

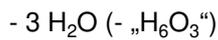
# Phosphat

P-Aufnahme und Funktion von P in der Pflanze

P im Boden: Bindungsformen und P-Verfügbarkeit

P-Düngung und P-Düngerwirkung

P in der Umwelt



=  $P_2O_5$  = „wasserfreie Phosphorsäure“, enthält 43 % P

= gemeinsamer Nenner für P in Düngemitteln

Tierernährung, internationale und wissenschaftl.

Pflanzenernährung: P (Elementform)

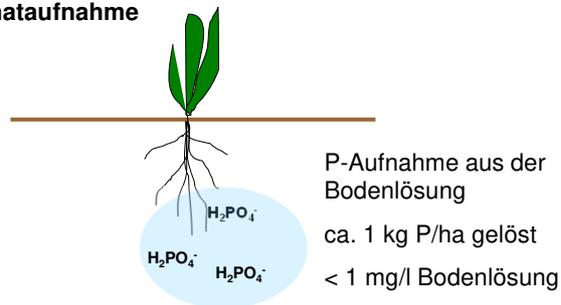
1  
Dr. Friedhelm Fritsch, DLR R-N-H, Bad Kreuznach

1

Nährelemente und ihre chemischen Verbindungen						
Element	N	P	K	Mg	Ca	S
	Stickstoff	Phosphor	Kalium	Magnesium	Calcium	Schwefel
Oxid (sofern bei Düngern angegeben)	-	$P_2O_5$ „Phosphat“	$K_2O$ „Kali“	$MgO$ Mg-Oxid	$CaO$ "Kalk"	$SO_3$
Multiplikation		$P \cdot 2,29 = P_2O_5$	$K \cdot 1,2 = K_2O$	$Mg \cdot 1,66 = MgO$		$S \cdot 2,5 = SO_3$
Säure Basen Salze	$HNO_3$ $NH_4OH$ Nitrate	$H_3PO_4$ Phosphate	$KOH$ Kalisalze	$Mg(OH)_2$ Mg-Salze	$Ca(OH)_2$ Ca-Salze	$H_2SO_4$ Sulfate
von Pflanzen aufgenommen als Ion	$NO_3^-$ $NH_4^+$	$HPO_4^{--}$ $H_2PO_4^-$	$K^+$	$Mg^{++}$	$Ca^{++}$	$SO_4^{--}$
Verbindungen in Düngemitteln (Beispiele)	$NH_4NO_3$ $Ca(NO_3)_2$ $CO(NH_2)_2$ $CaCN_2$ $NH_4H_2PO_4$ $(NH_4)_2HPO_4$ $(NH_4)_2SO_4$	$Ca(H_2PO_4)_2$ $(NH_4)_2HPO_4$ $Ca_5(PO_4)_3OH$	$KCl$ $K_2SO_4$	$MgSO_4$ $MgO$ $Mg(OH)_2$ $MgCO_3$	$CaO$ $Ca(OH)_2$ $CaCO_3$	$CaSO_4$ $MgSO_4$ $K_2SO_4$ $(NH_4)_2SO_4$

2

## Phosphataufnahme



P wird (überwiegend) als  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  aufgenommen.

Phosphat ist in der Pflanze gut beweglich: Unter P-Mangel wird Phosphat in den älteren Blättern mobilisiert und via Phloem in die jüngeren Gewebe transportiert.

P-Konzentration in der **Bodenlösung** sehr gering: meist  $< 1 \text{ mg P/l}$   
Ca, Mg, Nitrat-N:  $> 10 \text{ mg/l}$

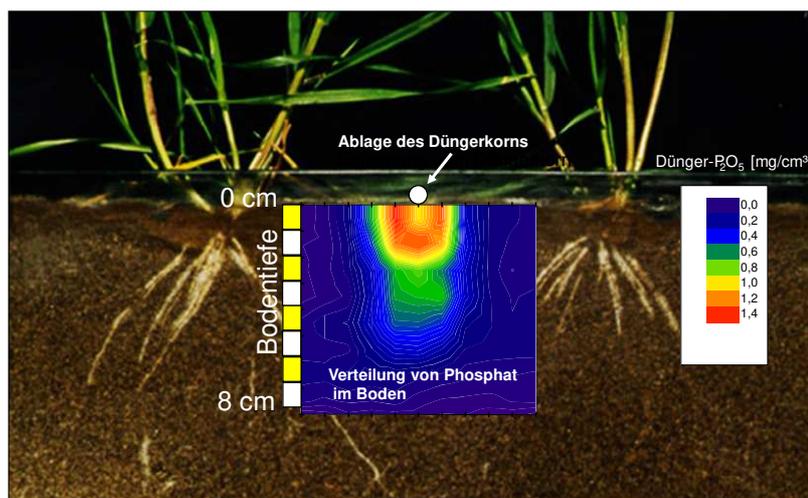
**Anlieferung an die Wurzeloberfläche** überwiegend durch **Diffusion**  
(P-Aufnahme verursacht Konzentrationsunterschied, der die Diffusion beschleunigt)

3

3

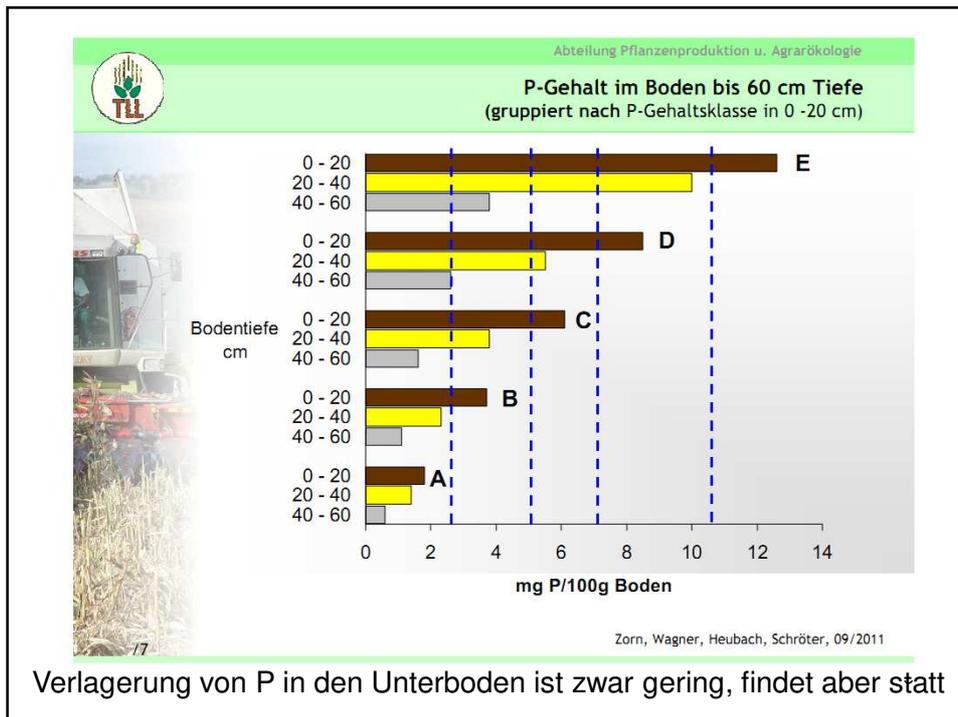
## Verteilung von Phosphat nach der Düngung

Aussage: Phosphat wird im Boden nur über kürzeste Entfernungen verlagert



Quelle: Versuche BASF Aktiengesellschaft 2005

4



5

Abteilung Pflanzenproduktion u. Agrarökologie

**pH-Wert sowie P-, K- und Mg-Gehalt im Boden nach mindestens 6 Jahren pflugloser Grundbodenbearbeitung** (Mittel von 13 Standorten)

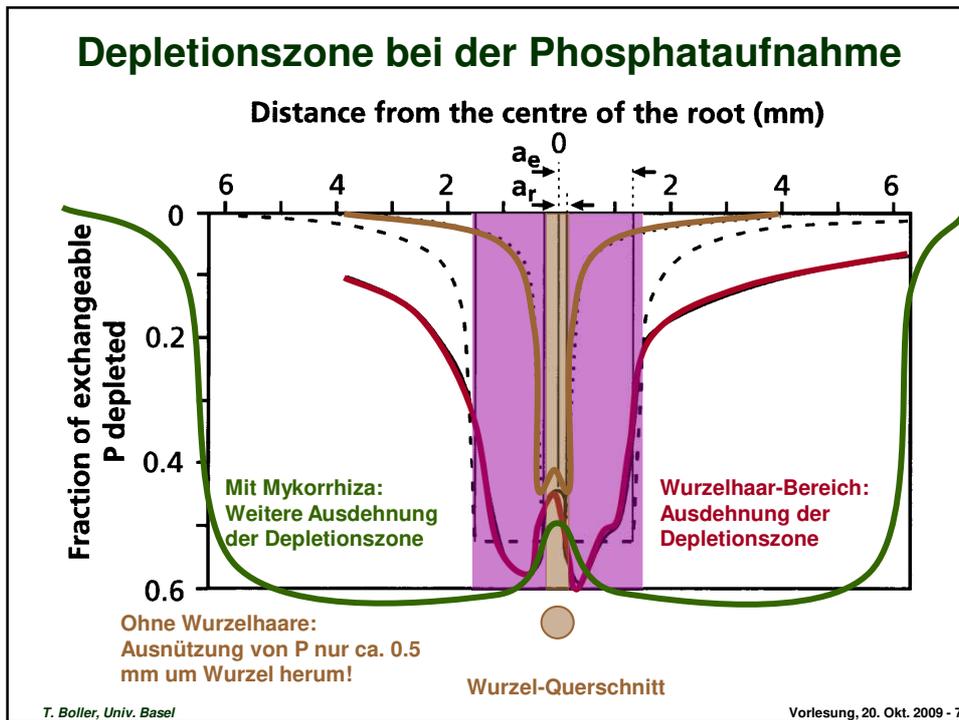
Tiefe cm	pH	P <sub>CAL</sub>	P <sub>H<sub>2</sub>O 1:20</sub>	P <sub>freisetzbar *</sub>	K <sub>CAL</sub>	Mg
		mg/100g		µg P/100g Boden * min	mg/100g	
0 - 10	6,8	6,9 (100)	0,60 (100)	64,8 (100)	26	20,2
10 - 20	7,0	4,3 (62)	0,22 (37)	28,0 (43)	18	19,7
20 - 30	7,0	2,5 (36)	0,12 (20)	10,7 (17)	11	19,3

\*) P-Freisetzungsrates nach Floßmann u. Richter, 1982

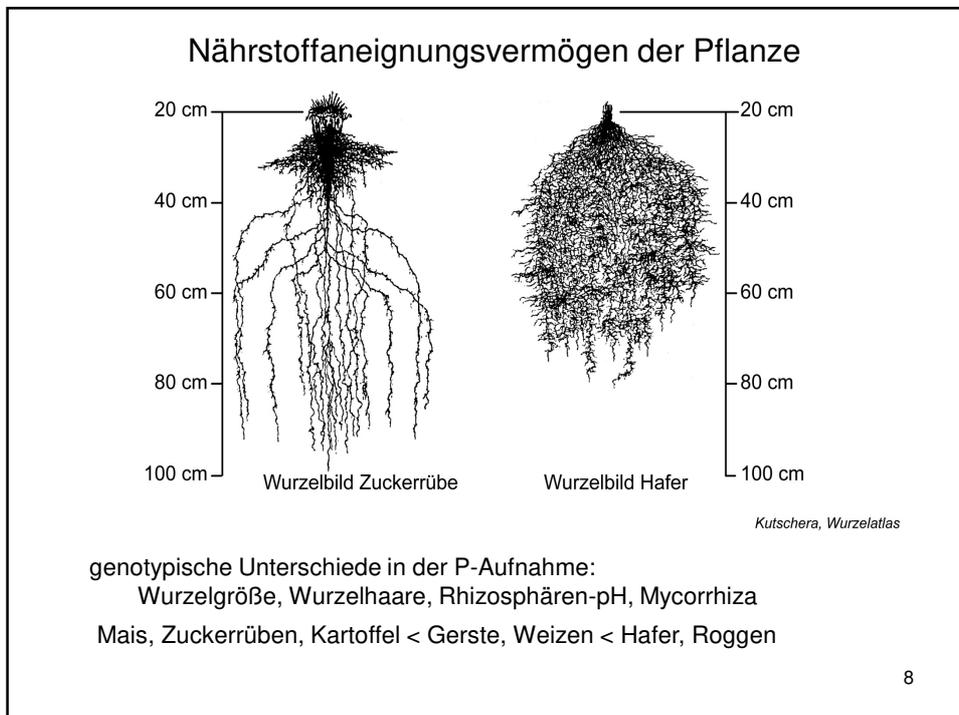
Zorn, Wagner, Heubach, Schröter, 09/2011

**pfluglos: nicht unproblematisch**

6



7



8

## Die Funktionen von P in der Pflanze

Adenosindi- und triphosphat

→ **ADP, ATP** (Energiespeicherung für Kohlenhydrat-, Fett- und Eiweißstoffwechsel, Photosynthese)

Nucleotide und Nucleinsäuren

→ **DNA, RNA** (Zellteilung, Übertragung der Erbinformation, Determinierung der Aminosäuresequenzen bei der Eiweißbildung)

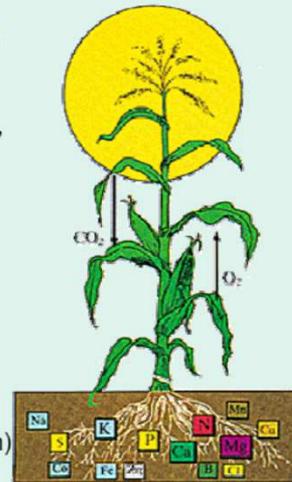
Orthophosphorsäureester

→ **Glykolipide** (Bestandteil der Zellmembranen, Transport- und Austauschfunktion, Aufrechterhaltung der Zellstrukturen)

→ **Amylopektin, Phospholipide** (Frosthärte)

→ **Phytin** (energiearmer Phosphatspeicher in Samen)

Funktionsgruppen von **Enzymen**



S. Schroetter, 2003

9

## Phytat

= Anion der **Phytinsäure** = **Hexa-Phosphorsäureester des Inosits** (ein C6-Zucker),

**Vorkommen:** P-Reserve in Hülsenfrüchten, Getreide (Vollkornprodukte), Ölsamen

**Eigenschaften:**

- Komplexbildner mit anderen Mineralstoffen (z.B.  $K^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Zn^{++}$ ,  $Fe^{++}$ )
- Verzögert den Stärkeabbau im Darm
- Mikrobieller Abbau im Pansen (nicht durch Monogaster → Phytase-Zusatz).

10

10

## Klassische P- Mangel-Symptome

- ungleichmäßiger Aufgang der Keimpflanzen
- Wachstumshemmung, Zwergwuchs
- schwache Bestockung
- stumpfe dunkel- bis blaugrüne Blattfarbe
- **Anthozyan-Anreicherung** → unnatürliche Rot- bzw. Violett färbung
- „Starrtracht“ mit nach unten geneigten Spitzen
- dünne Halme bzw. Stängel, kleine schmale Blätter
- geringer Blütenansatz, kleine und missgebildete Blüten
- kleine Früchte bzw. Ähren mit kümmerkörnern

S. Schroetter, 2003

11

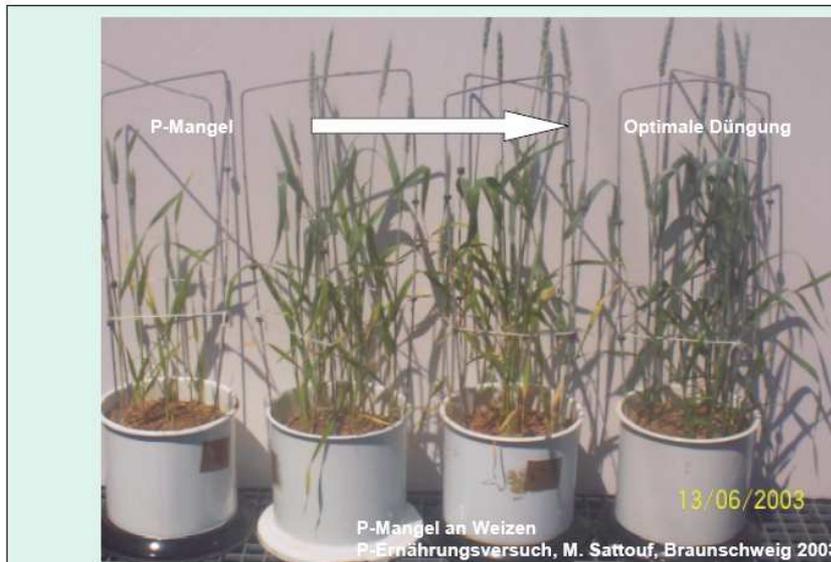


Dauerversuch  
Meckenheim/Rheinland,  
ACI Univ. Bonn

Symptome:  
Starrtracht  
Anthocyanbildung

12

12



S. Schroetter, 2003

13

**Symptome von P-Toxizität** infolge Überdüngung kommen im Freiland nicht vor, weil Phosphationen im Boden gut sorbiert werden.

Bei sehr hoher P-Versorgung ( $> 500 \text{ mg kg}^{-1} \text{ P}_{\text{CAL}}$ ) kann aber Fe- und Zn-Mangel induziert werden.

S. Schroetter, 2003

14

**Phosphor** im Boden: stark variierende Anteile anorganisch und organisch gebunden, in beiden Fällen fast ausschließlich als Orthophosphat ( $\text{PO}_4^{3-}$ )

**Organischer Phosphor** 20 bis 60 % des Gesamt-P im Boden

Anteil abhängig vom

- Gesamt-P-Gehalt
- Humusgehalt
- C:P-Verhältnis

**Anorganischer Phosphor** 40 bis 80 % des Gesamt-P im Boden:

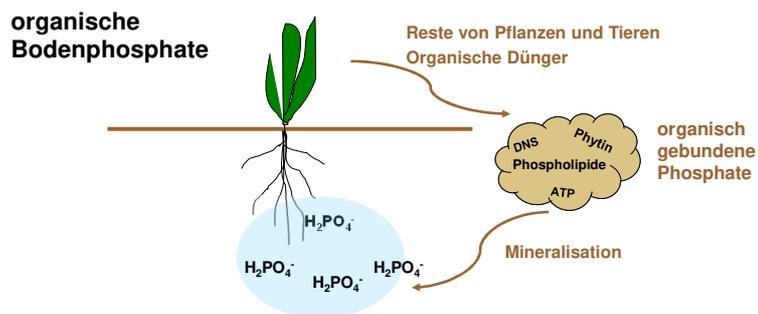
- Ca-Phosphate
- **adsorbierte** und okkludierte Phosphate
- Al- und Fe-Phosphate (Variscit, Strengit, Vivianit) im sauren Bereich

**Gesamtgehalt**

in Mineralböden (Acker-/Grünland) meist 0,06 – 0,1 % P  
= 2.700 – 4.500 kg P/ha in 0 – 30 cm (6.200 – 10.300 kg  $\text{P}_2\text{O}_5$ /ha)

15

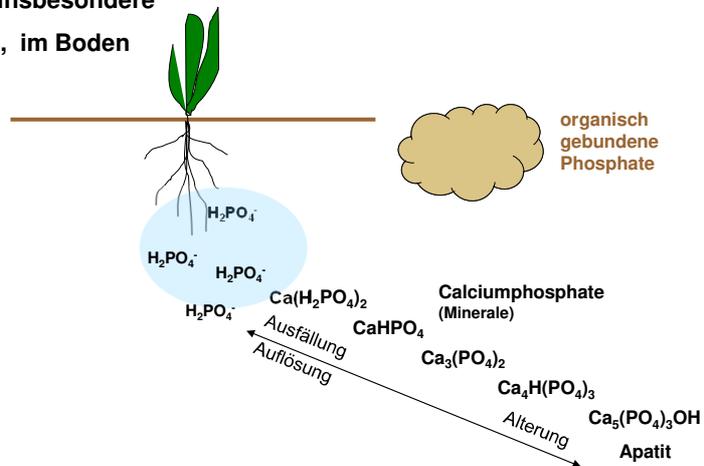
15



16

16

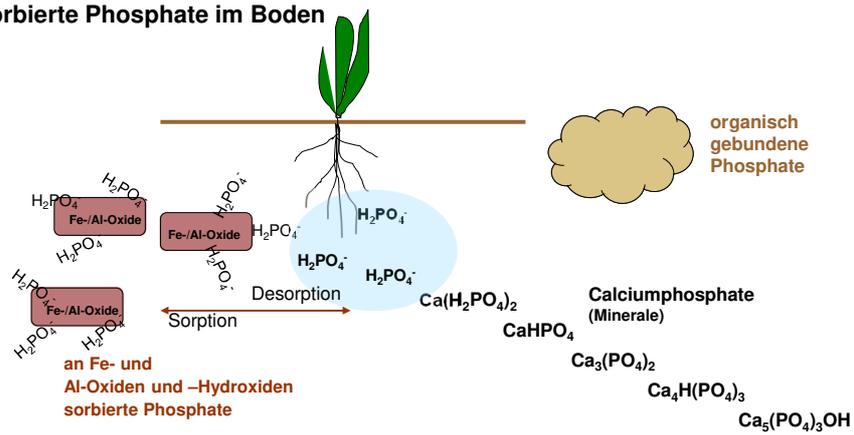
**Mineralische, insbesondere Ca-Phosphate, im Boden**



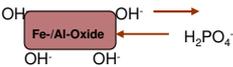
Je mehr H<sup>+</sup> durch Ca<sup>++</sup> ersetzt ist, bzw. je weiter das Ca:P-Verhältnis ist, um so geringer ist die Löslichkeit der Ca-Phosphate

17

**Sorbierte Phosphate im Boden**



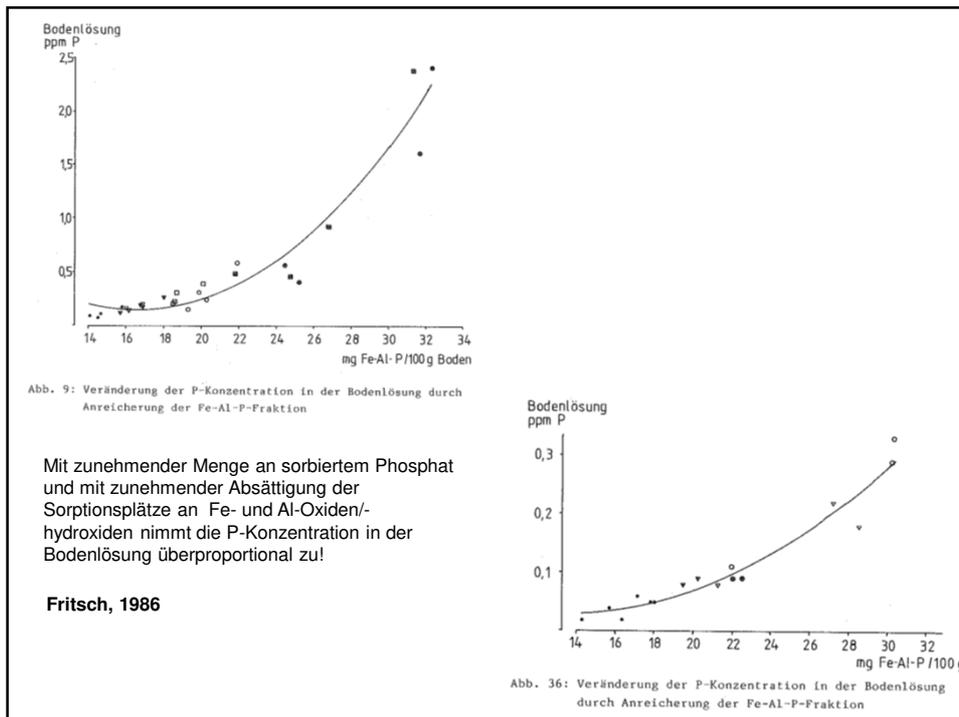
an Fe- und Al-Oxiden und -Hydroxiden sorbierte Phosphate



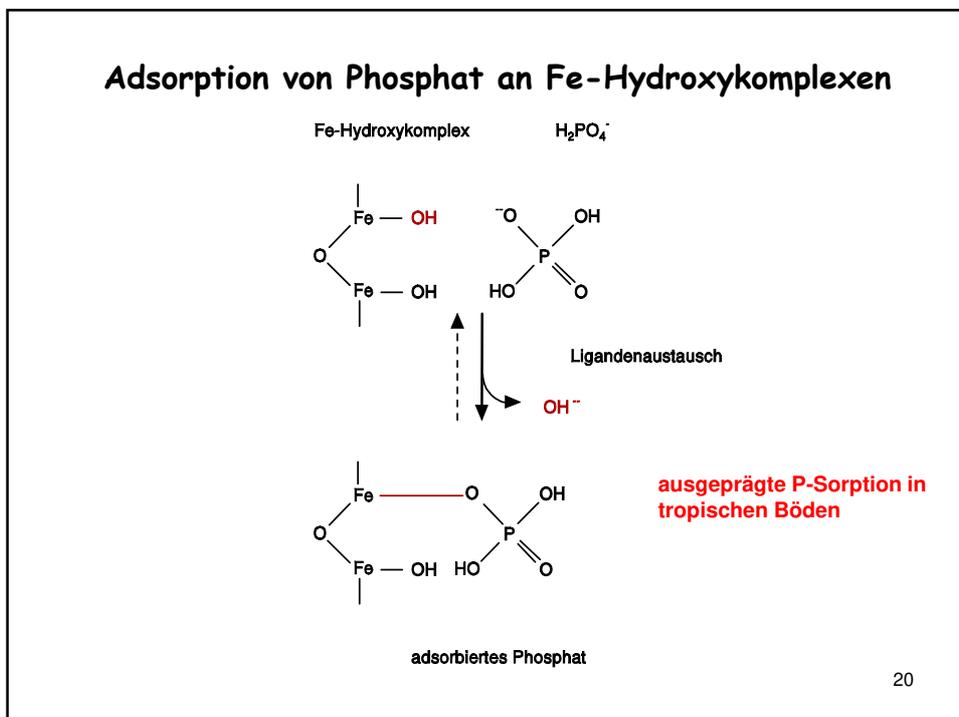
abhängig von:

- Phosphatkonzentration in der Bodenlösung (Menge an wasserlöslichem Phosphat)
- Umfang freier Sorptionsplätze
- pH-Wert
- organische Säureanionen (Konkurrenten um Sorptionsplätze)

18

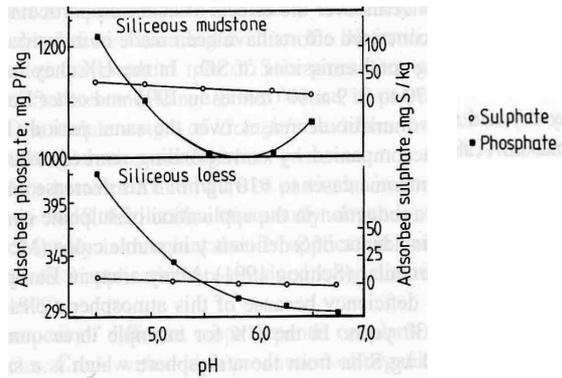


19



20

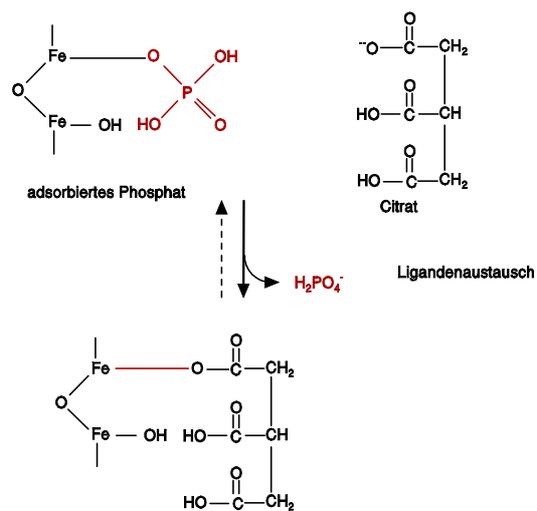
## P- und S-Adsorption in Abhängigkeit vom pH-Wert



21  
Mengel und Kirkby 2001

21

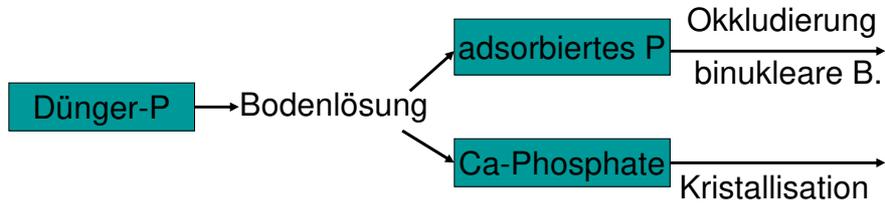
## Desorption von Phosphat durch Citrat (Citrat als Bsp. für organisches Säureanion, z.B. aus der Zersetzung organischer Dünger)



22

22

## P-Bindung im Boden und "P-Alterung"



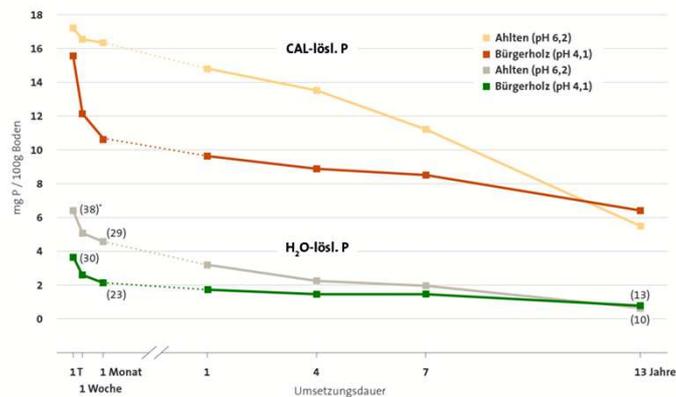
### Rückgang der Löslichkeit („Alterung“) durch

- **Adsorption:** erfolgt insbesondere in Fe-/Al-Oxidreichen Böden  
lehmige Böden, Braunerden, Lößböden
- **Ca-Phosphate:** erfolgt in Ca-reichen bzw. Carbonatböden, aber auch in  
anderen, z.B. sandigen Böden (sofern Ca vorhanden)

23

23

## Abnahme des CAL- und wasserlöslichen Phosphates nach einer P- Vorratsdüngung



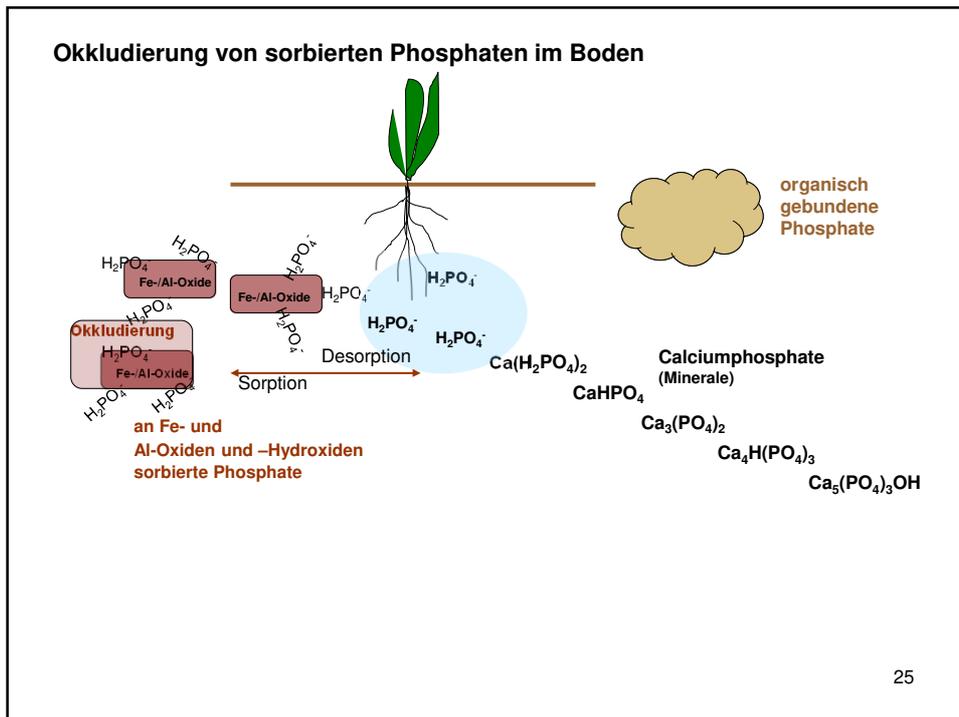
\* ( ): Wasserlös. P in % CAL-P

Mehrwert mit Stickstoff

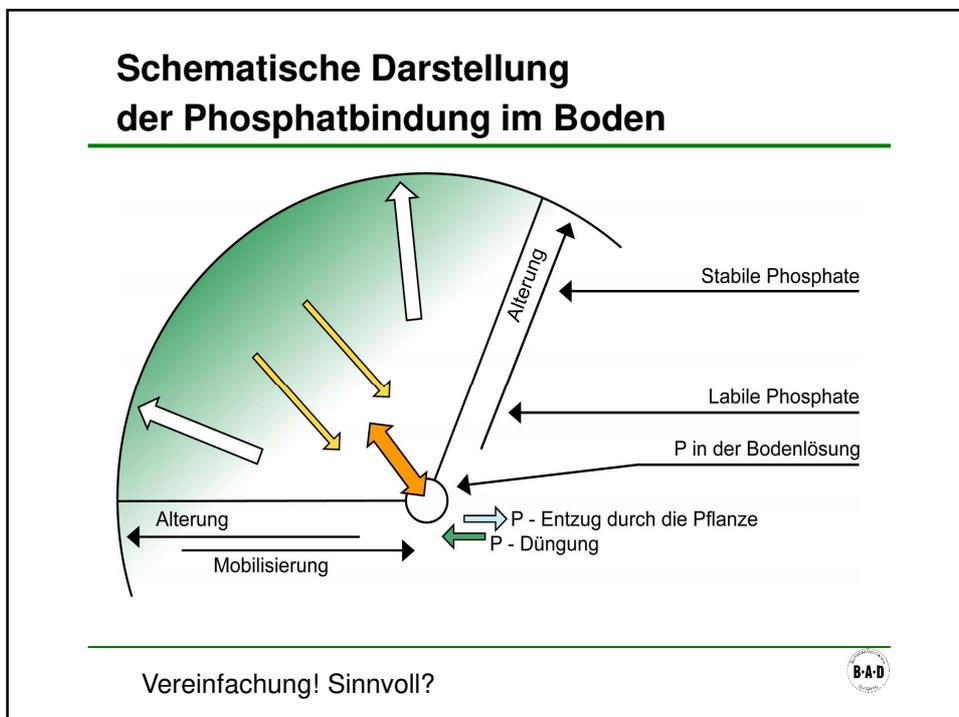
Nitrophoska

K+S Gruppe / 24

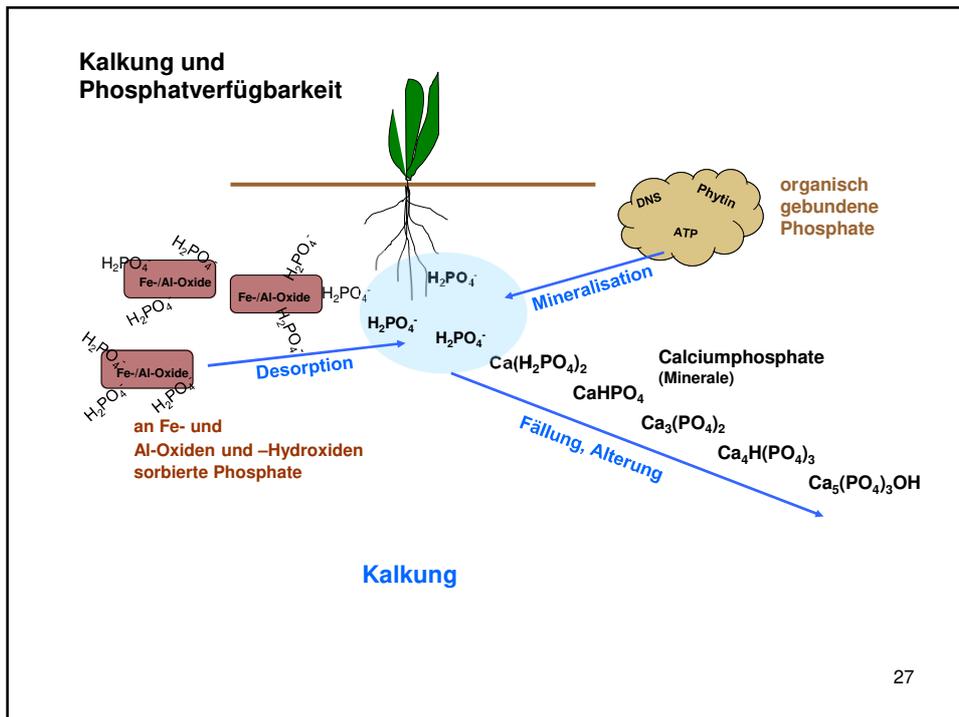
24



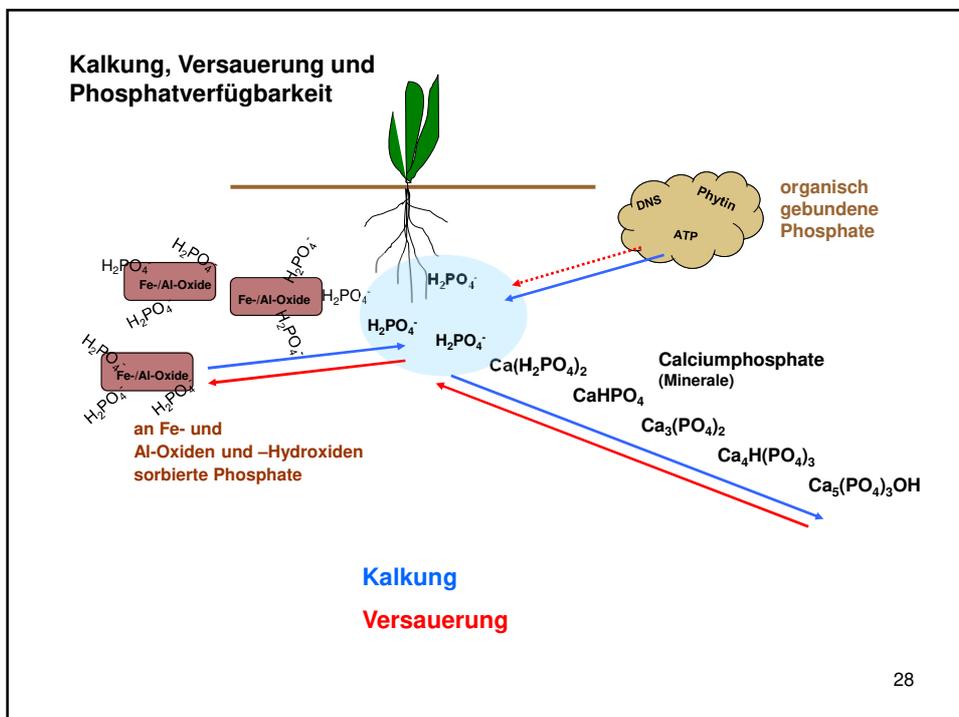
25



26



27



28

Ertragswirksamkeit einer gestaffelten P-Düngung ( 40 bzw. 80 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ha in Form von weicherdigem Roh- und Superphosphat auf dem Standort Gießen (pH: 5,3; 2,9 mg CAL-P/100g Boden), Steffens, 1992

Variante	1985 So-Weizen	1986 Hafer	1987 Ackerbohne	1988 Wi-Weizen
	dt/ha			
PO (Kontrolle)	52,0	41,0	36,7	53,6
40 wRoh-P	55,4	40,8	40,5	57,2
40 Super-P	54,7	<b>43,7</b>	39,9	<b>61,9</b>
80 wRoh-P	55,5	42,4	<b>46,4</b>	<b>61,9</b>
80 Super-P	<b>60,3</b>	<b>46,6</b>	42,6	<b>62,3</b>
GD 5%	3,1	2,4	4,3	3,2

29

**Cluster-Wurzeln: Hohe Effizienz bei der P-Akquisition**

- intensive chemische P-Mobilisierung

Quelle: T. Müller, Univ. Hohenheim

Neumann & Martinoia, 2002

30



## Herstellung von Phosphat-Einzeldüngern

Rohphosphat + Schwefelsäure	➔	<b>Superphosphat</b>
Rohphosphat + Phosphorsäure	➔	<b>Triplephosphat</b>
Roheisen Kalkstein Sauerstoff	➔ ➔ ➔	Konverter → Schlacke → Mühle (1900 °C + Oxidation + Stahl)
Rohphosphat + Schwefelsäure (Teilaufschluß)	➔	<b>Novaphos</b>
Rohphosphat + Schwefelsäure (Teilaufschuß+Druck 6000 bar)	➔	<b>Carolon-Phosphat</b>
weicherdiges Rohphosphat + Feinstvermahlung	➔	<b>Hyperphos</b>

### Darstellung teilweise veraltet:

Thomasphosphat, Carolonphosphat und Hyperphos werden nicht mehr hergestellt. Weicherdiges Rohphosphat ist allerdings noch erhältlich.



33

## Phosphate in Düngemitteln

Phosphat in der <b>Bodenlösung</b>		$H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$	Aufnahme durch Pflanzenwurzeln
<b>Düngemittel</b>		<b>Phosphatform</b>	<b>Löslichkeit gemäß Düngemittelverordnung</b>
Super-P/ <b>Triple-P</b> MAP, <b>DAP</b> , Nitrophoska etc.		$Ca(H_2PO_4)_2$ $(NH_4)_2H_2PO_4$ $(NH_4)_2HPO_4$ $CaHPO_4$	Wasser, neutrales Ammoncitrat
Thomasphosphat	Thomaskali, Thomaskalk	<b>Calcium-Silico-Phosphate</b> $CaHPO_4$	Citronensäure
Teilaufgeschlossenes Rohphosphat	Novaphos, Phosphatkali-R etc.	$Ca(H_2PO_4)_2$ $Ca_5(PO_4)_3OH$	Wasser (40 %), Mineralsäure
Rohphosphat mit wasserlöslichem Anteil	Carolon	$Ca(H_2PO_4)_2$ $Ca_5(PO_4)_3OH$	Wasser (20 %), Ameisensäure (45 %) Mineralsäure
Weicherdiges Rohphosphat	Dolophos, Hyperphos, Gafsa etc.	$Ca_5(PO_4)_3OH$	Ameisensäure (55 %) Mineralsäure

### Darstellung teilweise veraltet:

Thomasphosphat, Carolonphosphat und Hyperphos werden nicht mehr hergestellt. Weicherdiges Rohphosphat ist allerdings noch erhältlich.

34

34

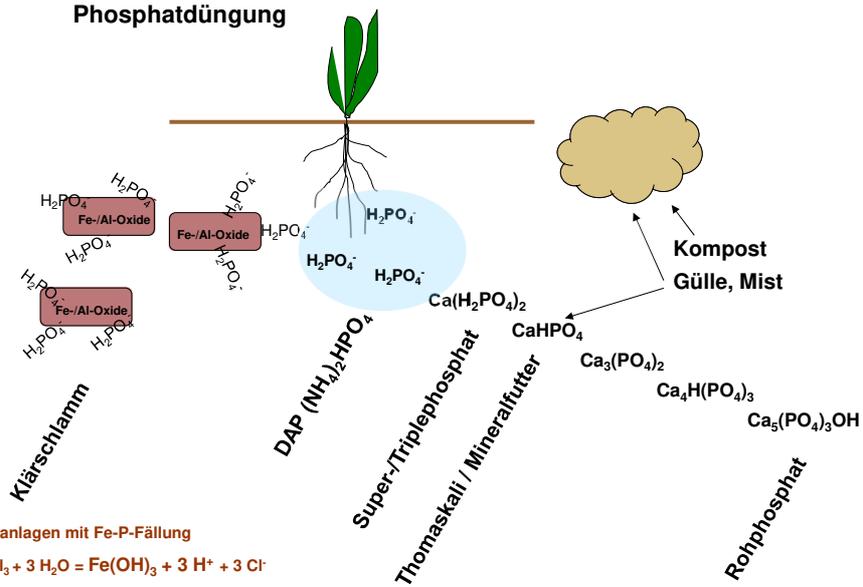
## Wirkung verschiedener P-Düngerformen



Fritsch, ACI Uni Bonn, 1988

35

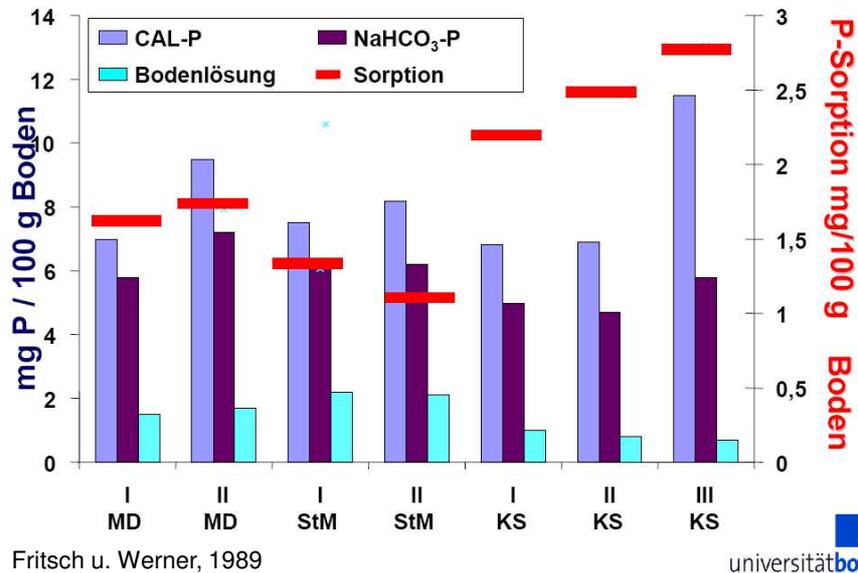
## Phosphatdüngung



36

36

## P-Fractionen und P- Sorption: Langzeitvers. M VI Phosphatfraktionierung



37

## Möglichkeiten zur Verbesserung der Phosphat-Ausnutzung



### Niedrige Ausnutzung, hohe Festlegung

niedriger Humusgehalt  
stark saure Bodenreaktion  
ausgetrockneter Boden  
geringe Durchwurzelung  
schlechte  
Phosphatversorgung

Stallmist, Zwischenfrüchte,  
abgestimmte Mineraldüngung

Kalkung

Beregnung, Bedeckung

Bodenbearbeitung

Aufdüngen bis  
Versorgungsstufe C

### Hohe Ausnutzung, geringe Festlegung

hoher Humusgehalt  
optimale Bodenreaktion  
gute Bodenfeuchte  
gute Durchwurzelung  
gute Phosphatversorgung



38

## Verbesserung der P-Ausnutzung durch Platzierung bzw. Unterfuß-Düngung

- bei niedriger P-Versorgung des Bodens
- in Trockenjahren und in Trockengebieten
- bei weitem Pflanzen- bzw. Reihenabstand
- bei starker Immobilisierung oder Fixierung
- bei kleinen Düngergaben (Startdüngung)
- bei Pflanzen mit kurzer Vegetationszeit

### Bsp. DAP-Unterfuß-Banddüngung zu Mais

Präzises und wirtschaftliches Platzieren von Dünger.

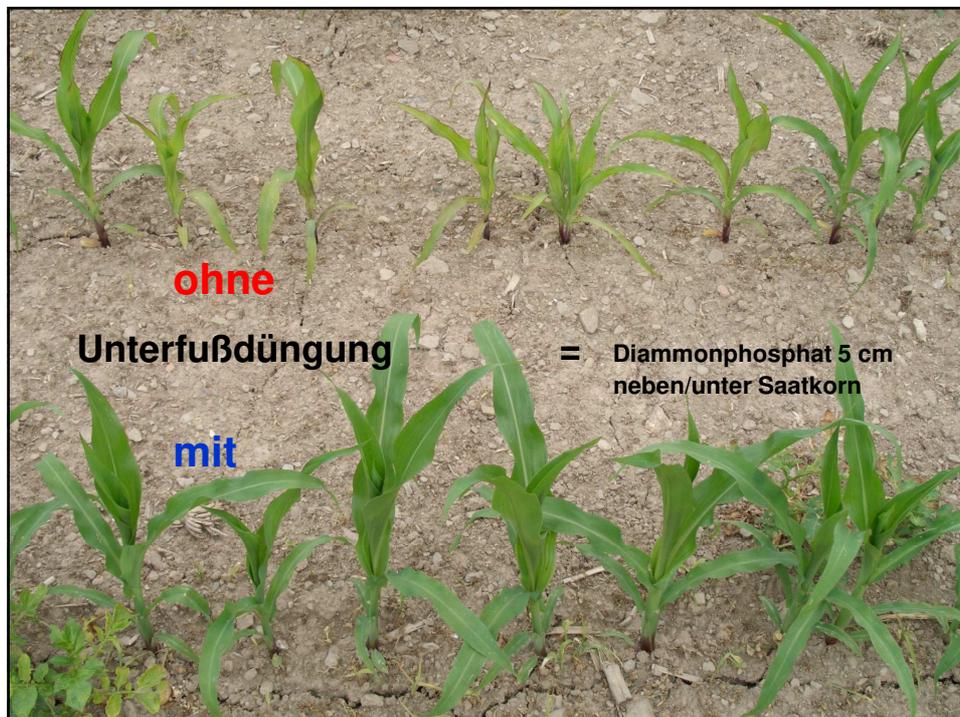


Quelle: Horsch

Bei der präzisen Unterfußdüngung werden alle wichtigen Nährstoffe in unmittelbarer Nähe der Wurzel der Maispflanze gelegt. Die Wurzeln umwachsen und erschließen problemlos das Nährstoffdepot. Der Abstand des Düngedepots zum Saatkorn ist seitlich und in der Tiefe einstellbar. So ist eine präzise Platzierung des Düngers gewährleistet, die exakt an die Saatgutablage angepasst ist.

- ◆ Düngeschär ist am Säaggregat montiert und bewegt sich parallel mit dem Säschär auf und ab
- ◆ immer gleicher Abstand zwischen Dünger und Saatgut
- ◆ hohe Düngermengen ohne Verätzungsgefahr möglich
- ◆ individuelle Justierung (vertikal, horizontal) des Abstandes von Düngerdepot und Saatgut

39



40

Abteilung Pflanzenproduktion u. Agrarökologie

**Platzierte P- (und K-Düngung) zur Reduzierung der P-Adsorption im Boden (Feldversuch 2008/09)**

**Platzierte Düngung:**  
 zwischen jede 2. Reihe  
 Tiefe ca. 10 - 12 cm  
 parallel zur Aussaat  
 Einsatz wasserlöslicher P-Dünger: TSP, (bei N-Bedarf auch DAP möglich)

Zorn, Wagner, Heubach, Schröter, 09/2011

41

Abteilung Pflanzenproduktion u. Agrarökologie

**Mehrertrag durch differenzierte P-Düngung (TSP) zu Wintergerste (Elxleben 2008/09, ohne P = 88 dt/ha; GD<sub>5%</sub> (t-Test) = 5,1 dt/ha)**

toniger Lehm Boden; pH 6,6; P-Gehaltsklasse A

Düngemethode	50% Abfuhr (dt/ha)	100% Abfuhr (dt/ha)	150% Abfuhr (dt/ha)
breitflächig zur Saat	~4,5	~7,5	~10,5
Unterfußdüngung	~10,5	~11,0	~11,5
Frühjahr Kopfdüngung	~1,0	~4,5	~0,0

Zorn, Wagner, Heubach, Schröter, 09/2011

42

## Bodenuntersuchung auf "pflanzenverfügbares" P

### Doppellaktatmethode (DL-Methode)

Calciumlaktat + HCl (pH 3,7) löst Ca-Phosphate einschließlich eines großen Teils der Apatite (wg. niedrigem pH), auch Desorption von P.

### Calcium-Acetat-Laktat (CAL-Methode, Standard in West-D)

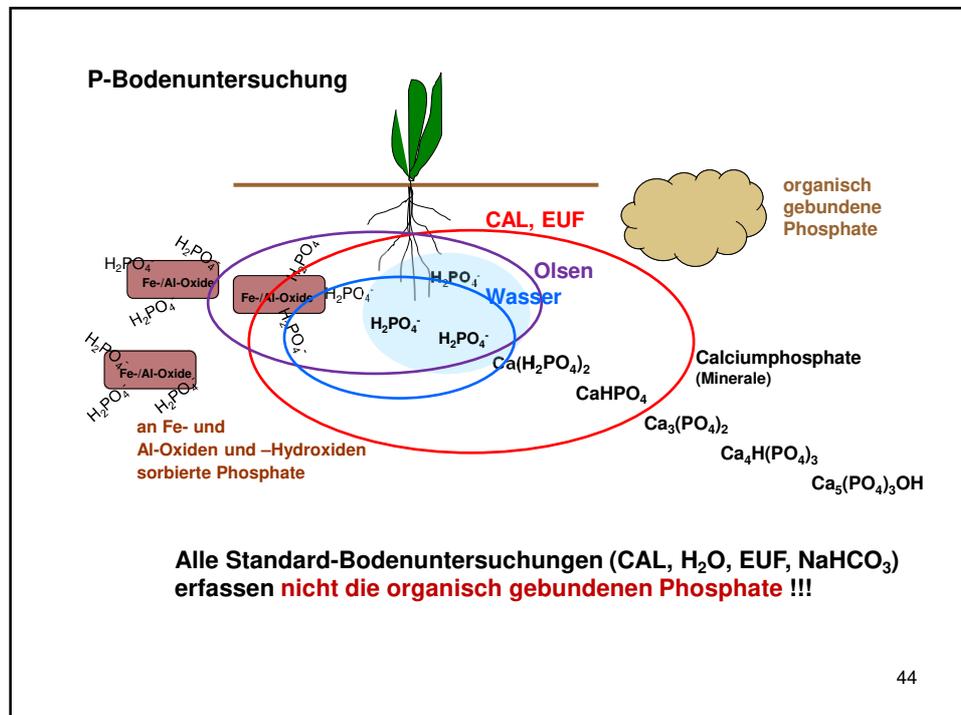
Calcium-Acetat-Laktat + Acetat (pH 4,1) löst nicht Apatit, aber die leichter löslichen Ca-Phosphate. Erfasst desorbierbares P besser als DL (wg. höherem pH)

**Extraktion in H<sub>2</sub>O (P-Wasser):** leicht desorbierbares P und "wasserlösliche" Düngerphosphate

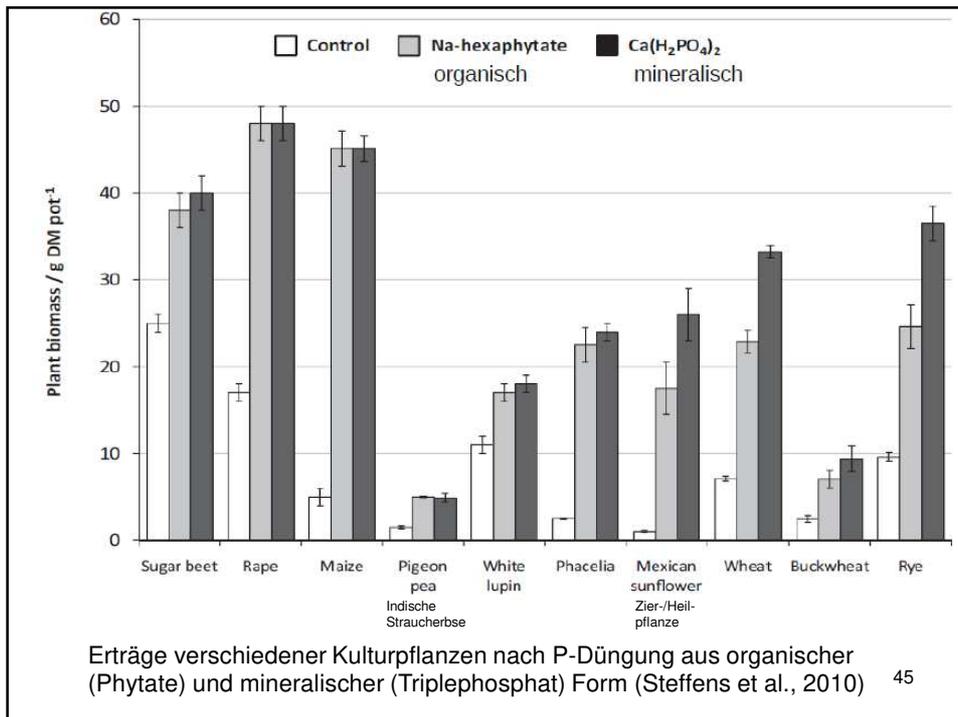
**EUF-Methode** ("Bodengesundheitsdienst"): erfasst (leicht) desorbierbares P und Nachlieferung aus Ca-Phosphaten, ähnlich CAL-Methode

**Olsen-Methode:** NaHCO<sub>3</sub> (pH 8,5), erfasst überwiegend adsorbiertes P<sup>43</sup>

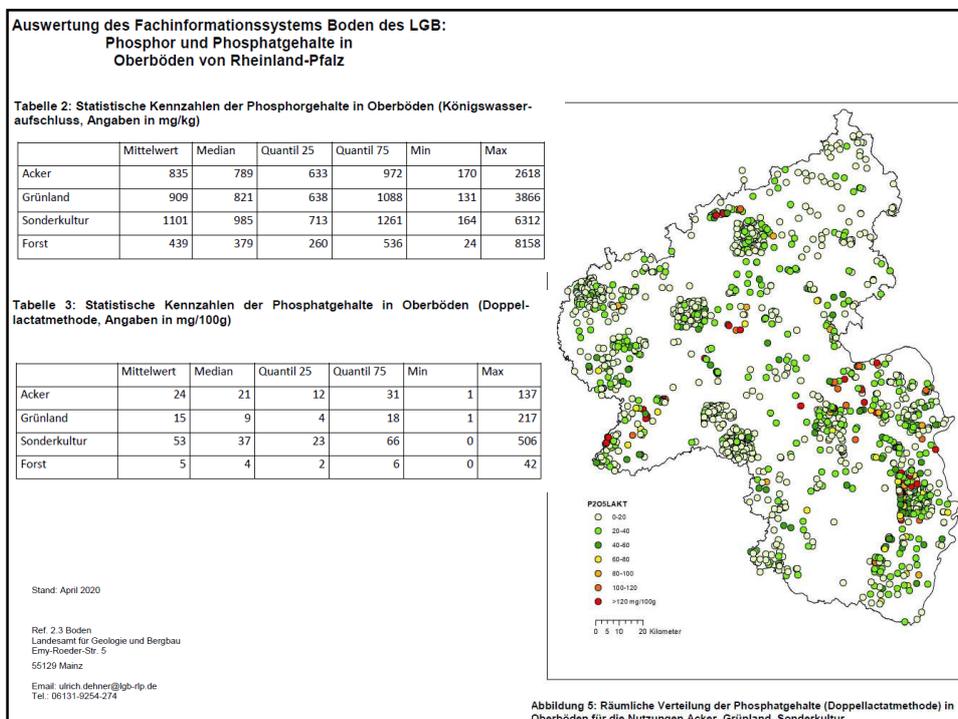
43



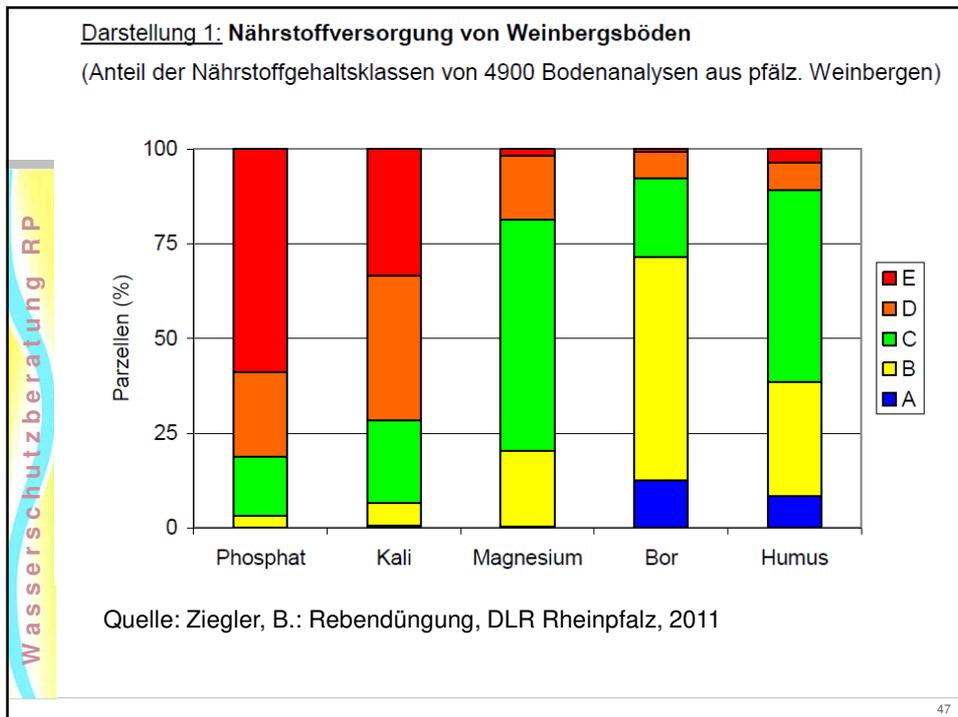
44



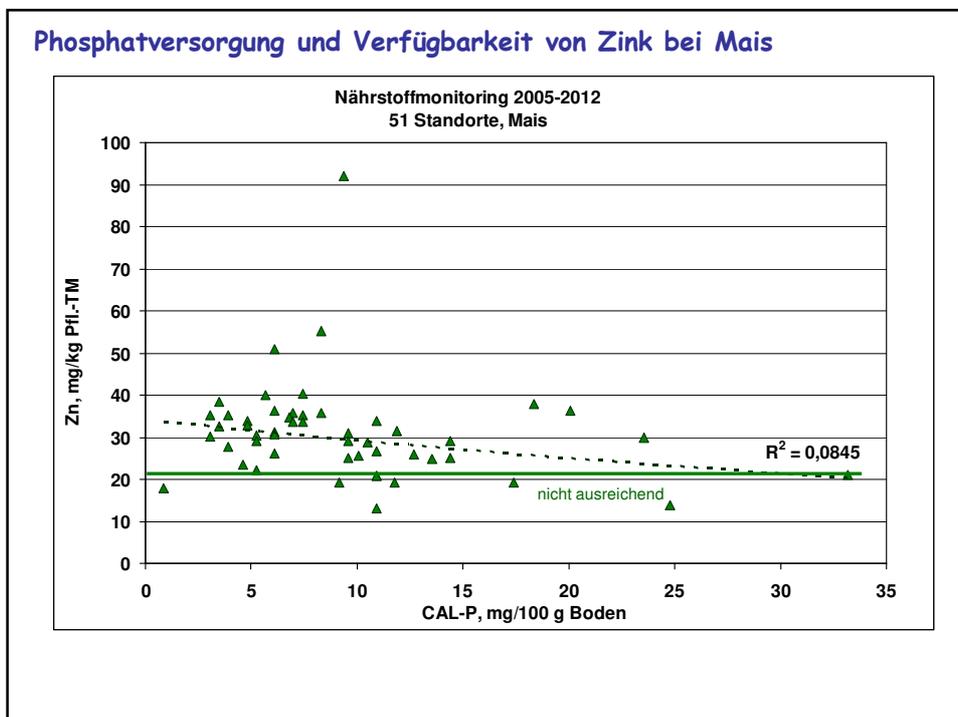
45



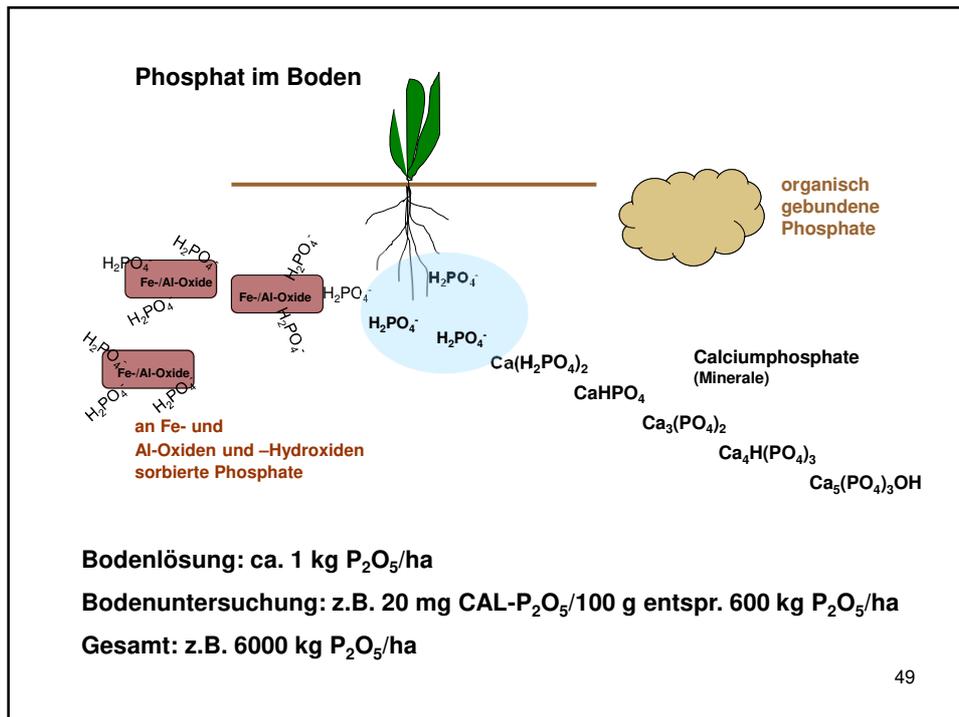
46



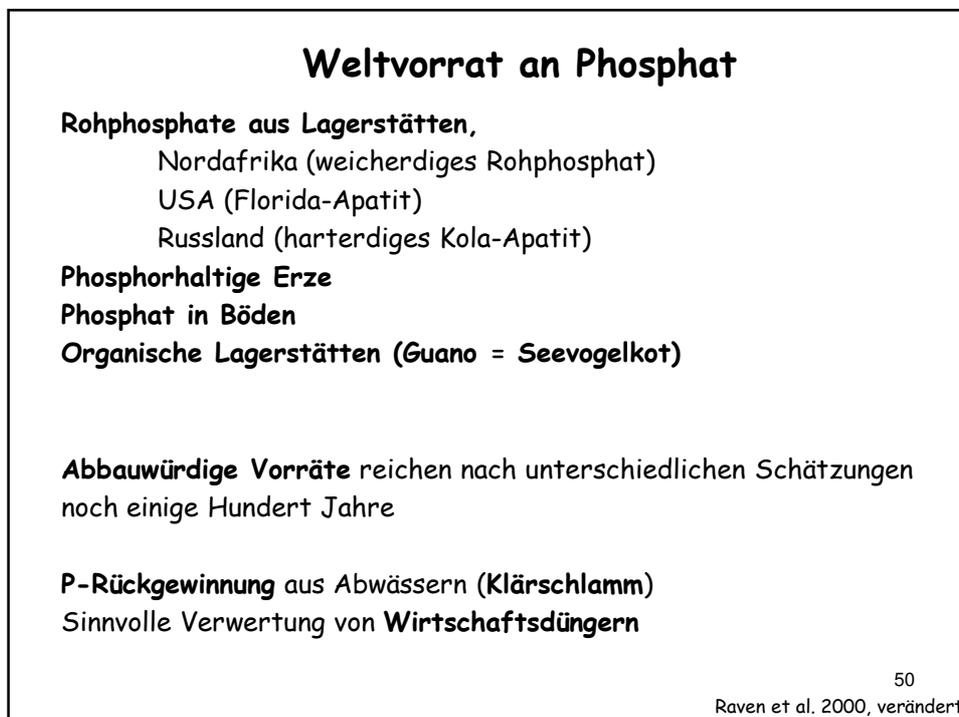
47



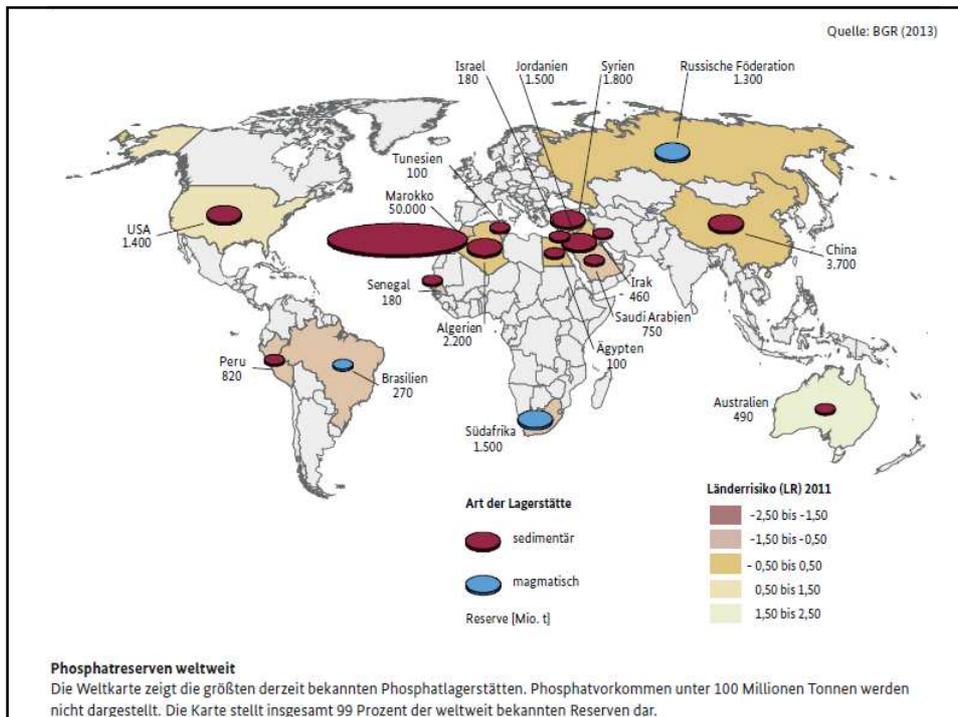
48



49



50



51

Informationstag zur P-Düngung 27. November 2003

S. Kratz „Schwermetalle in P-Düngemitteln“

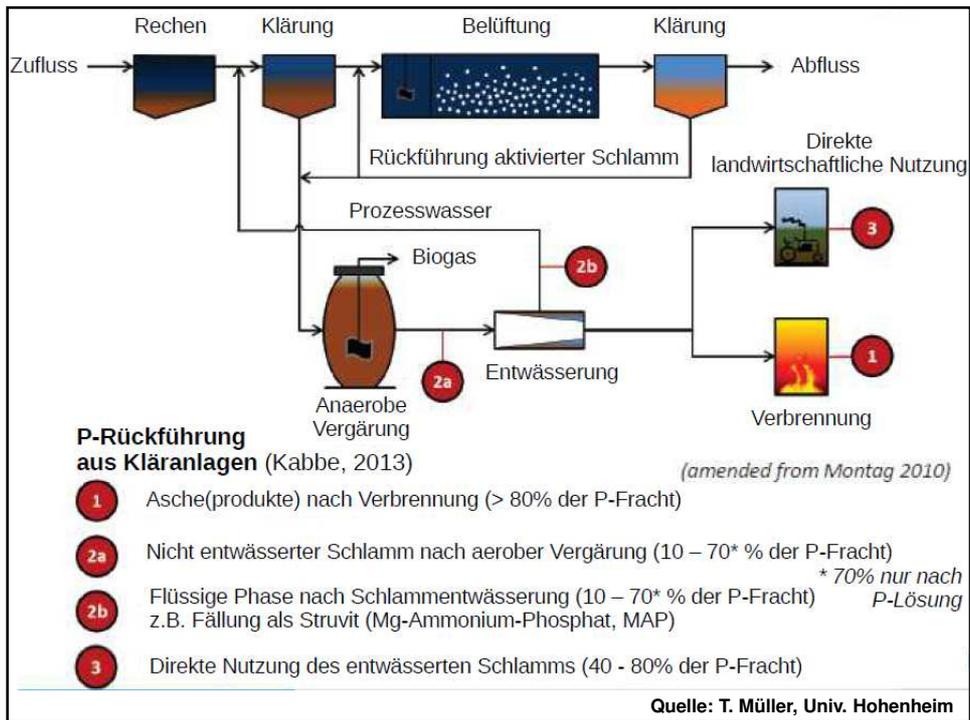
FAL  
Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft

**Schwermetallgehalte in Rohphosphaten hängen stark von deren Herkunft ab.**

mg/kg	Rohphosphate								Hintergrundwerte für Böden (LABO)			
	sedimentär				magmatisch				Sand	Löss		
	USA		Marokko		China		Mittlerer Osten				Russland (Kola)	
	von	bis	von	bis	von	bis	von	bis	von	bis		
<b>As</b>	7	24	9,2	13	9	26	2,1	35	1	10	2	8
<b>Cd</b>	6,1	92	15	38	<2	2,5	1,5	35	0,1	1,3	<0,3	<0,3
<b>Cr</b>	60	637	75	279	18	33	25	230	13		17	120
<b>Cu</b>	9,6	23	1	22			5	31	15	30	7	18
<b>Hg</b>	0,05	0,29	0,04	0,86	0,005	0,21	0,002	0,02	0,004	0,01	0,05	0,12
<b>Ni</b>	17	37		26			20	80	2	15	4	28
<b>Pb</b>	4,6	17	7	14	1,5	6	1	33	1,8	33	20	43
<b>V</b>	23	769	87	200	8	80	59	303	100		23	69
<b>Zn</b>	204	382		261			29	630	19	23	25	73
<b>U</b>	65	180	75	155	23	31	40	170	10	28	Böden weltweit: 0,8 - 11	

nach Mortvedt & Beaton, 1995; Van Kauenbergh, 1997; Raven & Loeppert, 1997; Kharikov & Smetana, 2000; Gupta & Singh, 2003; LABO 1998

52



53



54



## Stoffeinträge in die Gewässer

Wasserschutzberatung RP

Auswaschung mit Sickerwasser ins Grundwasser: **Nitrat**, **Phosphat**

Interflow (Zwischenabfluss): **Nitrat**, bei hoher P-Absättigung auch **Phosphat**, **PSM**

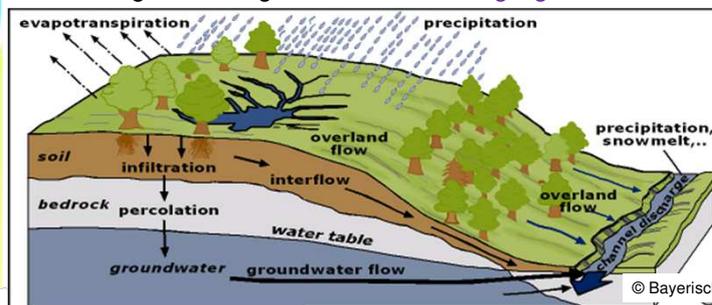
Oberflächenabfluss (hängige Lagen): nährstoffhaltiges Material, **Dünger**, **PSM**

Bodenerosion: an Bodenpartikeln gebundenes **Phosphat**, **PSM**

Abtrift: **PSM**

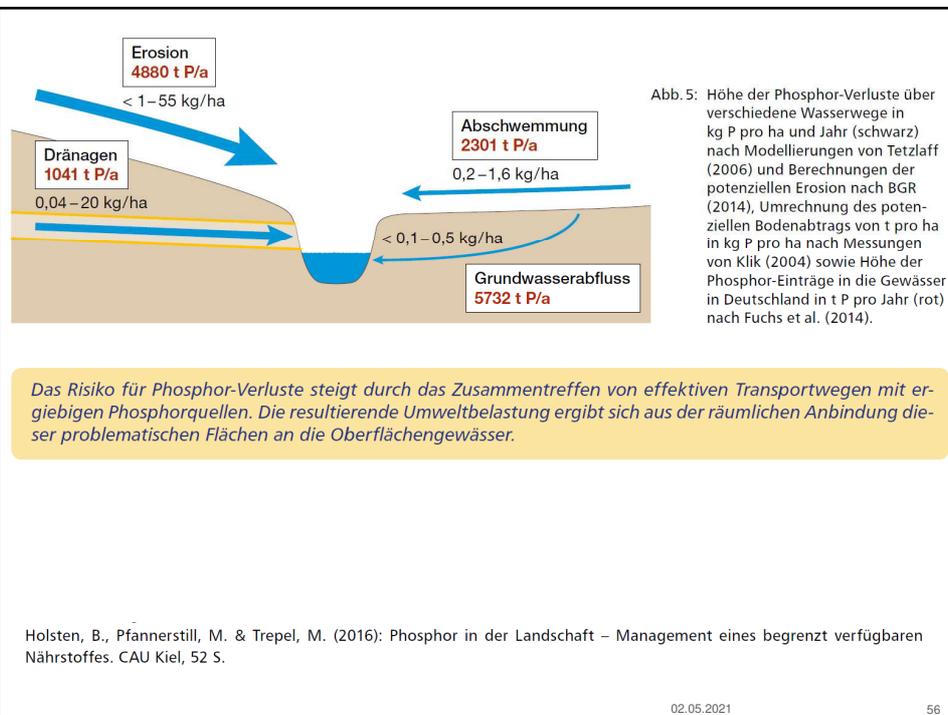
direkte Einträge wg. fehlerhafter Anwendung

via Kläranlagen: unsachgemäße **PS-Gerätereinigung** und **PSM-Anwendungen**



© Bayerisches Landesamt für Umwelt

55



56

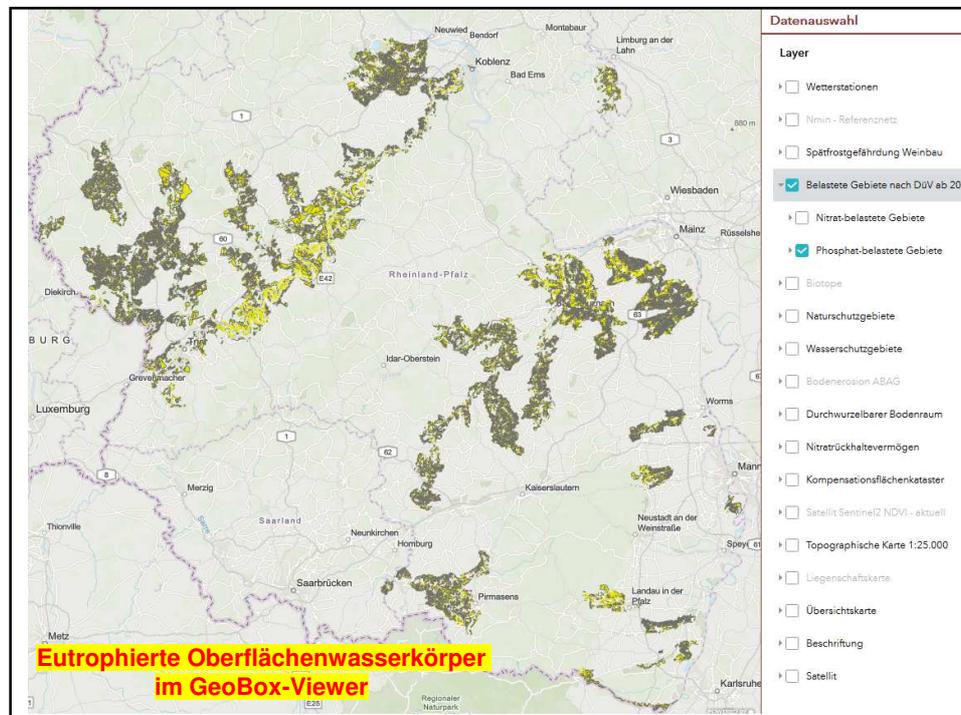
## AVV GeA: bundesweit einheitliche Ausweisung der mit Nitrat belasteten und eutrophierten Gebiete

Die Ausweisung der mit **Phosphat eutrophierten Gebiete** beruht auf

- Messungen der **P-Konzentrationen in Oberflächengewässern**
- Beeinträchtigungen der **pflanzl. Lebewesen in Gewässern**
- **> 20 % Anteilen** der P-Einträge aus **diffusen Quellen** (Erosion, Abschwemmung, Drainage) vom Gesamteintrag
- **> 0,2 kg P/ha absoluten Einträgen** aus der Landwirtschaft

**42 von ca. 365 OWK** wurden ausgewiesen

57



58

## Folgen der Eutrophierung

**Ökosystemare Veränderungen**

- Verlust an Biodiversität
- Algenmassenentwicklung

**Lichtverlust**      **Sauerstoffverlust**

**„Umkippen“ des Gewässers**

A. Gassner, 2003

**Definition Eutrophierung:**  
Erhöhung der Nährstoffgehalte in einem Gewässer

59

## Nährstoffverluste machen Probleme:

Strand von Saint-Michel-en-Grève (August 2009): Algen, so weit das Auge reicht

Spiegel-online

60

**beispielhafte Fragen zum Teil 5:**

- **In welchen Bindungsformen liegt Phosphat im Boden vor?**
- **Welche dieser Formen wird von der Standard-Bodenuntersuchung nicht erfasst?**
- **Was ist der Unterschied zwischen Rohphosphat und einem chemisch aufgeschlossenen Phosphat wie z.B. Triplesuperphosphat?**
- **Welches Düngemittel reichert eher die Ca-Phosphate im Boden an: Rohphosphat oder Triplesuperphosphat. Begründung?**
- **Wie gelangen Nährstoffe in Gewässer (unterscheiden Sie Nitrat und Phosphat)**
- **Was versteht man unter einer Unterfuß-Düngung und unter welchen Bedingungen ist diese im Falle von P sinnvoll?**
- **Warum beeinflusst eine Kalkung die P-Verfügbarkeit für die Pflanze?**