. 15), es kam aber zu einer Verschiebung von der HCl-conc.-Fraktion in die HCl-1M-Fraktion, also von der sehr schwer in die schwer lösliche Fraktion. Die Ursache hierfür ist unklar. Ähnliche Ergebnisse erzielte Myint (2005), der ebenfalls nach Düngung von TSP auf unterschiedlichen Böden einen Anstieg der Fe- und Al-gebundenen Phosphate fand.

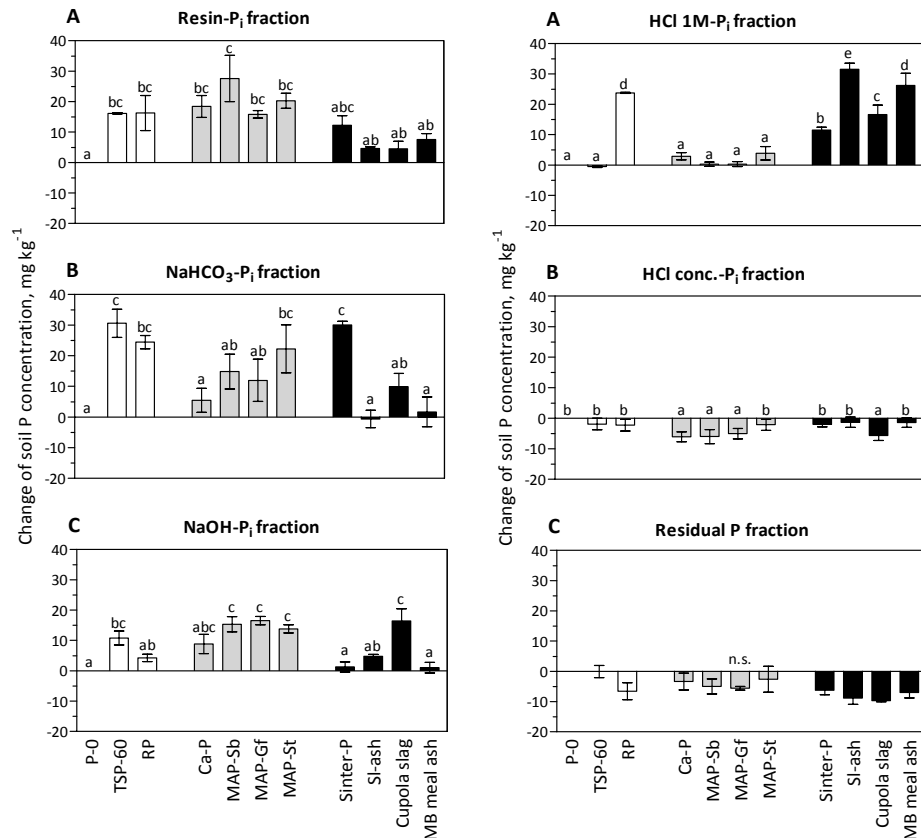


Abb. 14 Veränderungen in den einzelnen P-Fractionen des Bodens Düshorn ($\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ 4,4) durch eine ca. 2 Jahre zurückliegende Düngung mit unterschiedlichen P-Düngern (unbepflanzter Boden). Unterschiedliche Buchstaben bezeichnen signifikante Unterschiede innerhalb der jeweiligen Fraktion bei $p < 0.05$ (Newman-Keuls test). Offene Säulen = Kontrollen, graue Säulen = naßchemisch gewonnene Dünger, schwarze Säulen = thermisch gewonnene Dünger.

Den gleichen Effekt auf die einzelnen Fraktionen wie das TSP zeigten die unterschiedlichen Magnesium-Ammonium-Phosphate. Auch hier waren, unabhängig vom Boden, maßgeblich die Austausch-, NaHCO_3 - und NaOH -Fraktionen durch die Düngung erhöht. Dies bedeutet, dass sich das MAP im Boden wie ein wasserlöslicher Dünger verhält, obwohl im Rahmen der Düngemittelcharakterisierung nur eine Wasserlöslichkeit von ca. 1-2% ermittelt worden war. Auch die bisher gezeigten Ertrags-, Aufnahme- und Bodendaten zeigten keine Unterschiede zum TSP und

deuteten ebenfalls auf eine hohe Löslichkeit hin. Dieser scheinbare Widerspruch liegt vermutlich darin begründet, dass sich bei der Wasserextraktion im Rahmen der Düngemittelbeschreibung ein Lösungsgleichgewicht in der Schüttellösung einstellt, das vom Löslichkeitsprodukt des MAP bestimmt wird. Im Boden liegen aber Fließgleichgewichte vor, da gelöstes P an die feste Bodenphase gebunden oder von Pflanzen aufgenommen wird. Bei einer wiederholten Wasserextraktion derselben MAP-Düngeproben stellte sich immer wieder eine feste Konzentration von ca. 20 mg P/L für MAP-Sb und MAP-St ein, bei MAP-Gf war sie etwas niedriger (Abb. 16). Eine Bodenlösungskonzentration in dieser Größenordnung würde für die Pflanze völlig ausreichen, in Nährlösungsversuchen genügten bereits Konzentrationen unter 100 $\mu\text{g P/L}$. Nach insgesamt 7 Extraktionen wurden ca. 25% des gesamten P aus den MAPs gelöst. Eine Fortführung hätte u.U. zu einer vollständigen Lösung des MAP geführt, dies ist aber nicht weiter geprüft worden.

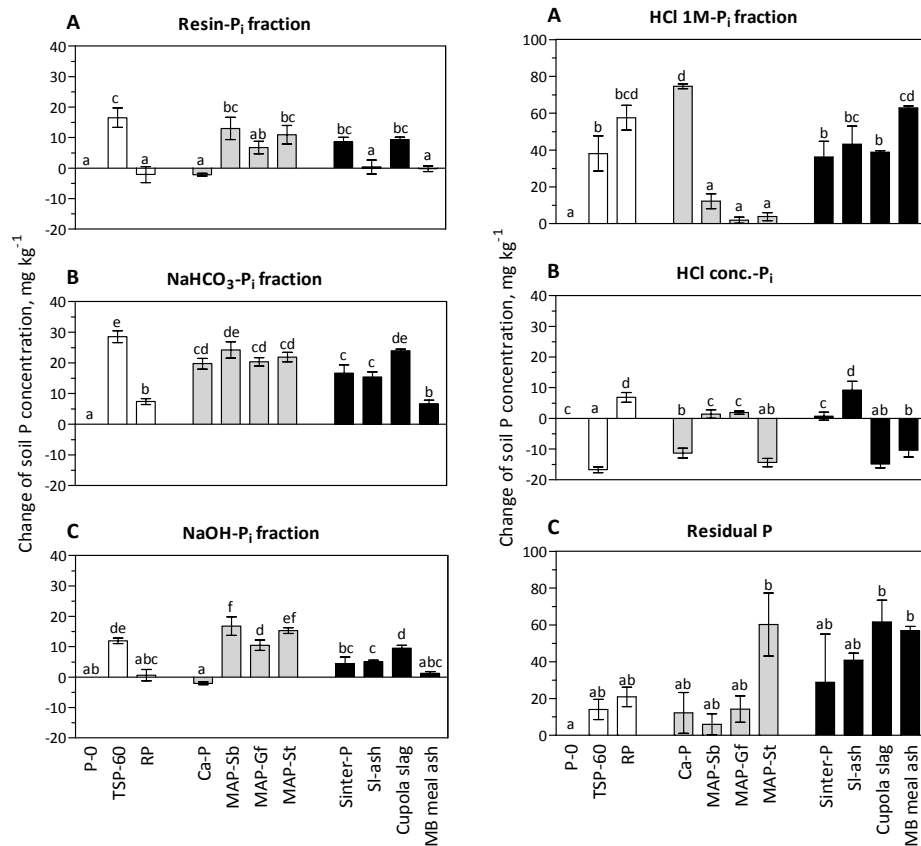


Abb. 15 Veränderungen in den einzelnen P-Fractionen des Bodens Gieboldehausen ($\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ 6,8) durch eine ca. 2 Jahre zurückliegende Düngung mit unterschiedlichen P-Düngern (unbepflanzter Boden). Unterschiedliche Buchstaben bezeichnen signifikante Unterschiede innerhalb der jeweiligen Fraktion bei $p < 0.05$ (Newman-Keuls test). Offene Säulen = Kontrollen, graue Säulen = naßchemisch gewonnene Dünger, schwarze Säulen = thermisch gewonnene Dünger.

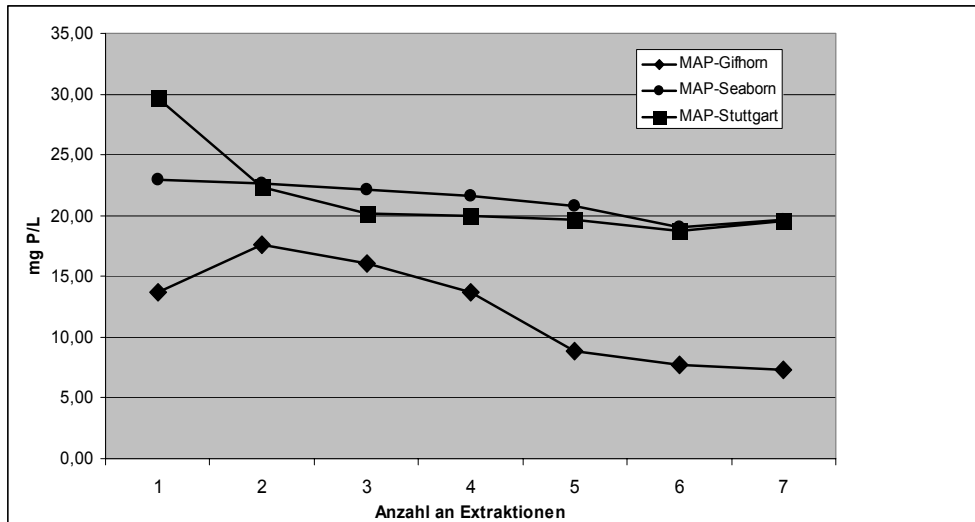


Abb. 16 Gleichgewichtskonzentration bei wiederholter Extraktion mit destilliertem Wasser bei MAPs unterschiedlicher Herkunft.

Das Ca-P reagierte in den beiden Böden sehr unterschiedlich. Im sauren Boden waren die Resin-, NaHCO_3 - und NaOH -Fraktionen erhöht, während sich in der HCl -Fraktion kein Unterschied zur ungedüngten Kontrolle ergab. Dies bedeutet, dass das Ca-P in diesem Boden in Lösung gegangen war und sich ähnlich wie das TSP verhielt. Im neutralen Boden hingegen, war nahezu das gesamte Ca-P in der HCl -Fraktion, also in der schwerer löslichen Calciumphosphatfraktion, und nur ein geringer Teil in der Bicarbonatfraktion. Olsen et al. (1954) hatten gezeigt, dass Bicarbonat auch Calciumphosphate lösen können. Dies deutet darauf hin, dass das Ca-P im neutralen Boden nicht in Lösung gegangen war und nicht an der P-Dynamik teilnahm. Damit wird auch in der Fraktionierung deutlich, dass das getestete Ca-P anders reagierte als das Rohphosphat, das in beiden Böden noch zu großen Teilen in der HCl -Fraktion vorlag, also vermutlich noch unverändert als Apatit.

Auch die thermisch gewonnenen Dünger sind maßgeblich in der HCl -Fraktion und zu einem geringen Teil in der Bicarbonatfraktion zu finden. Dies deutet ebenfalls darauf hin, dass diese Substanzen kaum in Lösung gegangen waren. Ausnahmen stellen nur das Sinter-P dar, das in beiden Böden auch in der Austauschfraktion zu finden war und im sauren Boden zu einem großen Teil in Bicarbonatfraktion. Die Kupolofenschlacke ist zudem auch in der NaOH -Fraktion zu finden. Dies bestätigt die oben geäußerte Vermutung, dass ein Teil des Phosphates in der Kupolofenschlacke als Aluminiumphosphat vorlag, das mit NaOH in Lösung gebracht werden kann.

3.3.2 Veränderungen der P-Fractionen durch Aufnahme

In Abb. 17 und 18 werden die Fraktionierungsergebnisse bepflanztter Gefäße mit unbepflanzten verglichen. Dies zeigt, welche Fraktionen hauptsächlich von der Pflanze beeinflusst werden. Die Daten der unbepflanzten P-0 Kontrolle gibt dabei die Fraktionenverteilung der Ausgangsböden an. Die größte Fraktion im sauren Boden Düshorn ist mit ca. 40% des gesamten P das bicarbonatlösliche Phosphat, gefolgt vom Resin-P, NaOH-P und Residual-P zu etwa gleichen Anteilen. Die Pflanzen nahmen das Phosphat aber nur aus der austauschbaren und bicarbonatlöslichen Fraktion auf, hier waren die Abnahmen in den P-Gehalten am größten.

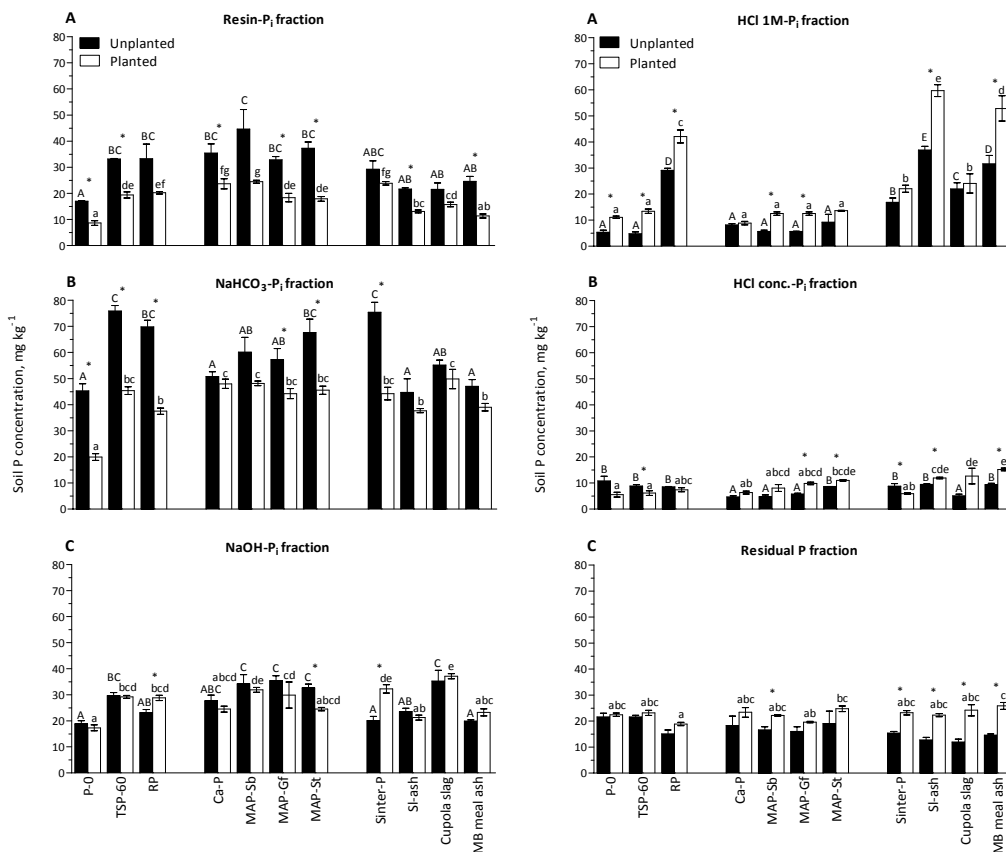


Abb. 17 Vergleich der P-Fractionen zwischen bepflanztten und unbepflanztten Gefäßen des Bodens Düshorn (pH_{CaCl₂} 4,4). Die Düngung fand ca. 2 Jahre vor der fraktionierten P-Extraktion statt. Unterschiedliche Großbuchstaben kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Fraktion im unbepflanztten Boden bei p>0,05 (Newman-Keuls test), Kleinbuchstaben entsprechend im bepflanztten Boden. * kennzeichnet Unterschiede zwischen bepflanzt und unbepflanzt für den jeweiligen Dünger innerhalb einer P-Fraktion bei p<0.05.

Auch in den gedüngten Varianten ergab sich für die austauschbare Fraktion in nahezu alle Fällen eine Abnahme des Phosphates durch den Pflanzeneinfluss (Abb. 17). In der NaHCO₃-Fraktion waren die Ergebnisse differenzierter. Es kam zwar auch

hier generell zu einer Abnahme, signifikant war dies allerdings nur für die Dünger, die diese Fraktion im unbepflanzten Boden signifikant erhöht hatten. Dies könnte darauf hindeuten, dass die Pflanzen sich nicht direkt aus dieser Fraktion bedient haben, sondern dass die Pflanzen das gelöste Phosphat teilweise bereits aufgenommen hatten, bevor es in diese Fraktion gebunden werden konnte. Dennoch fällt auf, dass diese Fraktion auch in den bepflanzten Gefäßen mit Düngung generell höher war als in der ungedüngten Kontrolle. Dies bedeutet, dass die Pflanzen diese Fraktion nicht vollständig nutzen konnten, obwohl sie unter leichtem P-Mangel litten, wie der Ertrag und die P-Aufnahme gezeigt hatten.

Die NaOH-Fraktion des Bodens Düshorns war den Pflanzen weder in der ungedüngten Kontrolle noch in den gedüngten Versuchsgliedern zugänglich, obwohl einige Dünger diese Fraktion signifikant erhöht hatten. Das Calciumphosphat (HCl-Fraktion) erhöhte sich sogar durch die Bepflanzung. Der Grund hierfür ist nicht ganz klar. Es könnte sein, dass durch den Wasserstrom zur Wurzel –angetrieben durch die Wasseraufnahme- auch Ca zur Wurzel transportiert wurde und sich dadurch um die Wurzel herum aufkonzentrierte bis Ca-Phosphate ausfielen. Im Prinzip spricht gegen diese These zwar der niedrige pH-Wert des Bodens, aber nitraternährte Pflanzen sind in der Lage, den pH-Wert der Rhizosphäre anzuheben. Die Veränderungen in den anderen Fraktionen waren, obwohl teilweise signifikant, in geringer Größenordnung, so dass sie für die Pflanzenaufnahme keine Rolle spielten.

Der neutrale Boden Gieboldehausen hatte einen deutlich höheren Gesamt-P-Gehalt als Düshorn, wobei die größten Fraktionen die nicht- bis schwerlöslichen Residual-, HCl-1M- und HCl-conc.-Fraktionen waren (Abb. 18). Beim Fe und Al assoziierten Phosphat überwog ebenfalls das schwerer lösliche NaOH-extrahierbare P. Das austauschbare Phosphat war zwar im Boden Gieboldehausen die kleinste Fraktion, entsprach aber in ihrer absoluten Größe dem austauschbaren P im Boden Düshorn.

Im ungedüngten Boden Gieboldehausen waren bis auf die Residual-Fraktion alle Fraktionen durch die P-Aufnahme der Pflanzen vermindert, wobei die größten Veränderungen in der HCl-1M- und der Austauscherfraktion stattfanden. Die Pflanzen waren unter starken Mangelbedingungen in der Lage, die eher schwer verfügbaren Calciumphosphate teilweise zu nutzen. Dies kann durch eine Ansäuerung der Rhizosphäre geschehen. Der gegenüber den gedüngten Varianten aber deutlich verminderte Ertrag und die geringe P-Aufnahme zeigen, dass diese Fähigkeit offen-

sichtlich begrenzt war und nur ein sehr geringer Anteil der Fraktionen durch die Pflanzen mobilisiert werden konnte.

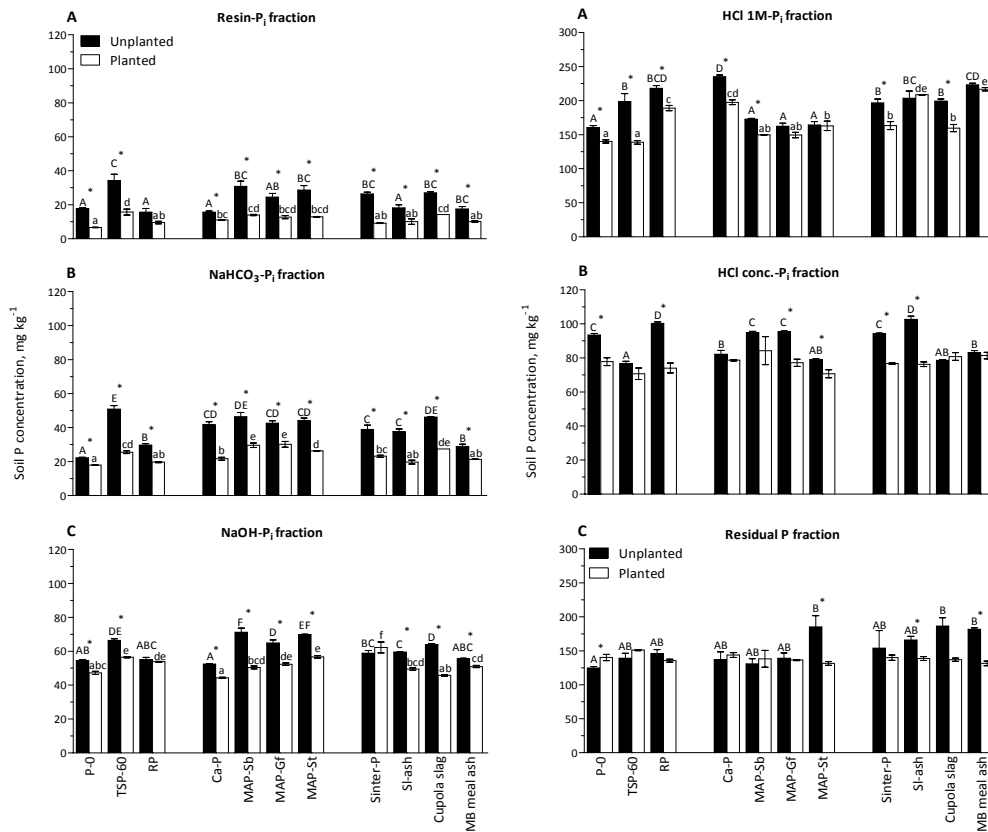


Abb. 18 Vergleich der P-Fractionen zwischen bepflanzt und unbepflanzten Gefäßen des Bodens Gieboldehausen (pH_{CaCl₂} 6,8). Die Düngung fand ca. 2 Jahre vor der fraktionierten P-Extraktion statt. Unterschiedliche Großbuchstaben kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Fraktion im unbepflanzten Boden bei p>0,05 (Newman-Keuls test), Kleinbuchstaben entsprechend im bepflanzt Boden. * kennzeichnet Unterschiede zwischen bepflanzt und unbepflanzt für den jeweiligen Dünger innerhalb einer P-Fraktion bei p<0.05.

In allen Düngungsvarianten verminderten die Pflanzen die Austausch- und Bicarbonatfraktion gegenüber den unbepflanzten Gefäßen. Nach zwei Wachstumsperioden bestanden in diesen beiden Fraktionen kaum noch Unterschiede zu der P-0 Kontrolle. Dies bedeutet, dass das gesamte Phosphat, das im unbepflanzten Boden aus dem Dünger in diesen Fraktionen verblieb, von den Pflanzen genutzt werden konnte. Hierbei kann wieder nicht eindeutig gesagt werden, ob das Dünger-P zunächst in diesen Fraktionen gebunden wurde und dann von den Pflanzen genutzt werden konnte, oder ob das entsprechende Phosphat direkt nach seiner Lösung von den Pflanzen aufgenommen wurde und gar nicht in den bodeneigenen Phosphatpool übergegangen war.

Im Gegensatz zum Boden Düshorn konnten die Pflanzen die NaOH-Fraktion im neutralen Boden nutzen, auch wenn die Veränderungen relativ gering waren. Den größten pflanzlichen Einfluss gab es wieder bei den leicht löslichen Düngern TSP and MAP, so dass auch hier nicht klar ist, ob es überhaupt zu einem ‚Auffüllen‘ dieser Fraktion gekommen war. Aber auch die Kupolofenschlacke, die vermutlich einen Anteil NaOH-löslichen Phosphates enthält, wurde von den Pflanzen genutzt. Die Veränderungen in dieser Fraktion bei den anderen Düngern waren zwar teilweise signifikant, aber von nur geringer Größenordnung.

Die Nutzung des Calciumphosphates (HCl-1M- und HCl-conc.-Fraktion) war nicht einheitlich über die Dünger. Eine deutliche Senkung der Gehalte durch die Pflanze gab es nur für TSP, Rohphosphat, Ca-P, Sinter-P und Kupolofenschlacke. Dies sind teilweise Dünger, bei denen die Veränderungen in den anderen Fraktionen eher gering waren (Rohphosphat, Ca-P und teilweise Sinter-P). Es scheint wie schon bei der ungedüngten Kontrolle, dass die Pflanzen diese P-Fraktion nur nutzen, wenn andere Quellen nicht im ausreichenden Maße zur Verfügung stehen. Überraschend ist, dass beide Aschen nicht genutzt werden konnten, obwohl sie maßgeblich diese Fraktion auffüllten.

Beziehungen zwischen den P-Fraktionen und den P-Aufnahmewerten

Die Verfügbarkeit der einzelnen P-Fraktionen für die Pflanze wird deutlicher, wenn die gesamte P-Aufnahme aus den Gefäßen (Summe aus beiden Versuchsjahren) mit den P-Gehalten in den einzelnen Fraktionen, wie sie sich durch die Düngung mit den einzelnen Substanzen im unbepflanzten Boden nach zwei Jahren eingestellt haben, korreliert wird (Abb. 19-22). Die Regressionen in Abb. 19-22 wurden ohne Einbeziehung der hochgedüngten Variante (TSP-200) errechnet, da diese zu einer u.U. fälschlichen Erhöhung des Bestimmtheitsmaßes führen würden. Es zeigte sich, dass der Gehalt an leicht verfügbarem P (Summe aus Austausch- und NaHCO_3 -P) in beiden Böden ungefähr gleich hoch war und eine gute und für beide Böden auch ähnliche Beziehung zur Gesamtaufnahme aufwies (Abb. 19). Der Gehalt an Fe-/Al-assoziierten Phosphat (NaOH) war auf dem Lehmboden (Gieboldhausen) höher und ebenfalls mit der Aufnahme korreliert (Abb. 20), während sich auf dem Sandboden (Düshorn) keine Beziehung ergab. Alle anderen P-Fraktionen waren zwar ebenfalls höher auf dem Lehmboden (Abb. 21, 22), aber es ergaben sich keine Zusammenhänge zur Aufnahme, unabhängig ob dies innerhalb eines Bodens oder für beide Böden gemeinsam betrachtet wurde.

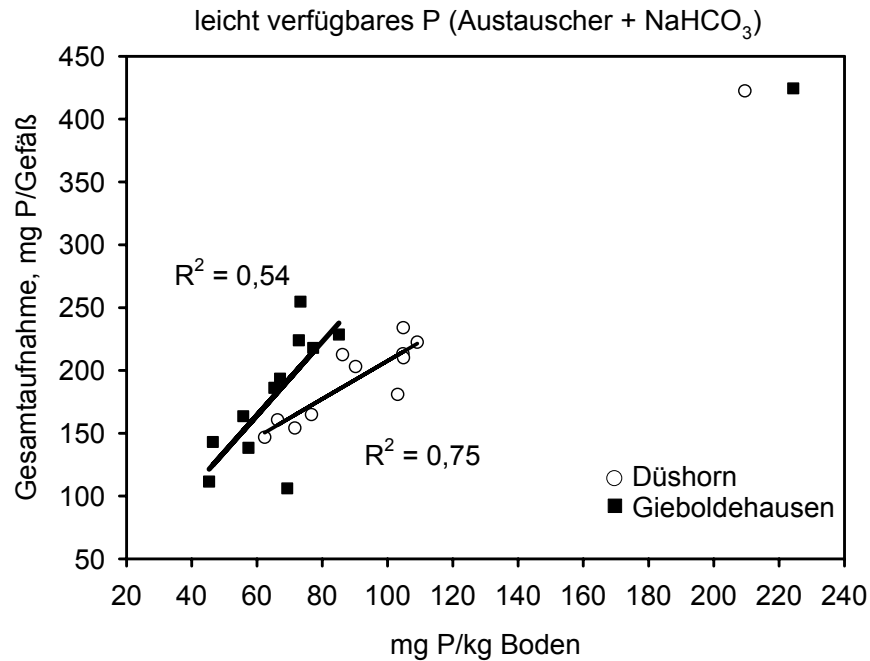


Abb. 19 Korrelationen zwischen den P-Gehalten der leicht verfügbaren (Austauscher + NaHCO_3) Fraktionen in den unbepflanzten Kontrollen 2 Jahre nach der Düngung und der Gesamt-P-Aufnahme über beide Versuchsjahre im Gefäßversuch. Die hochgedüngte Variante (TSP-200) wurde bei der Berechnung nicht berücksichtigt.

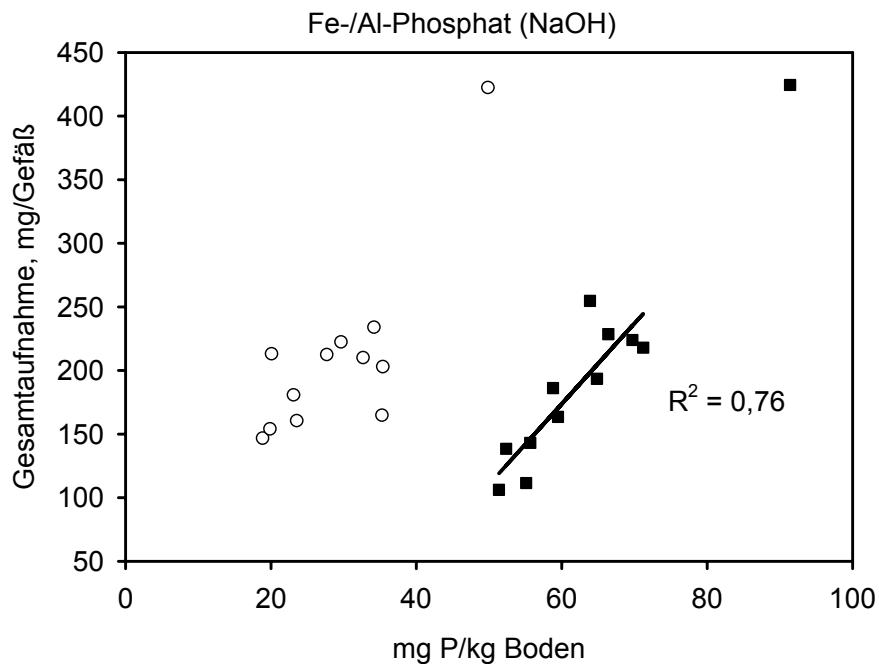


Abb. 20 Korrelationen zwischen den P-Gehalten der Fe-/Al-assozierten (NaOH) Fraktionen in den unbepflanzten Kontrollen 2 Jahre nach der Düngung und der Gesamt-P-Aufnahme über beide Versuchsjahre im Gefäßversuch. Die hochgedüngte Variante (TSP-200) wurde bei der Berechnung nicht berücksichtigt.

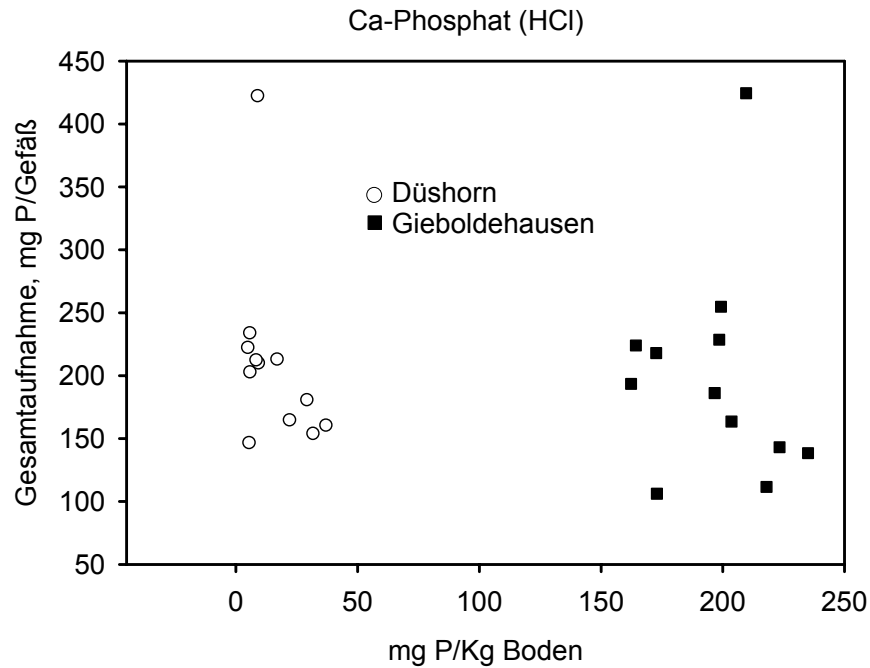


Abb. 21 Korrelationen zwischen den P-Gehalten der Ca-Phosphat-Fractionen (HCl-1M) in den unbepflanzten Kontrollen 2 Jahre nach der Düngung und der Gesamt-P-Aufnahme über beide Versuchsjahre im Gefäßversuch. Die hochgedüngte Variante (TSP-200) wurde bei der Berechnung nicht berücksichtigt.

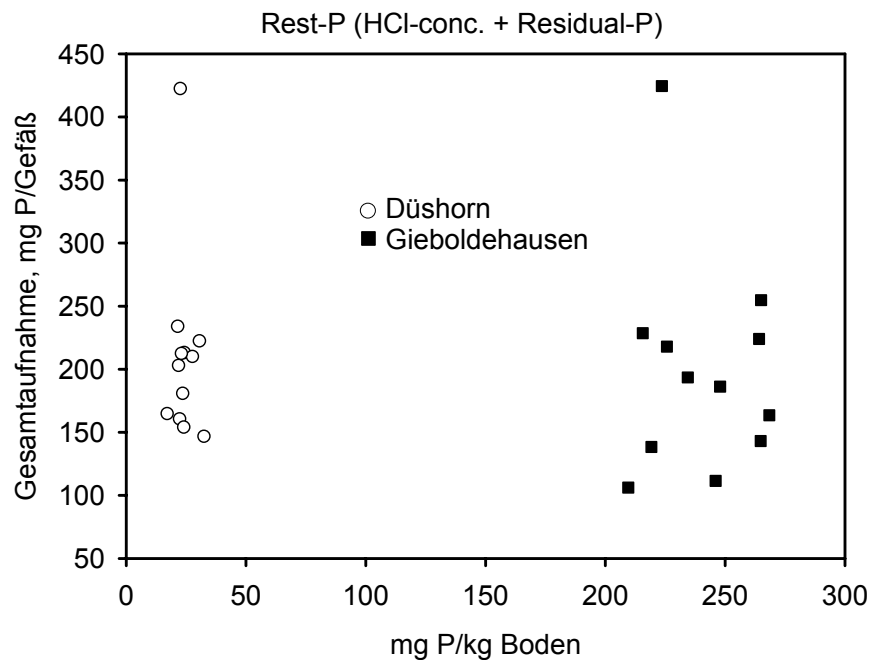


Abb. 22 Korrelationen zwischen den P-Gehalten der Rest-P-Fraktion (HCl-conc. + residual) in den unbepflanzten Kontrollen 2 Jahre nach der Düngung und der Gesamt-P-Aufnahme über beide Versuchsjahre im Gefäßversuch. Die hochgedüngte Variante (TSP-200) wurde bei der Berechnung nicht berücksichtigt.

3.3.3 Diskussion

Die Ergebnisse zeigen, dass ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Pflanzenverfügbarkeit und der Austauscher- und NaHCO_3 -extrahierbaren P-Fraktion besteht. Ähnliche Ergebnisse fanden Mallarino und Atia (2005) und Tiessen und Moir (1993). Auch Myint (2005) konnte bei einem direkten Vergleich von Rhizosphärenboden und ungestörten Boden zeigen, dass Pflanzen ausschließlich diese Fraktionen direkt nutzen. Austauscher-P und zu einem großen Teil auch das Bicarbonat-P stehen in einem direkten und relativ schnellen Austauschverhältnis mit der Bodenlösung (Frossard et al., 2000), d.h. eine Verringerung der Bodenlösungskonzentration z.B. durch pflanzliche Aufnahme führt zu einer Freisetzung von P aus diesen Fraktionen in die Bodenlösung. Auf der anderen Seite führt eine Erhöhung der Bodenlösungskonzentration durch lösliche Dünger, wie z.B. TSP oder MAP, zunächst zu einem Anstieg dieser beiden Fraktionen.

Sowohl die NaHCO_3 - als auch die NaOH-Fraktion bestehen maßgeblich aus Fe- und Al-gebundenem Phosphat, wobei eine exakte Trennung beide Fraktionen hinsichtlich der Bindungsart nicht möglich ist. Guo et al. (2000) sprechen deswegen von einem Kontinuum, wobei die NaOH-Fraktion eine größere Bindungsstärke aufweist. Laut Schmidt et al. (1996) gilt die NaOH-Fraktion als mäßig pflanzenverfügbar, was die hier gezeigten Ergebnisse bestätigt. Es deutet sich auch an, dass die Verfügbarkeit deutlich vom Boden abhängt. Auf dem sauren Sandboden gab es keine Beziehung zur Aufnahme (Abb. 20) und die Pflanzen konnten die Gehalte dieser Fraktion auch nicht gegenüber der unbepflanzten Kontrolle absenken (Abb. 17). Im neutralen Lehmboden hingegen nutzten die Pflanzen das NaOH-P (Abb. 18) und es ergab sich eine Beziehung zur Aufnahme (Abb. 20). Die Unterschiede zwischen den Böden könnten durch den pH-Wert bedingt sein, Fe- und Al-Phosphat wird eher bei höheren pH-Werten verfügbar. Das hatte eine Bedeutung für die Kupolofenschlacke, die vermutlich Al-Phosphate enthält. Sie erhöhte im Lehmboden die NaOH-Fraktion in gleichem Maße wie die löslichen Dünger und die Pflanzen waren in der Lage, dieses Phosphat auch vollständig zu nutzen.

Auch wenn die Pflanzen auf dem Boden Gieboldehausen in der Lage waren, die HCl-1M-Fraktion zu senken, ergab sich kein Zusammenhang zwischen dieser Fraktion und der Aufnahme. Auch auf dem sauren Boden, auf dem eine Nutzung des Calciumphosphates zu erwarten gewesen wäre, ergab sich keine Korrelation zur Aufnahme und sogar ein Anstieg der HCl-1M-Fraktion in den bepflanzten Töpfen. Das gleiche Ergebnis fand auch Myint (2005), die Calciumphosphatkonzentration im

Rhizosphärenboden war gegenüber dem ungestörten Boden durch die pflanzliche Aufnahme nicht verändert. Allerdings konnte Myint (2005) auch zeigen, dass in Dauerversuchen mit einer Laufzeit von 20 Jahren in der langfristig ungedüngten Behandlung eine Verminderung der HCl-1M-Fraktion stattgefunden hatte. Langfristig scheint zumindest unter Mangelsituationen diese Fraktion der Ernährung der Pflanze zu dienen. Die Ergebnisse von Myint (2005) legen dabei die Vermutung nahe, dass die Pflanzen die Fraktion nicht direkt nutzen, dass aber langfristig im Boden die einzelnen Fraktionen im Austausch stehen und es damit zu einer Verschiebung zwischen Calciumphosphaten und Fe-/Al-Phosphaten kommen kann. Die Ergebnisse des Bodens Gieboldehausen zeigen, dass es für einige Dünger auch eine direkte Aufnahme durch die Pflanze gab (Abb.18). Dies betraf meist Dünger, die durch ihren hohen Anteil schwerlöslicher Ca-Phosphate nahezu ausschließlich diese Fraktion erhöhten (Roh-Phosphat, Ca-P). Allerdings zeigten die Erträge und P-Aufnahmen auch, dass die Nutzung dieser Fraktion nicht ausreichte, d.h. die Pflanzen litten Mangel. Die beiden Aschen, die ebenfalls zu einer deutlichen Erhöhung dieser Fraktion führten, konnten von den Pflanzen nicht genutzt werden.

Die HCl-conc.- und Residual-Fraktion gelten als sehr stabile P-Verbindungen, die ebenfalls chemisch nicht eindeutig definiert sind, wobei in der HCl-Fraktion vermutlich stabile Ca-Phosphate und in der Residualfraktion okkludierte Phosphate überwiegen. Aufgrund ihrer sehr geringen Löslichkeit ergab sich kein Bezug dieser Fraktionen zur Aufnahme (Abb. 22).

3.3.4 Zusammenfassung Fraktionierung

- Die Pflanzen nahmen Phosphat aus der Austausch- und NaHCO_3 -Fraktion auf. Auch die NaOH-Fraktion zeigte einen Bezug zur Aufnahme, dies aber nur auf dem neutralen Lehmboden.
- Dünger, die zu einem großen Teil die Austausch- und NaHCO_3 -Fraktion erhöhen (TSP, MAP; Sinter-P und Ca-P auf saurem Boden), sind gut pflanzenverfügbar.
- Kupolofenschlacke erhöht die NaOH-Fraktion und ist damit auf dem neutralen Boden gut verfügbar.
- Schwerlösliches Calciumphosphat (HCl-1M-Fraktion) ist kaum pflanzenverfügbar, es ergab sich keine Korrelation zur Aufnahme. Deswegen können schwerlösliche Ca-Dünger wie Rohphosphat und Aschen nicht von der Pflanze genutzt werden.

4 Abschließende Betrachtung

Aus den Ergebnissen der Feldversuche lässt sich keine klare Aussage über die Verfügbarkeit der einzelnen geprüften Substanzen ableiten. Dies kann nicht dahingehend interpretiert werden, dass alle Substanzen eine ähnliche Wirkung auf das Pflanzenwachstum ausübten. Unter den gegebenen Bedingungen waren die Pflanzen trotz knapper P-Versorgung im Boden in der Lage, ausreichend P aufzunehmen. In ihrer Entwicklungsgeschichte haben viele Pflanzenarten Mechanismen entwickelt, bodeneigene Phosphate auch aus schwer zugänglichen Quellen zu nutzen, da Phosphat auf natürlichen Böden häufig ein Mangelnährstoff darstellte. Diese Fähigkeiten der Pflanzen werden in der Düngeberatung gemäß der CAL-Gehaltsklassifizierung nur unzureichend berücksichtigt. In der Beratungspraxis spielt dies auch nur eine untergeordnete Rolle, da eine P-Düngung bei üblicherweise gut versorgten Böden nicht direkt darauf abzielt, die Pflanzen zu ernähren. Es wird eine Erhaltungsdüngung durchgeführt, d.h. die mit dem Erntegut abgefahrene P-Menge wird dem Boden wieder zugeführt. Für die Qualität der Düngemittel bedeutet dies, dass sie nicht zwangsläufig sofort in Lösung gehen müssen, sondern dass eine verzögerte Wirkung durchaus in die Düngestrategie passen kann. Allerdings muss auch für eine Erhaltungsdüngung das Dünge-Phosphat in Zeiträumen einer Fruchtfolge an der P-Dynamik im Boden teilnehmen und in bodeneigene P-Fractionen überführt werden, auf die die Pflanze zugreifen kann. Die Ergebnisse dieser Untersuchung geben weder im Feld- noch im Gefäßversuch Hinweis darauf, dass es bei den geprüften Substanzen eine verzögerte Wirkung gegeben hat. Nur Dünger, die bereits im ersten Versuchsjahr wirkten, zeigten auch eine Langzeitwirkung. Dieses Ergebnis wird durch Langzeitversuche im Feld bestätigt. Myint (2005) konnte bspw. zeigen, dass Pflanzen auch über 20 Jahre nicht in der Lage waren, auf einem Lehm Boden Rohphosphate zu nutzen. **Insofern sollten auch für eine Erhaltungsdüngung nur Dünger eingesetzt werden, deren Löslichkeit und Pflanzenverfügbarkeit bereits im Jahr ihrer Ausbringung deutlich wird. Stabilere Substanzen widersprechen dem Recyclinggedanken und stellen nur eine Art der langfristigen Deponierung von P im Boden dar.**

Bei Abwägen der Erträge, P-Aufnahmen, CAL-P Gehalte im Boden und der P-Bodenlösungskonzentration lassen sich im Feldversuch allenfalls sehr vage Trends erkennen, die andeuten, dass zumindest Magnesium-Ammonium-Phosphat ähnlich wirkt wie das wasserlösliche Superphosphat. Dies fand seine Bestätigung in den Gefäßversuchen. Auch hier waren nur die MAPs dem TSP vergleichbar. Die etwas schlechteren Ergebnisse des MAP aus Gifhorn weisen aber auch darauf hin, dass

die Qualität der MAPs nicht einheitlich sein muss, da offensichtlich nicht das reine MAP-Salz in den Klärwerken gewonnen wird. Bei Gewinnung der MAPs sollte zumindest auf einen geringen Eisengehalt geachtet werden. Andere Dünger zeigten eine hohe Wechselwirkung mit den Böden. Das Sinter-P wirkte gut auf den sauren Böden, aber geringer auf dem neutralen Lehm. Ca-P wurde nur auf dem sehr sauren Boden Düshorn verfügbar, während die Kupolofenschlacke nur auf dem neutralen Leimboden aus Gieboldehausen von den Pflanzen genutzt werden konnte. Die beiden Aschen SI-ash und MB-meal-ash sowie das Rohphosphat wurde in keinem Fall pflanzenverfügbar.

Als Dünger kann von den Testsubstanzen also nur das MAP empfohlen werden und das auch nicht uneingeschränkt, wie das MAP-Gf gezeigt hat. Der Einsatz von Düngern, die nur auf bestimmten Böden von Nutzen sind, ist problematisch. Zumal sich die Wirkung des Ca-P oder Sinter-P nur auf einem ungewöhnlich sauren Boden (pH 4,4) entfaltet hatte.

Insgesamt zeichnete sich auf Grund

- der P-Aufnahme der Pflanzen
- des Lösungsverhaltens der P-Produkte in den Böden und
- des P-Umsatzes der Produkte in den für die Pflanzen relevanten Boden-P-Fractionen

folgende agronomische Rangfolge für den zu empfehlenden Einsatz der geprüften Recyclingprodukte ab:

Uneingeschränkt empfehlenswert: MAP-Seaborne

MAP-Stuttgart

Weitgehend empfehlenswert: MAP-Gifhorn

Eingeschränkt empfehlenswert: Sinter-P (saure Böden)

Ca-P (saure Böden)

Kupolofenschlacke (neutrale Böden)

Nicht empfehlenswert: SI-ash (schwermetallabgereicherte Asche)

MB-meal-ash (Tiermehlasche)

Die in dieser Untersuchung getesteten Substanzen waren meist vorläufige Produkte, die während der Entwicklung von P-Rückgewinnungstechnologien anfielen. Die Ergebnisse zeigen, dass bei der Optimierung diese Technologien nicht ausschließlich der technologische Prozess im Vordergrund stehen sollte, sondern auch die Qualität des Produktes. Die Einsetzbarkeit des Produktes als Dünger kann über die

Wirtschaftlichkeit der Technologie mitentscheiden. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen auch, dass hier eine Charakterisierung der Produkte über ihre Wasser- und Citratlöslichkeit alleine nicht ausreicht, sondern ihre Wirksamkeit in Pflanzenversuchen überprüft werden muss.

Wenn die jeweilige Recyclingtechnologie einen direkten Einsatz ihres Produktes als Dünger nicht zulässt, sollte über andere Strategien nachgedacht werden. Die Produkte könnten beispielsweise als Grundstoff für Düngemittelhersteller die heute eingesetzten Rohphosphate ersetzen oder zumindest ergänzen. Dies würde eine frühzeitige Beteiligung der Düngemittelproduzenten an der Entwicklung der Recyclingtechnologien bedeuten, damit deren Qualitätsansprüche erfüllt werden können.

5 Zusammenfassung

In Feldversuchen über eine dreijährige Fruchtfolge auf drei unterschiedlichen Böden wurde die Eignung von 4 Produkten aus unterschiedlichen P-Recyclingtechnologien als Düngemittel getestet. Es handelte sich hierbei um zwei Magnesium-Ammonium-Phosphate (MAP), im Drehrohrofen mit Natriumcarbonat und Silizium gesintertes Tiermehl (Sinter-P) und eine schwermetallabgereicherte Klärschlammasche (SI-ash). Als Kontrollen dienten zwei Düngungsstufen mit Triplesuperphosphat (TSP), Rohphosphat (RP) und ungedüngt (P-0). Für den Versuch wurden zwar P-arme Böden mit CAL-P-Gehalten um 20 mg/kg ausgesucht, dennoch waren die Pflanzen selbst in der ungedüngten Kontrolle in der Lage, ausreichend Phosphat aufzunehmen. Ein Düngereffekt der getesteten Produkte und auch des TSP als wasserlösliche Kontrolle konnte deshalb nicht gefunden werden. Auch die Entwicklung der CAL-P-Gehalte im Laufe der drei Jahre zeigte keine Unterschiede zwischen den Substanzen und TSP. Allenfalls die P-Bodenlösungskonzentration kurz nach der Düngung lag für TSP und die MAPs etwas höher als für Sinter-P, SI-ash und der ungedüngten Kontrolle.

Parallel zu den Feldversuchen wurden Gefäßversuche über zwei Jahre mit Mais auf ebenfalls drei Böden durchgeführt. Zu den im Feld getesteten Substanzen kamen vier weitere: ein weiteres MAP, ein Apatit, das im Abwasserstrom auskristallisiert wurde (Ca-P), eine Kupolofenschlacke nach dem Mephrec-Verfahren (Cupola slag) und eine Tiermehlasche (MB meal ash). Im Gefäß zeigten sich deutliche Unterschiede im Sprossertrag und der P-Aufnahme. Die MAPs waren dem TSP auf allen drei Böden gleichwertig. Das Sinter-P führte zu mittleren Erträgen. Ca-P wirkte nur auf dem sehr sauren Boden (pH 4,4), aber nicht auf dem leicht sauren (pH 5,6) und neutralen Boden (pH 6,8). Cupola slag wirkte nur auf dem neutralen Boden, nicht auf den sauren. Die beiden Aschen SI-ash und MB meal ash zeigten keine Düngewirkung.

Um den Einfluss der Substanzen auf die P-Dynamik im Boden zu untersuchen wurde eine fraktionierte P-Extraktion mit folgenden Extraktionsschritten durchgeführt:

1. Austauschbares P, 2. NaHCO_3 -lösliches P, 3. NaOH -lösliches P, 4. 1M HCl -lösliches P, 5. conc. HCl -lösliches P 6. Gesamtaufschluss mit conc. H_2SO_4 bei 360°C .

Die Fraktionen 1 und 2 gelten als leicht pflanzenverfügbar. Fraktionen 2 und 3 sind Fe- und Al-gebundenes P mit unterschiedlicher Bindungsstärke. Fraktion 4 ist schwerer lösliches Calciumphosphat. Fraktionen 5 und 6 gelten als stabile Phosphate. Die Pflanzen nahmen Phosphat aus der Austauscher- und NaHCO_3 -Fraktion auf. Auch die NaOH -Fraktion zeigte einen Bezug zur Aufnahme, dies aber nur auf dem neut-

ralen Lehmboden. Substanzen, die zu einem großen Teil die Austauscher- und NaHCO_3 -Fraktion erhöhten (TSP, MAP; Sinter-P und Ca-P auf sehr saurem Boden), waren gut pflanzenverfügbar. Die Kupolofenschlacke erhöhte die NaOH-Fraktion und war deswegen auf dem neutralen Boden gut verfügbar. Schwerlösliches Calciumphosphat (HCl-1M-Fraktion) war kaum pflanzenverfügbar, es ergab sich keine Korrelation zwischen dieser Fraktion und der P-Aufnahme. Schwerlösliche Ca-Dünger wie Rohphosphat und die Aschen, die maßgeblich diese Fraktion erhöhten, konnten deswegen nicht von der Pflanze genutzt werden.

6 Literatur

- Adams F (1974) Soil solution. In *The plant root and its environment*. Ed. E W Carson. pp 441-481. University Press of Virginia, Charlottesville.
- Balmer P (2004) Phosphorus recovery - an overview of potentials and possibilities. *Water Sci Technol* 49, 185-190.
- Barber S A (1995) *Soil nutrient bioavailability: A mechanistic approach*. Wiley, New York.
- Berg U and Schaum C (2005) Recovery of phosphorus from sewage sludge and sludge ashes applications in Germany and northern Europe. In *Proceedings of the First National Sludge Symposium, AÇS2005, Turkey*. pp 88-98.
- Bolland M D A, Weatherley A J and Gilkes R J (1989) The long-term residual value of rock phosphate and superphosphate fertilizers for various plant-species under field conditions. *Fert Res* 20, 89-100
- Cordell D, Drangert J O and White S (2009) The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Global Environ Chang* 19, 292-305.
- Frossard E, Condon L M, Oberson A, Sinaj S and Fardeau J C (2000) Processes governing phosphorus availability in temperate soils. *J Environ Qual* 29, 15-23
- Guo F, Yost R S, Hue N V, Evensen C I and Silva J A (2000) Changes in phosphorus fractions in soils under intensive plant growth. *Soil Sci Soc Am J* 64, 1681-1689
- Havlin J L, Beaton J D, Tisdale S L and Nelson W L (2005) *Soil fertility and fertilizers: an introduction to nutrient management*. Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey
- Kirchman H, Nyamangar J and Cohen Y (2005) Recycling municipal wastes in the future: from organic to inorganic forms? *Soil Use and Management* 21, 152-159.
- Linsinger T P J, Kandler W, Krska R and Grasserbauer H (1998) The influence of different evaluation techniques on the results of interlaboratory comparisons. *Accredit Qual Assur* 3, 322-327.
- Mallarino A P and Atia A M (2005) Correlation of a resin membrane soil phosphorus test with corn yield and routine soil tests. *Soil Sci Soc Am J* 69, 266-272
- Marschner H (1995) *Mineral nutrition of higher plants*. Academic Press, Amsterdam.

- Murphy J and Riley J P (1962) A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal Chim Acta* 27, 31-36.
- Myint K (2005) Short- and long-term P dynamics of various P fractions in the field and in the rhizosphere. Ph.D. Thesis, Georg-August-Universität, Göttingen
- Olsen S R, Cole C V, Watanabe F S and Dean L A (1954) Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. *USDA circ.* 939, 1-19
- Römer W and Samie I (2002) Phosphordüngewirkung eisenhaltiger Klärschlämme. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 165, 83-91.
- Römer W, Claassen N, Steingrobe B and Hilmer R (2005) P- und K-Düngung - Reaktion von Winterweizen und Wintergerste auf die P- und K-Düngung in einem 20-jährigen Feldversuch. *Getreide-Magazin* 10, 238-242.
- Scheidig K, Schaaf M and Mallon J (2009) Profitable recovery of phosphorus from sewage sludge and meat & bone meal by the Mephrec process - a new means of thermal sludge and ash treatment. In *International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams*. Eds. K Ashley, D Mavinic and F Koch. pp 563-566. IWA Publishing, London.
- Scheffer F and Pajenkamp H (1952) Phosphatbestimmung in Pflanzenaschen nach der Molybdän-Vanadin-Methode. *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde* 56, 2-8.
- Schmidt J P, Buol S W and Kamprath E J (1996) Soil phosphorus dynamics during seventeen years of continuous cultivation: Fractionation analyses. *Soil Sci Soc Am J* 60, 1168-1172
- Schüller H (1969) Die CAL-Methode, eine neue Methode zur Bestimmung des pflanzenverfügbaren Phosphates in Böden. *Z Pflanz Bodenkunde* 123, 48-63.
- Steen I (1998) Phosphorus availability in the 21st century: management of a non-renewable resource. *Phosphorus and Potassium* 217, 25-31.
- Stewart W, Hammond L and Van Kauwenbergh S (2005) Phosphorus as a natural resource. In *Phosphorus: Agriculture and the environment*. Eds. J T Sims and A N Sharpley. pp 3-22. American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin.
- Tiessen H E and Moir J O (1993) Characterization of available P by sequential extraction. In *Soil sampling and methods of analysis*. Ed. M R Carter. pp 75-86. CRC Press, Boca Raton, Florida.