

Sylvia Kratz, Ewald Schnug

Zur Frage der Löslichkeit und Pflanzenverfügbarkeit von Phosphor in Düngemitteln

On the solubility and plant availability of phosphorus from mineral fertilizers – a review

Zusammenfassung

In der EU-Verordnung über Düngemittel aus 2003 sind acht verschiedene Verfahren zur Bestimmung der Phosphatlöslichkeit von Düngemitteln normiert. Je nach Herkunft und Beschaffenheit des zu prüfenden P-Düngers kann ein unterschiedliches Verfahren zum Einsatz kommen. Die Aussagefähigkeit solcher chemischer Extraktionsverfahren hinsichtlich der tatsächlichen Pflanzenverfügbarkeit eines Düngemittels ist jedoch begrenzt, da es sich um statische Methoden handelt, welche die im Boden stattfindenden dynamischen Lösungsprozesse nur unzureichend abzubilden vermögen. Dennoch sollte anhand dieser Verfahren eine erste vergleichende Einschätzung der potentiellen Löslichkeit verschiedener Düngemittel möglich sein, die es erlaubt, den Düngemitelein-satz besser an das anbaunotwendige Maß anzupassen und so die derzeitigen P-Bilanzüberschüsse zu minimieren. Vor dem Hintergrund der angestrebten höchst möglichen Ausnutzung des P-Düngers lässt sich sein wirksamer Anteil am besten anhand seiner Löslichkeit in Wasser oder Ammoniumcitrat abschätzen.

Stichwörter: Düngemittel, Phosphatlöslichkeit, Extraktionsverfahren, Pflanzenverfügbarkeit, Ausnutzungsgrad

Abstract

The EU fertilizer ordinance 2003 defines eight different procedures for the evaluation of fertilizer P solubility. The applicability of the procedures depends on the origin and quality of the P fertilizer in question. However, the

informational value of such chemical extraction procedures with regard to the real plant availability of the fertilizer is limited, since this type of static methods cannot mirror the dynamic dissolution processes taking place in the soil. Nevertheless, these procedures should allow for a comparative evaluation of the potential solubility of different fertilizers which enables farmers to better adjust their fertilizer dressings and minimize any surplus in their P balance. In view of the aim of maximizing the utilization of a P fertilizer its effective portion is estimated best by its solubility in water or ammonium citrate.

Key words: Fertilizer, phosphate solubility, extraction procedure, plant availability, utilization

Einleitung

Mit der Düngeverordnung 2007 wird eine Düngung nach guter fachlicher Praxis vorgeschrieben. Zulässige Bilanzüberschüsse sind nun auch für den Nährstoff Phosphor begrenzt (§ 5 DüV). Um den Düngemitelein-satz besser an das anbaunotwendige Maß anzupassen und so die Bilanzüberschüsse minimieren zu können, ist eine möglichst verlustfreie und effiziente Verwendung der P-Dünger Voraussetzung. Als eines der wichtigsten Qualitätsmerkmale von P-Düngern in diesem Zusammenhang ist die Pflanzenverfügbarkeit des enthaltenen Phosphors zu sehen; das Düngemittel muss außerdem einen möglichst hohen Grad der Ausnutzung der Nährstoffe durch die Pflanze gewährleisten (SCHNUG et al., 2003a, b). Vor diesem Hintergrund wird eine verlässliche und einfach handhabbare Charakterisierung der Phosphatgehalte

Institut

Julius Kühn-Institut - Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen, Institut für Pflanzenbau und Bodenkunde, Braunschweig

Kontaktanschrift

Dr. Sylvia Kratz, Julius Kühn-Institut - Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen, Institut für Pflanzenbau und Bodenkunde, Bundesallee 50, 38116 Braunschweig; E-Mail: sylvia.kratz@jki.bund.de

Zur Veröffentlichung angenommen

Juni 2008

und -löslichkeiten benötigt. Die vorliegende Literaturstudie gibt einen Überblick über den Stand der derzeit national bzw. europaweit gebräuchlichen Extraktionsverfahren zur Beschreibung der P-Löslichkeit von Düngemitteln und diskutiert die Frage, in wie weit diese eine Aussage zur tatsächlichen Pflanzenverfügbarkeit bzw. Nutzbarkeit durch die Pflanzen erlauben.

Im deutschen und europäischen Düngemittelrecht normierte Extraktionsverfahren

In der deutschen Düngemittelverordnung (DüMV v. 26.11.2003, BGBl. I, S. 2373, geändert am 03.11.2004, BGBl. I, S. 2767) sowie in der EU-Verordnung über Düngemittel (VO (EG) 2003/2003 v. 13.10.2003, EU-Amtsblatt L 304, mit Änderungsverordnungen VO (EG) Nr. 2076/2004, EU-Amtsblatt L 359, S. 25ff. und VO (EG) Nr. 162/2007, EU-Amtsblatt L 51, S. 7ff.) sind derzeit folgende Extraktionsverfahren zur Bestimmung der Phosphatlöslichkeit normiert:

- wasserlösliches P
- alkalisch-ammoncitratlösliches P nach Petermann (65°C)
- alkalisch-ammoncitratlösliches P nach Petermann (20°C)
- alkalisch-ammoncitratlösliches P nach Joulie (20°C)

- wasser- und neutral-ammoncitratlösliches P nach Fresenius-Neubauer (nur DüMV)
- neutral-ammoncitratlösliches P
- in 2%iger Zitronensäure lösliches P
- in 2%iger Zitronensäure und in alkalischem Ammoncitrat (Petermann) lösliches P (nur DüMV)
- in 2%iger Ameisensäure lösliches P
- mineralsäurelösliches P (mit Gemisch aus HNO₃ und H₂SO₄ (und Cu-Sulfat), bzw. laut DüMV/VDLUFA-Methodenbuch II 3 zusätzliche Verfahren: a) mit H₂SO₄, b) mit H₂SO₄ und Cu-Sulfat, c) trockene Veraschung mit Calciumcarbonat, Lösen mit HNO₃)

Die Auflistung so zahlreicher Methoden in der EU-Verordnung ist das Resultat eines Kompromisses sämtlicher EU-Staaten, der es jedem einzelnen Land ermöglichen sollte, weiterhin auf national bewährte Verfahren zurück greifen zu können (RUSSELL, 1982).

Zielsetzung und Anwendungsbereich der verschiedenen Extraktionsverfahren

Für das deutsche Düngemittelrecht sind im VDLUFA-Methodenbuch II (1995), für das EU-Recht in der genannten EU-Verordnung 2003/2003 unterschiedliche Anwendungsbereiche für die jeweiligen Methoden definiert (s. Tab. 1).

Tab. 1. Chemische Extraktionsverfahren zur Beschreibung der P-Löslichkeit von Düngemitteln und ihre Anwendungsbereiche

Methode	Anwendungsbereich nach VDLUFA bzw. VO (EG) 2003/2003
wasserlösliches P	Düngemittel jeder Art
alkalisch-ammoncitratlösliches P nach Petermann (65°C)	Dicalciumphosphat-Dihydrat (CaHPO ₄ ·2H ₂ O)
alkalisch-ammoncitratlösliches P nach Petermann (20°C)	Glühphosphat ¹ (VDLUFA: auch mineralische Mehrnährstoffdünger, Al-Ca-Phosphat, spezielle Mehrnährstoffdüngersuspensionen)
alkalisch-ammoncitratlösliches P nach Joulie (20°C)	Al-Ca-Phosphat
neutral-ammoncitratlösliches P	Superphosphat (SSP), Triple-Superphosphat (TSP)
wasser- und neutral-ammoncitratlösliches P nach Fresenius-Neubauer	Superphosphat, mineralische Mehrnährstoffdünger
in 2%iger Zitronensäure lösliches P	Thomasphosphat bzw. damit hergestellte Mehrnährstoffdünger
in 2%iger Zitronensäure und in alkalischem Ammoncitrat (Petermann) lösliches P	Mischungen aus phosphathaltigen Stahlwerksschlacken und DCP und/oder MCP
in 2%iger Ameisensäure lösliches P	Teilaufgeschlossene und weicherde Rohphosphate (RP) sowie deren Gemische
mineralsäurelösliches P:	
• H ₂ SO ₄	Dünger mit keinen oder nur sehr geringen Anteilen von organischem Material
• Gemisch aus HNO ₃ und H ₂ SO ₄ (VDLUFA: mit Cu-Sulfat)	Einheitsmethode nach EU-VO, VDLUFA: für Dünger mit größeren Anteilen von organischem Material
• H ₂ SO ₄ und Cu-Sulfat	Dünger mit größeren Anteilen von organischem Material, aber ohne Nitrate
• trockene Veraschung mit Calciumcarbonat, Lösen mit HNO ₃	Dünger mit höherem Gehalt an organischem Material

¹Mischkristallisation aus Calciumnatriumphosphat CaNaPO₄ und Calciumorthosilikat Ca₂SiO₄ (SCHEEL, 1968a) bzw. Ca-Na-Silikophosphat (FINCK, 1992)

Daraus geht bereits hervor, dass bisher – mit Ausnahme der Wasser- und der Mineralsäureextraktion nach EU-VO – keine Methode universell für alle verschiedenen Minerale Dünger eingesetzt wurde bzw. einsetzbar ist. Vielmehr extrahieren die einzelnen Methoden jeweils unterschiedliche P-Fractionen bzw. P-Bindungsformen. In der Literatur sind diesbezüglich verschiedene Zuordnungen zu finden (s. Tab. 2).

Korrelation zwischen chemischer Extraktion und P-Aufnahme im Pflanzenversuch (tatsächlicher Pflanzenverfügbarkeit)

Wie sich aus der Tab. 2 ergibt, werden durch die einzelnen Verfahren oftmals mehrere verschiedene P-Fractionen extrahiert, deren Pflanzenverfügbarkeit nicht unbedingt gleichwertig ist. In der Literatur finden sich folgende Angaben zur Pflanzenverfügbarkeit der unterschiedlichen P-Fractionen:

Monocalciumphosphat (MCP): unstrittig vollständig und sofort pflanzenverfügbar (FINCK, 1992; SCHILLING, 2000)

Dicalciumphosphat (DCP): gut pflanzenverfügbar (QUIN, 1982; Nachweise über Vegetationsversuche bei HIGNETT und BRABSON, 1961), aber langsam wirkend (FINCK, 1992)

Ammoniumphosphat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ [MAP], $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ [DAP]): vollständig und sofort pflanzenverfügbar (SIKORA und MULLINS, 1995; SCHILLING, 2000)

Silikocarnotit / kieselensäurehaltige Phosphate (auch Ca-Na-Silikophosphat): gut pflanzenverfügbar, dazu zahlreiche Gefäß- und Feldversuche mit Thomasmehl (z.B. MAERCKER, 1895; SCHLEEDE et al., 1939; SCHEFFER, 1956 [mit umfassendem Schriftumsnachweis], GERICKE, 1968) sowie Rhenianphosphaten (umfangreiche Zusammenfassung von Gefäß- und Feldversuchen bei WERNER, 1967)

Fe-/Al-Phosphate (z.B. $\text{AlNH}_4\text{HPO}_4\text{F}_2$, $\text{FeNH}_4(\text{HPO}_4)_2$ und $\text{MgAl}(\text{NH}_4)_2\text{H}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ in MAP (SIKORA et al., 1989); $\text{Fe}_3(\text{K, Na, H})_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaAlH}(\text{HPO}_4)_2\text{F}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in SSP (PROCHNOW et al., 2003)): Pflanzenverfügbarkeit uneinheitlich, hängt von der Art der Verbindung sowie dem Grad ihrer Kristallinität ab (amorphe Fe- und Al-Verbindungen oft besser löslich als kristalline (SIKORA et al., 1989)). MAP-Verunreinigungen sind offensichtlich weniger verfügbar als MCP, jedoch besser verfügbar bzw. leichter löslich als DCP, Variscit ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und Strenigit ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (das sind P-Verbindungen, die im Boden ausfallen) (MULLINS et al., 1990; SIKORA et al., 1992).

Diskutiert wird, ob den o. g. Fe-/Al-Phosphaten eine langfristige (residuale) Verfügbarkeit zugeschrieben werden kann (SIKORA und MULLINS, 1995).

Allerdings: Im Kurzzeit-Gefäßversuch (6 Wochen) mit teilaufgeschlossenen Rohphosphaten wurde eine nachteilige Wirkung des Gehaltes an Al_2O_3 und Fe_2O_3 auf Ertrag und P-Aufnahme (und damit auf Pflanzenverfügbarkeit) belegt. Grund: ein hoher Anteil an Al_2O_3 und Fe_2O_3 führt u.U. mit der Zeit zu Umwandlung von wasserlöslichem P in NAC-lösliches bzw. NAC-unlösliches Fe- und Al-P (HAMMOND et al., 1989).

Tab. 2. Mit verschiedenen Extraktionsmitteln gelöste P-Formen, nach Angaben aus der Literatur

Extraktionsmittel	Extrahierte P- Fraktion / -Bindungsform	Referenz
Wasser (W)	Monocalciumphosphat (MCP) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Ammoniumphosphat	SCHEEL (1968b), BRAITHWAITE (1987), HIGNETT und BRABSON (1961)
Alkalisches Ammonicitrat (AAC)	Dicalciumphosphat (DCP) CaHPO_4 bzw. „nicht wasserlösliche, aber pflanzenverfügbare P-Fraktion“, d. h. auch pflanzenverfügbare Fe-Al-Phosphate	HIGNETT und BRABSON (1961), WERNER (1967), JUNGE und WERNER (1989)
Neutrales Ammonicitrat (NAC) bzw. sequentielle Extraktion (W+NAC)	MCP, DCP, ca. 80% der Al-/Fe-Phosphate, basisches Ca-Phosphat (Hydroxylapatit/Tricalciumphosphat) bzw. ungelöster oder bei der Ammonisierung rückgebildeter RP-Rückstand, Apatit in Abhängigkeit von der Carbonatsubstitution im Apatitkristall bzw. dem Anteil an freiem Carbonat im RP	BRAITHWAITE (1987), HAMMOND et al. (1989), HIGNETT und BRABSON (1961), SCHMITT (1969b) CHIEN und HAMMOND (1978), LÉON et al. (1986), (strittig, a.A. BRAITHWAITE, 1987)
Zitronensäure (CA)	MCP, DCP, ca. 20% der Al-/Fe-Phosphate, ca. 20% der ungelösten RP-Rückstände in teilaufgeschlossenem RP, kieselensäurehaltige P-Verbindungen, z. B. Kalk-Silikophosphat (Silikocarnotit, $5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ Mischkristall)	BRAITHWAITE (1987), MAERCKER (1895), MARTENS (1943), GERICKE (1952, 1968)
Ameisensäure (FA)	Apatit in Abhängigkeit von der Carbonatsubstitution im Apatitkristall bzw. dem Anteil an freiem Carbonat im RP	CHIEN und HAMMOND (1978), LÉON et al. (1986)
Mineralsäure	Gesamtphosphat	FINCK (1992)

Die Löslichkeit der Fe-Al-P-Mineralen ist grundsätzlich abhängig vom pH-Wert der Boden- bzw. Extraktionslösung, sie steigt mit steigendem pH, daher findet man z. B. eine bessere Löslichkeit in NAC als in Ameisensäure (CHIEN, 1993). Auf sauren, sandigen und damit zur Auswaschung neigenden Böden SW-Australiens wurde eine bessere agronomische Effizienz mit Fe und Al angereicherter Superphosphate im Vergleich zu herkömmlichem SSP festgestellt, da diese den Phosphor vor zu schneller Auswaschung schützten (DEELEY et al., 1987).

Basische Calciumphosphate / Apatit: Geringe Pflanzenverfügbarkeit (Nachweise über Vegetationsversuche bei HIGNETT und BRABSON, 1961); bzw. ist die Pflanzenverfügbarkeit abhängig vom Anteil an freiem Carbonat (z. B. Calcit, Dolomit) im Rohphosphat (RP), welches aufgrund des gemeinsamen Ionen-Effektes (Calcium) die Löslichkeit von Apatit beeinträchtigt. Dagegen resultiert die isomorphe Substitution von PO_4 im Apatitkristall durch CO_3 in einer strukturellen Instabilität, welche die Reaktivität/Löslichkeit des RP erhöht (CHIEN, 1993).

Weitere die Löslichkeit von RP bestimmende Faktoren sind: P-Gehalt des RP bzw. Verhältnis P/Lösungsmittel, Zementierung des Apatit mit silikathaltigen Mineralen, Grad der Kristallinität des Apatites (vor allem unterschiedlich zwischen sedimentären und magmatischen RP), Korngröße des RP, Gehalt an Fe- und Al-Ionen (Komplexbildung). In Mixturen von RP mit löslichen Düngern (trockene Verpressung mit SSP/TSP oder Teilaufschluss mit H_2SO_4 oder H_3PO_4) kann die Löslichkeit des Apatits außerdem durch den Gehalt an MCP und CaSO_4 (letzteres vor allem in NAC, weniger in CA und FA) unterdrückt werden (gemeinsamer Ionen-Effekt) (CHIEN, 1993; BRAITHWAITE, 1987; BRAITHWAITE et al., 1989).

Aufgrund der genannten Faktoren, welche die chemische Löslichkeit von nicht oder teilaufgeschlossenen Rohphosphaten beeinträchtigen können, ohne dass tatsächlich eine entsprechend geringere agronomische Effektivität im Vegetationsversuch nachzuweisen ist, wurde die Brauchbarkeit sowohl von Zitronen- als auch von Ameisensäure zur Charakterisierung von Düngemitteln wiederholt in Frage gestellt (z. B. BRAITHWAITE et al., 1989, 1990; BOLAN et al., 1990).

Die Problematik sämtlicher beschriebener chemischer Extraktionsverfahren liegt in ihrer Natur selbst begründet: Bei diesen Verfahren handelt es sich um statische Methoden zur Feststellung einer momentanen Löslichkeit, die den unter Feldbedingungen stattfindenden kontinuierlichen Lösungsprozess bestenfalls als eine Art „Schnappschuss“ abbilden können. Darüber hinaus wird sich bei keiner dieser Extraktionen tatsächlich ein chemisches Gleichgewicht einstellen, so dass sie auch keine physikalisch oder chemisch objektive Aussage zur „wahren“ Löslichkeit des betreffenden Düngers erlauben (HIGGINS, 1982). Wie bereits Terman et al. (1964) feststellten, wird daher keine einzelne chemische Extraktion zufrieden stellende Aussagen für eine Vielzahl verschiedener Düngemittel und unter unterschiedlichen Wachstumsbedingungen erbringen, was die Übereinstimmung von

chemischer Löslichkeit und dem Verhalten von Testpflanzen anbelangt. Die Extraktionsmethoden sind in der Regel auf empirischer Basis entwickelt worden. Entsprechend wurden Vegetationsversuche zur Überprüfung des Zusammenhanges zwischen chemischer Extraktion und Pflanzenverfügbarkeit der entsprechenden P-Fraktion bzw. P-Aufnahme durch die Pflanzen zumeist gezielt entweder für ein ausgewähltes Düngemittel oder für eine einzelne Methode durchgeführt. Im Folgenden sind in der Literatur berichtete Ergebnisse von Vegetationsversuchen für die EU-üblichen Methoden zusammengestellt:

Wasser

Mit dem Wasserextrakt sind vor allem primäre und sekundäre Alkaliphosphate wie KH_2PO_4 und K_2HPO_4 , primäre Erdalkaliphosphate wie $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, sowie die entsprechenden Ammoniumsalze extrahierbar (ABRAHAMCZIK und NIEDERMAIER, 1968).

Unbestritten ist die Korrelation zwischen der Wasserlöslichkeit von Superphosphat und seiner agronomischen Effizienz (z. B. SCHEFFER, 1956 mit zahlreichen weiteren Nachweisen). Ein guter Zusammenhang zwischen der Wasserlöslichkeit und der agronomischen Effizienz (P-Aufnahme, Ertrag) wurde auch für teilaufgeschlossene Rohphosphate unterschiedlicher Aufschlussgrade belegt (HAMMOND et al., 1980; STEPHEN, 1985; weitere Literaturnachweise bei STEPHEN und CONDRON, 1986).

Bereits in den Anfängen der Superphosphatproduktion Mitte des 19. Jahrhunderts stellte man jedoch fest, dass die wasserlöslichen P-Verbindungen im Superphosphat sich im Boden relativ schnell zu nicht wasserlöslichen Formen umsetzten, welche allerdings dann – anders als das unaufgeschlossene Rohphosphat – trotzdem noch eine positive Auswirkung auf das Pflanzenwachstum zeigten (TERMAN et al., 1964). Zur Unterscheidung dieser zwar pflanzenverfügbaren, aber nicht dauerhaft wasserlöslichen P-Formen von unaufgeschlossenem Rohphosphat wurden verschiedene Extraktionsmethoden mit Ammoniumcitrat entwickelt (FRESENIUS et al., 1871; JOURNALIE, 1873; PETERMANN, 1880).

Neutrales Ammoncitrat (NAC) / Alkalisches Ammoncitrat (AAC)

Konventionelle mineralische Phosphatdünger bzw. phosphathaltige Mehrnährstoffdünger wurden und werden national wie international häufig anhand der NAC-Extraktion nach Fresenius-Neubauer bewertet. Hierbei gibt es je nach Land unterschiedliche Varianten (mit und ohne vorhergehende Wasserextraktion), die jedoch alle auf dem von FRESENIUS et al. (1871) vorgeschlagenen Verfahren basieren (SCHMITT, 1969a).

Bereits in den 1960er Jahren wurde aber deutliche Kritik an der Brauchbarkeit dieser Methode zur agronomischen Bewertung der P-Dünger laut, die sich vor allem darauf begründete, dass die NAC-Extraktion den pflanzenverfügbaren P-Anteil der Dünger überschätze (HIGNETT und BRABSON, 1961; GILLIAM und WRIGHT, 1964; SCHMITT, 1969a,b). Dagegen konnte in verschiedenen Gefäß- und Feldversuchen für Rhenaniaphosphat (NIKLAS et

al., 1926; STROBEL et al., 1931, zitiert nach SCHMITT, 1969a), ammonisiertes Superphosphat (GILLIAM und WRIGHT, 1964), sowie ammonisierte NPK-Dünger (BRABSON und BURCH, 1964) gezeigt werden, dass die mit alkalischem Ammonicitrat (AAC) nach Petermann extrahierten P-Gehalte der Dünger gut mit deren P-Wirkung übereinstimmen. In Vegetationsversuchen zum Vergleich von AAC und NAC mit 15 verschiedenen Böden unter Verwendung von Superphosphat, Thomasphosphat, Rhenaniaphosphat, Kola-Apatit, Hyperphos sowie von im Labor erzeugtem Hydroxylapatit und Tricalciumphosphat stellte SCHMITT (1969a,b) heraus, dass auf schwach sauren bis schwach alkalischen Böden AAC deutlich besser zur Differenzierung gut und schlecht löslicher / verfügbarer Phosphate geeignet war als NAC. Als Ursache wurde angeführt, dass mit NAC neben pflanzenverfügbaren P-Verbindungen eben auch solche mit schlechterer pflanzenphysiologischer Wirksamkeit extrahiert würden, wie insbesondere unaufgeschlossene oder bei der Ammonisierung rückgebildete basische Calciumphosphate (Hydroxylapatit) (HIGNETT und BRABSON, 1961; SCHMITT, 1969a,b). Ein unter Beteiligung sämtlicher LUFAs durchgeführter Methodenvergleich zwischen NAC nach Fresenius-Neubauer und AAC nach Petermann mit über 1100 Düngemittelproben ergab, dass die Mehrextraktion durch NAC im Gesamtdurchschnitt bei 1,5% P_2O_5 lag, jedoch je nach Produkt und Produzent sehr stark schwankte (NN, 1966). In einem Gefäßversuch mit 5 Triple-Superphosphaten bestätigten MULLINS et al. (1990) erneut, dass die NAC-Extraktion den kurzfristig (d. h. innerhalb der ersten Vegetationsperiode bzw. von <120 Tagen) pflanzenverfügbaren Anteil in diesen Düngern überschätzt, wobei hier als Grund die Bildung von P-Komplexen wie Fe- und Al-Phosphat bei der Düngerproduktion angesehen wurde, die zwar wasserunlöslich, aber mit NAC extrahierbar seien. Ähnliche Ergebnisse (d. h. schlechtere kurzfristige Pflanzenverfügbarkeit als laborreines MCP) erbrachten Gefäßversuche mit wasserunlöslichen, aber zumindest teilweise NAC-löslichen Rückständen von Mono-Ammoniumphosphaten (MAP) (BARTOS et al., 1991), die von SIKORA et al. (1989) als $AlNH_4HPO_4F_2$, $FeNH_4(HPO_4)_2$ und $MgAl(NH_4)2H(PO_4)_2F_2$ identifiziert wurden.

Ein guter Zusammenhang zwischen NAC-extrahiertem P und Ertrag bzw. P-Aufnahme im Gefäß- und Feldversuch wurde dagegen für direkt applizierte Rohphosphate gefunden (CHIEN und HAMMOND, 1978; LÉON et al., 1986). Für teilaufgeschlossene Rohphosphate fanden HAMMOND et al. (1989) keine Korrelation zwischen P-Aufnahme und NAC-extrahiertem P, während zwischen P-Aufnahme und der Summe aus wasser- und NAC-extrahierbarem P eine signifikante Korrelation bestand. In Versuchen von STEPHEN (1985) mit fein granuliertem teilaufgeschlossenem North Carolina Rohphosphat konnte eine entsprechende Korrelation mit NAC-extrahierbarem P allerdings nachgewiesen werden.

Zitronensäure

Für Thomasmehl wurde ein Zusammenhang zwischen seiner Zitronensäurelöslichkeit und seiner Wirksamkeit

im Vegetationsversuch bereits zum Ende des 19. Jahrhunderts durch umfassende Versuchsreihen des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen etabliert (MAERCKER, 1895). Entsprechend wurde die Extraktion mit 2%iger Zitronensäure nach P. Wagner 1899 als offizielle Verbandsmethode zur Wertschätzung der Thomasmehle festgesetzt (GERICKE, 1968). Die Gleichwertigkeit der zitronensäurelöslichen P-Fraktion von Thomasphosphat mit der wasserlöslichen P-Fraktion von Superphosphat wurde in den folgenden Jahrzehnten durch mehrere hundert Ergebnisse aus Gefäß- und Feldversuchen landwirtschaftlicher Versuchsstationen und agrikulturnchemischer Forschungsstätten bestätigt, die bei entsprechender Bemessung der P-Gaben jeweils vergleichbare Erträge erzielten (Zusammenfassung bei SCHEFFER, 1956, siehe auch GERICKE, 1968).

Anders als für Thomasmehl wurde jedoch in Vegetationsversuchen mit Rohphosphaten keine oder nur eine schlechte Übereinstimmung des zitronensäurelöslichen P mit dem P-Entzug bzw. Pflanzenertrag gefunden (SCHLEEDE et al., 1939; HOFMANN und MAGER, 1951). Auch Versuche mit Superphosphat zeigten keine gute Korrelation zwischen Zitronensäurelöslichkeit (2% nach offizieller Arbeitsvorschrift) und agronomischer Effizienz des Düngers (STEPHEN, 1982, etwas bessere Ergebnisse wurden allerdings mit einem auf pH5 eingestellten 2%igen Zitronensäureextrakt erzielt). Die Auswertung mehrerer Dauerversuche in Neuseeland zeigte, dass die Korrelation zwischen agronomischer Effizienz und Zitronensäurelöslichkeit auch stark vom Al- und Fe-Oxidgehalt des getesteten Superphosphates abhängig war (QUIN, 1982).

Ameisensäure

Die Extraktion mit Ameisensäure erlaubt eine zufriedenstellende Differenzierung vor allem der weicherdigen Rohphosphate (HOFMANN und MAGER, 1951; MÜLLER, 1968). Der Zusammenhang zwischen der Ameisensäurelöslichkeit der Rohphosphate und ihrer Pflanzenverfügbarkeit wurde auch im Feldversuch verschiedentlich belegt (GISIGER und PULVER, 1959; CHIEN und HAMMOND, 1978).

Anforderungen an ein chemisches Extraktionsverfahren zur Charakterisierung der Pflanzenverfügbarkeit von P aus Düngemitteln

Wie aus den obigen Ausführungen hervor geht, hat sich historisch bedingt eine Vielzahl unterschiedlicher Extraktionsverfahren zur Beschreibung der Pflanzenverfügbarkeit von Phosphor aus Düngemitteln entwickelt. Im Vordergrund stand dabei häufig das Bedürfnis der Düngemittelproduzenten nach einer Methode, die eine bestmögliche Differenzierung ihrer Produkte von bereits auf dem Markt befindlichen Düngern erlaubte. Die bislang publizierten Vegetationsversuche zum Vergleich bzw. zur Aussagekraft der einzelnen Extraktionsverfahren kommen, wie hier gezeigt, zu teils widersprüchlichen Ergebnissen.

Die Frage, welches Extraktionsmittel am besten geeignet ist, die Pflanzenverfügbarkeit eines Düngers abzuschätzen, muss allerdings auch vor dem Hintergrund des potentiell möglichen Ausnutzungsgrades des Düngers gesehen werden. Im Anwendungsjahr nutzen die Kulturpflanzen kaum mehr als 15 bis 20% des per Düngung verabreichten Phosphors aus. Der nicht ausgenutzte Rest verbleibt – abzüglich der Verluste durch Erosion und Auswaschung – im Boden und kann von den Früchten der Folgejahre weiter ausgenutzt werden (sog. Nachwirkung der Düngung). Entsprechend setzt sich die Gesamtwirkung eines Düngers, auch als „effektive“ oder „scheinbare“ Ausnutzung bezeichnet, zusammen aus der Wirkung bzw. Ausnutzung im Düngejahr („tatsächliche“ Ausnutzung) zuzüglich der Ausnutzung der im Boden angereicherten Düngernährstoffe aus voran gegangenen Düngungen (SCHNUG et al., 2003a). Der niedrige Ausnutzungsgrad des Dünger-P im Anwendungsjahr deutet bereits darauf hin, dass die Pflanzen ihren P-Bedarf zum größten Teil aus den Umwandlungsprodukten des aus früheren Düngungen im Boden angereicherten P decken. Diese Umwandlungsprodukte bestehen zum einen aus organischen P-Verbindungen, zum anderen aus anorganischen Bodenkolloide (Tone, Fe-/Al-(Hydr)oxide) sorbierten Phosphatanionen bzw. ausgefällten Fe-, Al- und Ca-Phosphaten (SCHACHTSCHABEL, 1960). Im Verlauf des Umwandlungsprozesses gehen die zunächst noch leicht mobilisierbaren Phosphate, sofern sie nicht von den Pflanzen ausgenutzt werden, über längere Zeiträume in immer energieärmere Formen über, bis sie unter den gegebenen Bedingungen thermodynamisch stabil sind. Damit ist auch ein Rückgang ihrer Löslichkeit und somit eine Fixierung der Phosphate im Boden verbunden (SCHNUG et al., 2003a). Jedoch bedeutet dieser Rückgang der Löslichkeit keineswegs eine endgültige Umwandlung des Phosphats in nicht pflanzenverfügbare Formen, denn sofern den Pflanzen weiterhin leicht verfügbare Phosphate zugeführt werden, vermögen sie gleichzeitig auch schwerer mobilisierbare Bodenphosphate aufzunehmen (SCHACHTSCHABEL, 1976, zitiert nach SCHNUG et al., 2003a). Wesentliche Voraussetzung einer hohen effektiven Ausnutzung bzw. Gesamtwirkung der Düngung ist daher, dass der gedüngte Phosphor binnen einer Vegetationsperiode in Lösung geht, um dann in die standortspezifische P-Dynamik mit einbezogen werden zu können. Was bedeutet dies nun im Hinblick auf die Anforderungen an eine brauchbare Extraktionsmethode zur Abschätzung der Pflanzenverfügbarkeit eines P-Düngers? Entscheidend ist, wie die obigen Ausführungen nahe legen, dass sich der Dünger-P in „angemessener“ Zeit im Boden umsetzt. Die Mehrzahl der landwirtschaftlich genutzten Böden in unseren Breiten liegt in einem pH-Bereich zwischen 5,5 und 7,5. Dieses Bodenmilieu spiegeln nur Wasser und neutrales Ammoniumcitrat als Extraktionsmittel wider, während 2%ige Ameisen- oder Zitronensäure pH-Werte um 2 aufweisen, alkalisches Ammoniumcitrat dagegen einem pH-Wert von ca. 10. Der „wirksame“, d. h. innerhalb einer Vegetationsperiode in Lösung gehende P-Gehalt eines Düngers wird daher nach SCHNUG et al. (2003a) am besten im Wasserextrakt bzw.

in (schwach) sauren Böden per Extraktion mit neutralem Ammoniumcitrat bestimmt.

Literatur

- ABRAHAMCZIK E., T. NIEDERMAIER, 1968: Chemische Prüfverfahren. In: SCHARRER, K., H. LINSER (Hrsg.): Handbuch der Pflanzenernährung und Düngung, Band 2: Boden und Düngemittel (2. Hälfte), 1555-1614.
- BARTOS, J.M., G.L. MULLINS, F.J. SIKORA, J.O. COPELAND, 1991: Availability of phosphorus in the water-insoluble fraction of monoammonium phosphate fertilizers. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55, 539-543.
- Bolan, N.S., M.J. Hedley, R. Harrison, A.C. Braithwaite, 1990: Influence of manufacturing variables on characteristics and the agronomic value of partially acidulated phosphate fertilizers. *Fertilizer Research* 26, 119-138.
- Brabson, J.A., W.G. Burch jr., 1964: How available is available? *J. Assoc. Offic. Agric. Chem.* 47(3), 439-442.
- BRAITHWAITE, A.C., 1987: The use of chemical solubility tests in comparing phosphate fertilizers. *Fertilizer Research* 12, 185-192.
- BRAITHWAITE, A.C., A.C. EATON, P.S. GROOM, 1989: Some factors associated with the use of the extractants 2% citric acid and 2% formic acid as estimators of available phosphorus in fertilizer products. *Fertilizer Research* 19, 175-181.
- BRAITHWAITE, A.C., A.C. EATON, P.S. GROOM, 1990: Factors affecting the solubility of phosphate rock residues in 2% citric acid and 2% formic acid. *Fertilizer Research* 23, 37-42.
- BRAITHWAITE, A.C., A.C. EATON, P.S. GROOM, 1992a: Evaluation of double extraction techniques as solubility tests for fertilizer products containing phosphate rock components. *Fertilizer Research* 31, 137-149.
- BRAITHWAITE, A.C., A.C. EATON, P.S. GROOM, 1992b: Chemical effects in the assessment of phosphate rock residues extracted from multicomponent fertilizers. *Fertilizer Research* 32, 343-350.
- CHIEN, S.H., 1993: Solubility assessment for fertilizer containing phosphate rock. *Fertilizer Research* 35, 93-99.
- CHIEN, S.H., L.L. HAMMOND, 1978: A comparison of various laboratory methods for predicting the agronomic potential of phosphate rocks for direct application. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42, 935-939.
- DEELEY, D.M., J.S. YEATES, R.J. GILKES, 1987: Chemical testing procedures for poorly soluble P fertilizers used on acid leaching sands. *Fertilizer Research* 14, 101-111.
- FINCK, A., 1992: Dünger und Düngung. Weinheim, VCH Verlagsges., ISBN 3-527-28356-0.
- FRESENIUS, R., C. NEUBAUER, E. LUCK, 1871: Gutachten über die besten Methoden der Analyse der künstlichen Dünger. *Fres. J. Anal. Chem.* 10(1), 133-158.
- GERICKE, S., 1952: Untersuchungen über die Löslichkeitsverhältnisse der Phosphorsäure in Thomasschlacken. *Stahl und Eisen* 72, 1580-1583.
- GERICKE, S., 1968: Thomasphosphat. In: Scharrer, K., H. Linsler (Hrsg.): Handbuch der Pflanzenernährung und Düngung, Band 2, Boden und Düngemittel (2. Hälfte), 1168-1202.
- GILLIAM, J.W., B. WRIGHT, 1964: Quality of phosphorus in mixed fertilizers as revealed by solubility in water, neutral ammonium citrate, and alkaline ammonium citrate solutions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 12(3), 205-207.
- GISIGER, L., H. PULVER, 1959: Von den Eigenschaften der Rohphosphate und ihrer Wirkung als Dünger. *Agrochimica* 103(112), 165-189.
- HAMMOND, L.L., S.H. CHIEN, A.H. ROY, A.U. MOKWUNYE, 1989: Solubility and agronomic effectiveness of partially acidulated phosphate rocks as influenced by their iron and aluminium oxide content. *Fertilizer Research* 19, 93-98.
- HAMMOND, L.L., S.H. CHIEN, J.R. POLO, 1980: Phosphorus availability from partial acidulation of two phosphate rocks. *Fertilizer Research* 1, 37-49.
- HIGGINS, D.J., 1982: Continuous solubility measurements on superphosphates. In: New Zealand Fertilizer Manufacturers' Research Association (Hrsg.): 7th Research Symposium: Superphosphates and other phosphate fertilizers – a current appraisal. Auckland, 17-18 November 1982, 19-23.
- HIGNETT, T.P., J.A. BRABSON, 1961: Evaluation of water-insoluble phosphorus in fertilizers by extraction with alkaline ammonium citrate solutions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 9(4), 272-276.
- HOFMANN, E., D. MAGER, 1951: Über Löslichkeit und Bewertung der Rohphosphate. *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde* 52(2), 116-120.

- JOULIE, M.H., 1873: Étude sur le dosage de l'acide phosphorique dans tous les produits qui intéressent l'agriculture et la physiologie. Le Moniteur Scientifique de Quesneville 3, 563-584.
- JUNGE, A., W. WERNER, 1989: Investigations on interactions of phosphorus compounds in partially acidulated phosphate rock and fertilizer effectiveness. *Fertilizer Research* 20, 129-134.
- LÉON, L.A., W.E. FENSTER, L.L. HAMMOND, 1986: Agronomic potential of eleven phosphate rocks from Brazil, Colombia, Perú and Venezuela. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50, 798-802.
- MAERCKER, M., 1895: Die Wertschätzung der Thomasmehle. Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen 45, 378-385.
- MARSCHNER, H., 2003: *Mineral Nutrition of Higher Plants*. London, Academic Press, ISBN 0-12-473543-6.
- MARTENS, P., 1943: Die 2%ige, mit Calciumcitrat gesättigte Citronensäurelösung und ihre lösende Wirkung auf die Phosphatdüngemittel. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 125(7-8), 245-256.
- MÜLLER, 1968: Feinvermahlendes Rohphosphat. In: SCHARRER, K., H. LINSER (Hrsg.): *Handbuch der Pflanzenernährung und Düngung*, Band 2: Boden und Düngemittel (2. Hälfte), 1129-1139.
- MULLINS, G.L., F.J. SIKORA, J.M. BARTOS, H.H. BRYANT, 1990: Plant availability of phosphorus in the water-insoluble fraction of commercial triple superphosphate fertilizers. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54, 1469-1472.
- NEUBAUER, H., 1933: Bewertung von Rhenaniaphosphaten. Verhandlungen der 52. (ordentlichen) Hauptversammlung des Verbandes. Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen 115, 26-27.
- NIKLAS, H., A. STROBEL, K. SCHARRER, 1926: *Fortschr. Landwirtschaft* 1, 365, 401.
- NN, 1966: Bericht über die Arbeitstagung der Fachgruppe Düngemitteluntersuchung am 12./13. Mai 1966 in Mannheim. *LUFA-Mitteilungen* 3, 37-38.
- PETERMANN, A., 1880: Ueber den landwirtschaftlichen Werth der sogenannten zurückgegangenen Phosphorsäure. Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen 24, 310-350.
- PROCHNOW, L.I., E.F. DILLARD, E.R. AUSTIN, S.H. CHIEN, C.G. CALVO, 2003: Modal analysis to estimate the composition of single superphosphates. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 34(15&16), 2131-2147.
- QUIN, B.F., 1982: The use of citric-acid soluble and water-soluble phosphate to assess the agronomic value of fertilizers. In: *New Zealand Fertilizer Manufacturers' Research Association (Hrsg.): 7th Research Symposium: Superphosphates and other phosphate fertilizers - a current appraisal*. Auckland, 17-18 November 1982, 40-54.
- RUSSELL, W.E., 1982: Measurement of phosphate availability and statutory requirements. In: *New Zealand Fertilizer Manufacturers' Research Association (Hrsg.): 7th Research Symposium: Superphosphates and other phosphate fertilizers - a current appraisal*. Auckland, 17-18 November 1982, 9-18.
- SCHACHTSCHABEL, P., 1960: Umwandlung der Düngerphosphate im Boden und Verfügbarkeit des Bodenphosphors. *Landwirtschaftliche Forschung SH* 14, 30-37.
- SCHACHTSCHABEL, P., 1976: Kapitel XI: Nährstoffe. In: SCHEFFER/SCHACHTSCHABEL (Hrsg.): *Lehrbuch der Bodenkunde*, 196-264.
- SCHEEL, K.C., 1968a: Glühphosphate. In: Scharrer, K., H. Linsler, (Hrsg.): *Handbuch der Pflanzenernährung und Düngung*, Band 2: Boden und Düngemittel (2. Hälfte), 1203-1216.
- SCHEEL, K.C., 1968b: Superphosphate. In: Scharrer K, H. Linsler (Hrsg.): *Handbuch der Pflanzenernährung und Düngung*, Band 2: Boden und Düngemittel (2. Hälfte), 1140-1167.
- SCHILLING, G., 2000: *Pflanzenernährung und Düngung*. Stuttgart, Verlag E. Ulmer, ISBN 3-8252-8189-2.
- Schleede, A., B. Meppen, O.B. Jörgensen, 1939: Zur Frage der Citronensäurelöslichkeit von Naturphosphaten (Apatiten). *Zeitschrift für Angewandte Chemie* 52(17), 316-319.
- SCHMITT, L., 1969a,b: Über die Beziehungen zwischen chemischer Löslichkeit und pflanzenphysiologischer Wirkung verschiedener Phosphatformen. 1. und 2. Mitteilung. *Landwirtschaftliche Forschung* 22 (2), 109-115 und 22(4), 314-325.
- SCHNUG, E., J. ROGASIK, S. HANEKLAUS, 2003a: Quantitative und qualitative Anforderungen der deutschen Landwirtschaft an Phosphor für die Düngung. In: Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen, Umweltbundesamt (Hrsg.): *Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall*. Tagungsband zum Symposium am 06.-07. Februar 2003, Berlin, 1/1-1/14.
- SCHNUG, E., J. ROGASIK, S. HANEKLAUS, 2003b: Die Ausnutzung von Phosphor aus Düngemitteln unter besonderer Berücksichtigung des ökologischen Landbaus. *Landbauforsch Völkenrode* 53(1), 1-11.
- SIKORA, J.F., E.F. DILLARD, J.P. COPELAND, J.M. BARTOS, 1989: Chemical characterization and bioavailability of phosphorus in water-insoluble fractions of three mono-ammonium phosphate fertilizers. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 72, 852-856.
- SIKORA, J.F., J.P. COPELAND, G.L. MULLINS, 1992: Apparent solubility products of phosphorus impurity compounds in commercial monoammonium phosphate fertilizers. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56, 402-407.
- SIKORA, J.F., G.L. MULLINS, 1995: Bioavailability of citrate-insoluble phosphorus in monoammonium phosphate and triple superphosphate fertilizers. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59, 1183-1188.
- STEPHEN, R.C., 1982: The relationship between phosphorus solubility of single superphosphate in different extractants and the dry matter production of ryegrass in pots. In: *New Zealand Fertilizer Manufacturers' Research Association (Hrsg.): 7th Research Symposium: Superphosphates and other phosphate fertilizers - a current appraisal*. Auckland, 17-18 November 1982, 24-31.
- STEPHEN, R.C., 1985: The agronomic value of products resulting from the partial acidulation of North Carolina phosphate rock with phosphoric acid. *Fertilizer Research* 8, 67-73.
- Stephen, R.C., L.M. Condon, 1986: An assessment of the agronomic efficiency of partially acidulated phosphate rock fertilizers. *Fertilizer Research* 10, 269-282.
- STROBEL, A., W. SCHROPP, K. SCHARRER, 1931: *Fortschr. Landwirtschaft* 6, 289.
- TERMAN, G.L., G.W. HOFFMAN, B.C. WRIGHT, 1964: Crop response to fertilizers in relation to content of "available" phosphorus. *Adv. Agron.* 16, 59-100.
- TRIMM, J.R., J.A. FARLEY, 1991: Rapid extraction of available phosphorus in fertilizers. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 74, 809-811.
- WERNER, W., 1967: *Die Rhenania-Dünger*. Monographie über Herstellung, Eigenschaften und Wirkung der Rhenania-Dünger. Hannover, Verlag M. & H. Schaper.