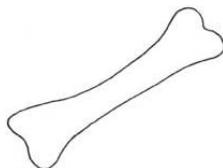
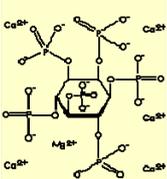


Vorkommen der Phosphate

- Primäre Phosphate ..
 - Primäre Phosphate Z.B: $K_1H_2PO_4$ oder Calciumdihydrogenphosphat, $Ca(H_2PO_4)_2$
 - Sekundäre Phosphate Z.B: K_2HPO_4 oder Calciumhydrogenphosphat, $CaHPO_4$
 - Tertiäre Phosphate Z.B: K_3PO_4 oder Calciumphosphat, $Ca_3(PO_4)_2$

 - Apatitbildung: v.a. in carbonatreichen Böden (pH > 7, hohe Ca^{2+} -Konz.).
 - Apatit = Calciumphosphat, allg. Formel: $Ca_5[X(PO_4)_3]$
 - $X = F, OH, Cl$
 - Im Organismus: Hydroxylapatit: $Ca_5[OH(PO_4)_3]$
- 
- Erheblicher Anteil an die organische Substanz des Bodens gebunden.
 - In Mineralböden: 20 - 80 % des Gesamtphosphor liegt als **organ.** Verbindungen vor.
 - Gesamtgehalt zwischen 0,02 und 0,15 %
 - Extreme sind:
 - **Podsole** mit nur 4% vom Gesamtphosphor in organischer Bindung, und
 - **humose** alpine Böden mit bis zu 90 %

Phosphatformen in Mineralböden

Organische P 25 – 65 %	Anorganische P 35 – 75 %	
Phytate Phytin-Derivate im Dauerhumus 	Orthophosphate: $H_2PO_4^-$, primäre Phosphate, HPO_4^{2-} , sekundäre Phosphate Ca- Phosphate (vorwiegend in Ca-haltigen Böden) Octo-Calciumphosphat * Hydroxyl- u. Fluorapatite abnehmende Löslichkeit	Al / Fe – Phosphate: Sorptive Bindung an: - Al / Fe – Oxide u. - Tonminerale Amorphe Fällungsprodukte - z. T. Einschlüsse, Okklusion - Sorption pH-Wert abhängig Verfügbarkeit sinkt mit: - abnehmender Oberfläche und - zunehmender Kristallisation



Entstehung der Phosphate

Ausgangsmaterial: Meist **Apatit** (primäres Phosphatmineral)

■ Die Bodenbildung führt zu:

□ organischen Phosphaten

- Phytate, in Nukleinsäuren, ATP, Fetten, ..

□ + anorganische Formen:

■ **Okkludierte** Fraktion:

- Phosphate an Fe- und Al-Mineralen, umgeben von einer Haut aus Fe-Hydroxidverbindungen.
- P- Adsorption an Fe³⁺-Oxihydrate: v.a. in sauren, gut durchlüfteten Böden
- Pedogenese: → abgeleitete Phosphate

■ **Nicht-okkludierte** Fraktion:

- Phosphat in der Bodenlösung
- Phosphat adsorbiert an Bodenoberfläche
- Phosphat in Mineralien



P Vorkommen als:



Apatit
 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$



Apatit : Rußland



Apatit



Variszit
 $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Strengit
 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



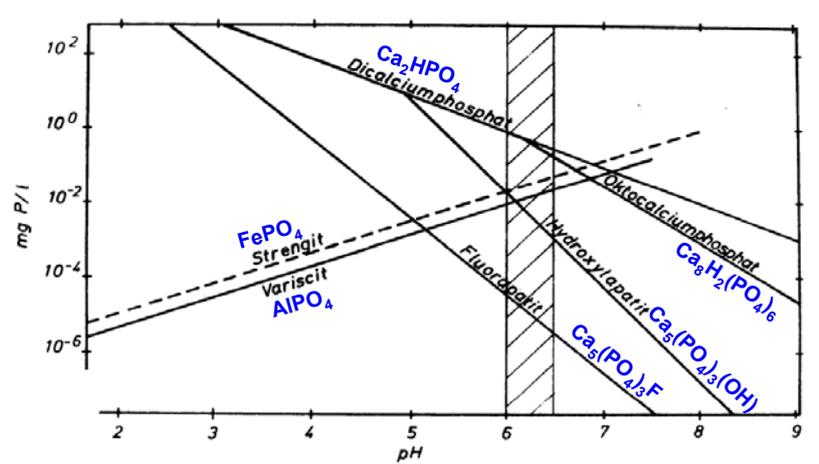
Vivianit
 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

- Die derzeit abbauwürdigen Reserven reichen für ca. 70-80 Jahre..
- Rohphosphate sind häufig mit Cadmium und Uran belastet.

Phosphat-Dynamik

- Umwandlung:
- Primäres Phosphat (z. B. Superphosphat) in:
 - sekundäres (1) und
 - Octo-Calciumphosphat (2)
 - in den meisten Böden sehr schnell, (bei ausreichend Ca in der Bodenlösung).
 - (1) und (2) noch gut pflanzenverfügbar,
 - Apatite schon weniger gut verfügbar.
 - Hydroxylapatit besser wasserlöslich als Chlor- oder Fluorapatit.

Löslichkeit der Phosphate in Abhängigkeit vom pH-Wert

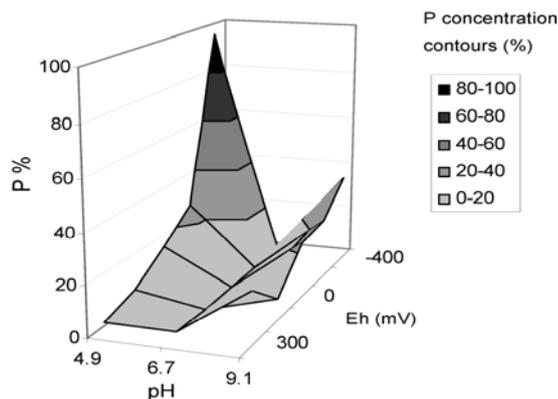


- Löslichkeit von anorganischen Phosphaten ermittelt bei 25°C (Amberger 1996)

Löslichkeit der Phosphate

- Entstehung und Löslichkeit der Phosphate werden v.a. bestimmt durch:
 - Ca-Ionenkonzentration und
 - pH Wert
- Je höher $[Ca^{2+}]$ und $[H^+]$ sind,
 - umso höher ist der Ca / P – Quotient und
 - umso geringer die Wasserlöslichkeit der Phosphate.
- Gleichgewichtsreaktionen:
 - $Ca(H_2PO_4)_2 + Ca^{2+} \rightarrow 2 CaHPO_4 + 2H^+$
 - $3CaHPO_4 + Ca^{2+} \rightarrow Ca_4H(PO_4)_3 + 2H^+$
 - $Ca_4H(PO_4)_3 + Ca^{2+} + H_2O \rightarrow Ca_5(PO_4)_3OH + 2H^+$
- Die Wasserlöslichkeit der Ca-Phosphate nimmt entsprechend der angeführten Reihung ab:
- $Ca(H_2PO_4)_2 > CaHPO_4 > Ca_4H(PO_4)_3 > Ca_5(PO_4)_3OH$
- Da die Auflösung von Fe- und Al-Oxiden stark vom Redoxpotential abhängen,
 - gibt auch die Elektronegativität d. Bodenlösung für $H_2PO_4^-$ Verfügbarkeit Ausschlag

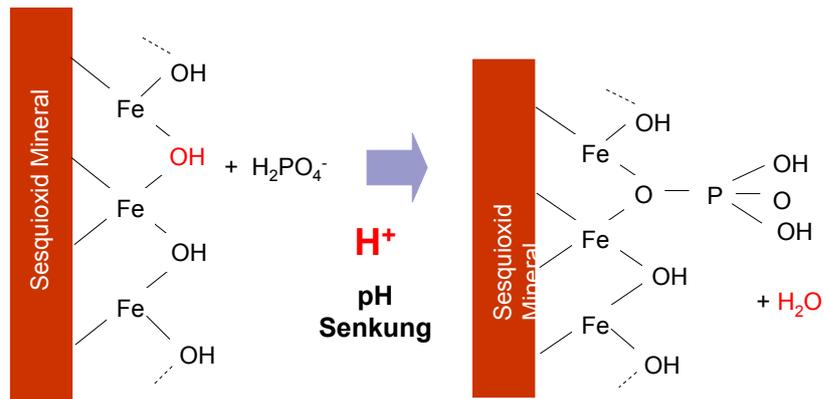
Niedriges Redoxpotential kann P Verfügbarkeit erhöhen



- **Abb.: P Verfügbarkeit aus einem Substrat, experimentell ermittelt** (Pratt; A. Shilton; S. Pratt; R. G. Haverkamp; I. Elmetri; *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 6585-6590.)
- For filter media which rely on Fe oxy adsorption mechanisms, such as melter slag, fluctuations in effluent redox potential (Eh) can significantly affect the filter's P retention, because oxidizing conditions favor the stability of Fe-oxys, which can adsorb P (10). Similarly, the reductive dissolution of Fe-oxys, and any associated adsorbed anions, occurs at low Eh (11). For example, in typical surface environments, goethite (FeOOH), one of the more common Fe compounds, undergoes reductive dissolution at -310 mV
- (10) Ollia, O. G.; Reddy, K. R. Influence of redox potential on phosphate-uptake by sediments in two sub-tropical eutrophic lakes. *Hydrobiologia* 1997. 346. 45-57. [CrossRef](#), [ICChemPort](#)

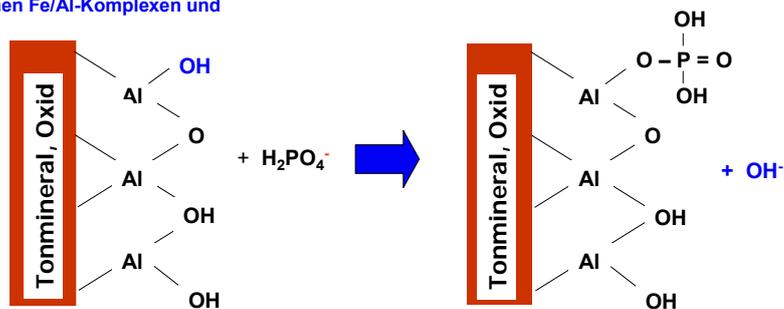
Adsorption mit Blick auf pH:

- Nährstoffe binden an den Oberflächen von Mineralen
 - P Sorption an (Sesqui-)Oxiden



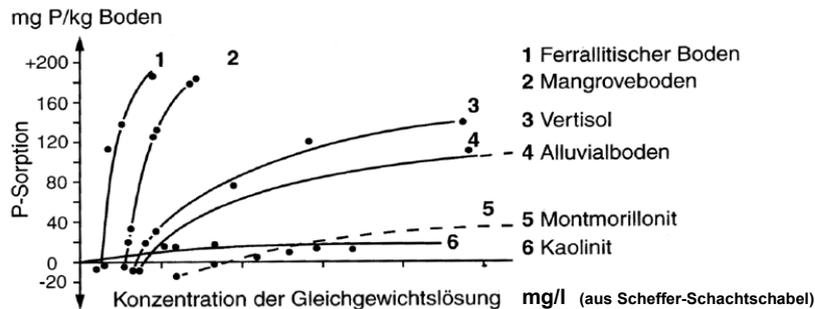
Oder Adsorption *via* Liganden-Umtausch

- Prinzip: Anlagerung von primärem P an Oberfläche mit Fe-OH – Gruppe
- OH⁻ tauscht gegen H₂PO₄⁻ aus.
- P nun „einzähnig“ mononuclear gebunden
- ein weiteres H⁺ kann abdissoziieren,
- weiteres OH⁻ freigesetzt, Phosphat zweizähnig, nunmehr relativ fest gebunden.
- V.a. bei niedrigen pH-Werten.
- Adsorption von Phosphat, Arsenat, Selenat und Molydat.
- Adsorption erfolgt an
 - Sesquioxiden (Fe/Al-Oxide),
 - Allophanen (wasserreiche sek. Al-silikate),
 - Tonmineralen,
 - organischen Fe/Al-Komplexen und
 - Calcit



P-Adsorption in verschiedenen Böden

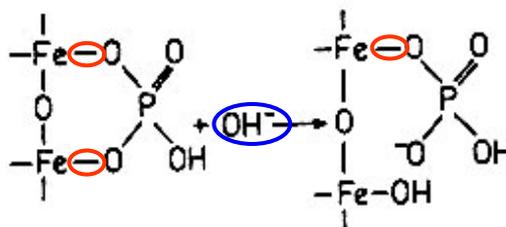
- Pufferkurven zw. löslichem und adsorbiertem P
 - Gleichgewichtsbeziehung bei verschiedenen Bodenarten (1-6)



- Gehalt an P-adsorbierenden Mineralen und deren Kristallinität sehr verschieden
 - → Unterschiede im P Adsorptionsvermögen der Böden.
- Ferrallitische Böden der Tropen
 - stark P-adsorbierend
- Organische Böden
 - geringe P-Adsorption
 - hier v.a. Ca-Phosphatumsatz

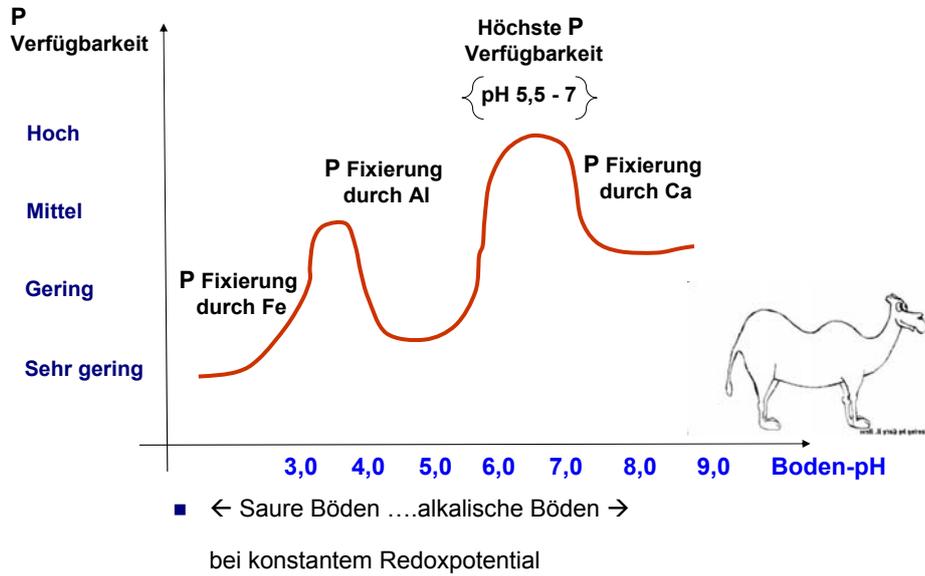
Adsorption ≠ P-Fällung!

- Dynamik der P-Adsorption ist grundsätzlich verschieden von jener der P-Fällung!
- P-Fällung:
 - sobald Löslichkeitsprodukt überschritten wird
 - unabhängig von bereits gefällter Menge.
 - relativ langsam, über längeren Zeitraum: ..Kristalle
 - Je kristalliner umso geringer seine Löslichkeit.
- P-Adsorption:
 - **Sättigung!**
 - Je mehr Phosphat bereits adsorbiert ist, umso weniger neu hinzu gekommenes Phosphat wird adsorbiert.
 - Schnell: v.a bei **niederen pH-Werten** Ausbildung „zweizählig“ (binuclear) gebundener Phosphate kommen:
- **Kalkung (pH-Wert Anhebung) macht die Adsorption rückgängig:**
 - **erhöhte P-Verfügbarkeit**
 - gebundenes Phosphat
 - Binuclear → mononuclear



P Verfügbarkeit vs. pH Wert

ÜBERSICHT!

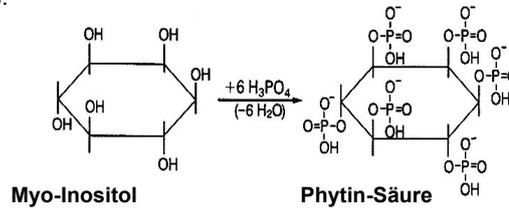


P-Dünger

HANDELSNAME	FORMEL	LÖSLICH IN	GESAMTGEHALT % P ₂ O ₅ (% Nebenbestandteile)	HERSTELLUNG
Superphosphat (= Ca-dihydrogenphosphat + Ca-sulfat)	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ (30 %)	Wasser (> 90 %), Rest in NH ₄ -Citrat	18 (CaSO ₄ , 50 %)	Rohphosphat
Triplephosphat	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	Wasser (100 %)	45	Rohphosphat + H ₂ SO ₄
Rhenaniaphosphat (Ca-, Na-siliciophosphat)	CaNaPO ₄ ·(Ca ₂ SiO ₄) (Näherungsformel)	alkalisch. NH ₄ -Citrat (100 %)	29 (Na, 12 %)	Glühen von Rohphosphat
Thomasphosphat (Ca-siliciophosphat)	Ca ₃ (PO ₄) ₂ ·(Ca ₂ SiO ₄) (Näherungsformel)	2%ige Citronensäure (100 %)	15 (CaO, 5 %)	Schmelzen von P-haltigem Roheisen
Novaphos (Gemisch aus Ca-phosphaten)	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ Ca ₃ (PO ₄) ₂	Wasser (40 %) Citronensäure 30 % Konz. Säuren (30 %)	23 (CaSO ₄)	Teilaufschluss von Rohphosphat
Hyperphos (Rohphosphat, Phosphorit)	Ca ₃ (PO ₄) ₂ (als Apatit)	2% Ameisensäure (80 %) konz. Säuren (20 %)	29	Vermahlung v. weicherdigem GafsaPhosphat
Rohphosphat	Ca ₃ (PO ₄) ₂ (als Apatit)	2% Ameisensäure (<65 %), konz. Säuren (>35 %)	30	Vermahlung weicherdiger Phosphate

Organische Phosphate

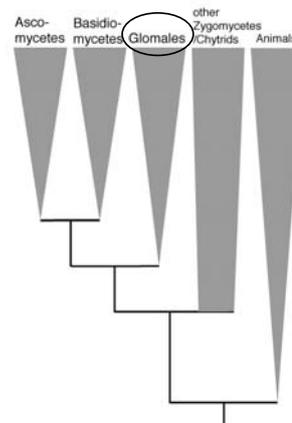
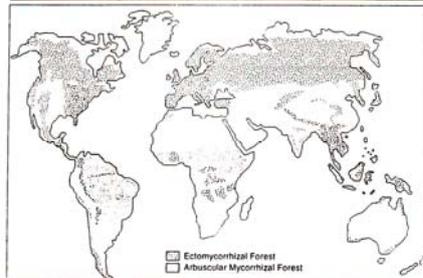
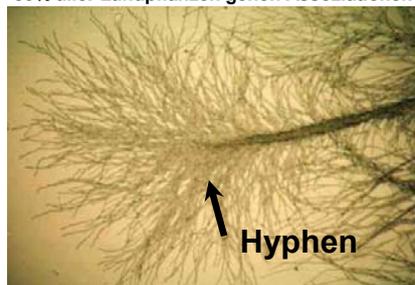
- Der Großteil der org. Bodenphosphate besteht aus Phosphatestern des Inositols.



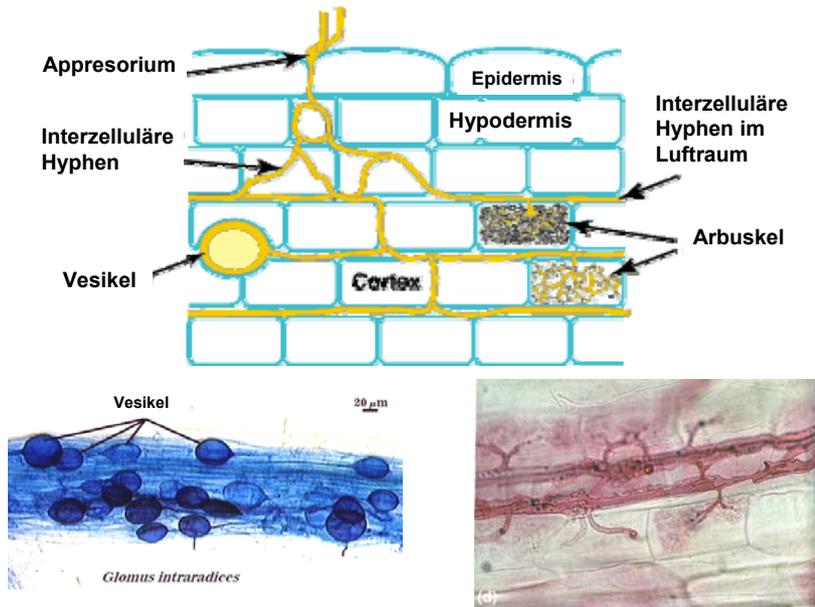
- bilden sich in allen Lebewesen bei der Phosphorylierung.
- wichtige Rolle beim **P** Umsatz und **P**- Nachlieferung in Bodenlösung.
- Der Anteil der Phospholipide und Nukleotid-Phosphate am gesamten org. **P** des Bodens beträgt nur wenige Prozent.

Arbuskuläre Mycorrhiza

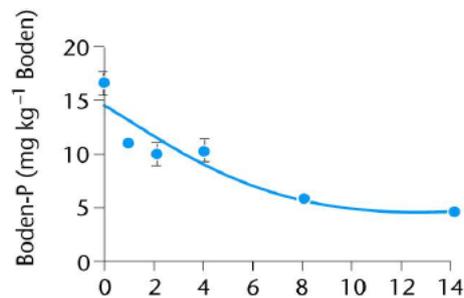
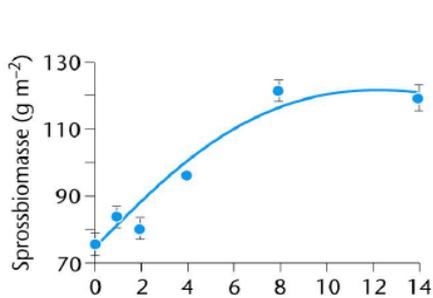
- V.a. Glomales, obligate Symbionten
- C im Austausch gg 15 Nährstoffe v.a. Phosphor und Wasser
- 80% aller Landpflanzen gehen Assoziationen mit Mycorrhizen ein



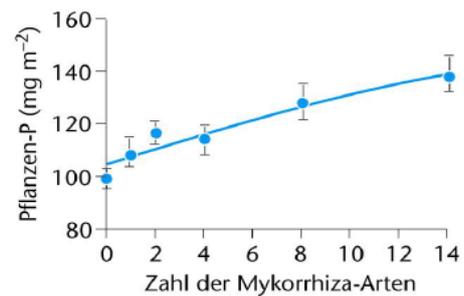
Mycorrhiza in Wurzeln



Einfluss der Mykorrhiza



- Die Artenzahl (1-14 ssp.) der VA-Mykorrhizaarten korreliert mit der P-Verfügbarkeit für die Pflanze (bzw. der P-Ausschöpfung aus dem Boden)



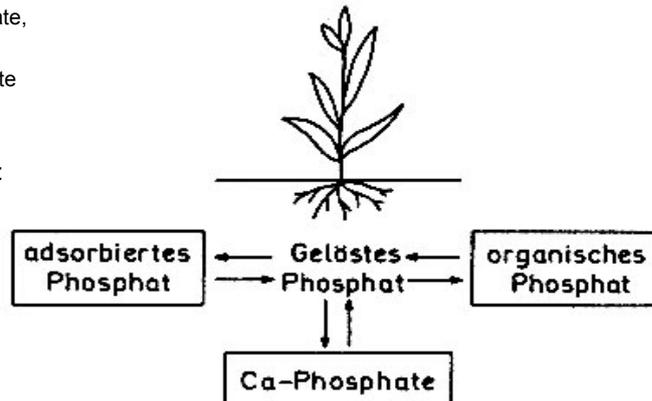
Phosphat-Gleichgewicht

- Rhizosphäre: Umsatz an org. P
- In kaltem Frühjahr:
 - mikrobieller Abbau behindert
 - P-Nachlieferung aus organischem Pool eingeschränkt
- Wichtigste Phosphatfraktionen: welche die Phosphatanlieferung an die Pflanzenwurzel bestimmen:
 - Adsorbierte Phosphate,
 - Ca-Phosphate und
 - organische Phosphate
- Komplexe Dynamik vereinfacht dargestellt:

Beziehung zwischen löslichem P

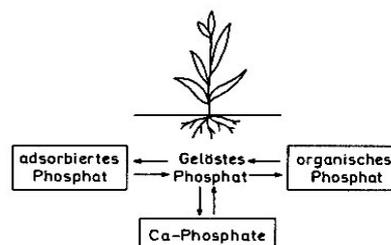
und

den wichtigsten P-Fractionen im Boden

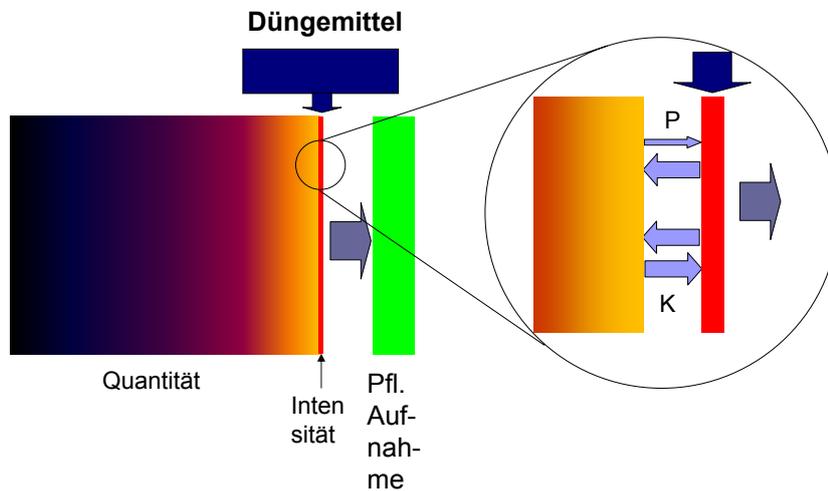


Phosphat

- Gleichgewichtsbeziehung der Fraktionen
 - „adsorbiertes Phosphat“
 - „Ca-Phosphat“
 - „organisches P“
 - über das „gelöste Phosphat“
- Zufuhr v. löslichem Phosphat: Düngung, Mineralisation
 - → Übergang eines Teils in die adsorbierte und in die gefällte Fraktion.
- Entzug v. Phosphat:
 - → Einspeisung in die Bodenlösung den Gleichgewichtsbedingungen entsprechend
- Gelöstes P ist leicht verfügbar.
 - = **isotopisch** austauschbares oder *labiles Phosphat*
- *Stabiles Phosphat*: nicht direkt austauschbar.
 - unlösliche Ca-Phosphate (Apatite)
 - das binucleare P
 - das okkludierte P und auch
 - die organischen P



Quantität und Intensität - Puffer-Kapazität



Hauptfraktionen P

■ *Gelöste Phosphate*

- = **P** in der Bodenlösung
- mitteleurop. Ackerböden: 0,5 – 1, kg / ha

■ *Labile Phosphate*

- an Oberflächen sorbiertes, ungelöstes **P**
- Dient rascher Gleichgewichtseinstellung
- durch Austauschvorgänge bestimmt (400 – 800 kg P / ha)

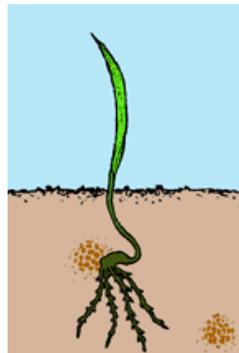
■ *Nicht labiles Phosphat*

- nur langsam in labilen pool übergeführt (Ausnahme: org. **P**)
- nicht austauschbar, okkludiert, in Mineralen und organisch gebunden
- in Summe bis 1,0 m Tiefe: 1500 – 3000 kg P / ha

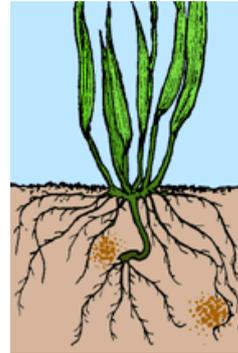
Einfluss: Ca und N auf Phosphat **Wichtig!**

- Absenkung der Ca^{2+} Konz. im Boden → Löslichkeit der Ca-Phosphate ↑
- **NO_3^- Ernährung:** → pH-Wert in Rhizosphäre ↑ (OH^- Ionen)
 - → Löslichkeit der Ca-Phosphate ↓
 - → Desorption der adsorbierten Fe- und Al- Phosphate ↑
 - → Bakterielle Mineralisation des org. gebundenen Phosphates ↑.
 - Umsatz organischer Substanz im Boden → P-Verfügbarkeit ↑
- **NH_4^+ Ernährung** → Niedrige pH-Werte in der Rhizosphäre
 - wirken genau entgegengesetzt.
- ..
- ..
- Beeinträchtigung der P Adsorption durch andere Anionen:
 - v.a. **Org. Anionen** (Säuren) und SiO_4^- ..
- SiO_4^- konkurriert als Anion mit Phosphat um Adsorption (pH 7-10):
 - $\text{H}_4\text{SiO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$

Bedeutung des Wurzelwachstums für die P Aufnahme



■ Primärwurzeln

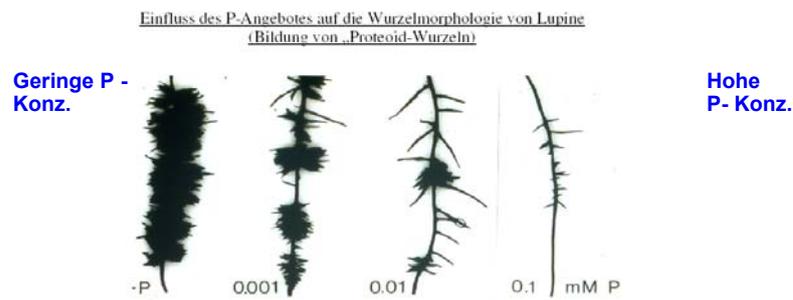


Sekundärwurzeln

müssen zum P Dünger 'hinwachsen'

Wurzelmorphologie und Phosphat

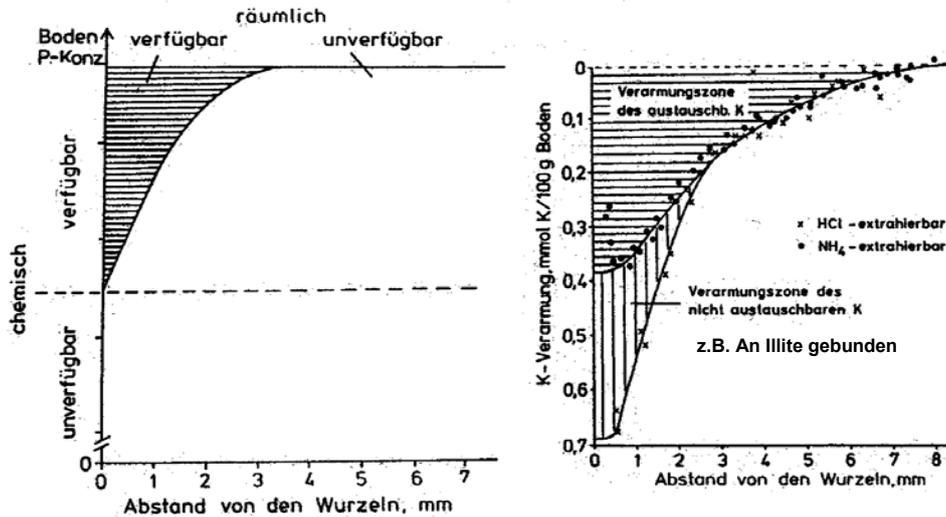
- Pflanzenwurzeln senken auch den *pH-Wert* ab:
 - bis 1 mM H⁺ / 100 g Boden
 - Beitrag zur Verfügbarkeit von Ca-Phosphaten ↑
- 2. Einflussgröße: *Länge der Wurzelhaare*
 - → Aufnahmeraten z. B.
 - Raps mit 10 µg P / cm Wurzellänge hat eine höhere Effizienz als
 - Mais mit 6 µg P / cm Wurzellänge



P Mobilisierung

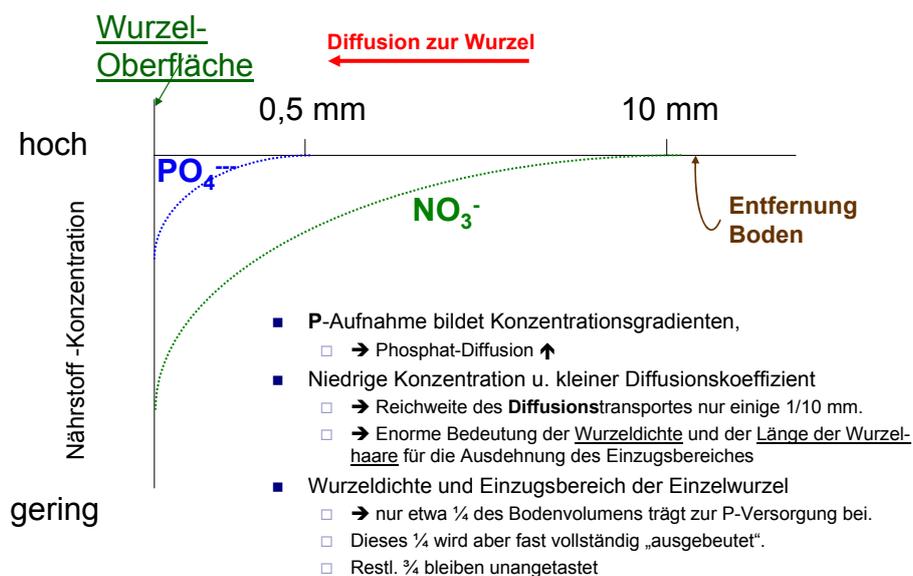
- abhängig von:
 - Pflanzenart
 - N-Quelle
 - mikrobieller Tätigkeit → Aktivität der Phosphatasen
- P-Aufnahme bildet Konzentrationsgradienten,
 - → Phosphat-Diffusion ↑
- Niedrige Konzentration u. kleiner Diffusionskoeffizient
 - → Reichweite des Diffusionstransportes nur einige 1/10 mm.
 - → Enorme Bedeutung der Wurzeldichte und der Länge der Wurzelhaare für die Ausdehnung des Einzugsbereiches zu.
- Wurzeldichte und Einzugsbereich der Einzelwurzel
 - → nur etwa ¼ des Bodenvolumens trägt zur P-Versorgung bei.
 - Dieses ¼ wird aber fast vollständig „ausgebeutet“.
 - Restl. ¾ bleiben unangetastet

P Versorgung und Wurzelabstand



■ Abb: Vergleich zwischen Verfügbarkeit von P (links) und K (rechts)

P vs. NO₃⁻ Versorgung und Wurzelabstand



P Aufnahme

- Beziehung zwischen P-Aufnahme und Stoffwechsel-Intensität
 - → Licht
 - KH-Status
- **P_i** der Pflanze gut beweglich,
 - wandert hauptsächlich in die jungen oberirdischen Organe.
 - beträchtliche Konzentration im Phloem-Saft
- Anreicherung und gleichmäßige Verteilung v.a im jüngsten Blatt;
 - in älteren Blättern Anreicherung in Blattadern und Blattstiel.
- akro- und basipetal gut beweglich
 - Bei Unterversorgung: Verlagerung aus älteren in jüngere Blätter.

P Verteilung: Abhängigkeit vom Entwicklungszustand d. Pfl.

- Z.B.: Wenn Blatt an einem Nodium inseriert ist,
 - → **P** wandert (bei Erbsen z. B.) in die → Hülse,
 - ansonsten basipetal (dem physiologischen „sink“ entsprechend).
- Metabolisierung:
 - $ADP + P \rightarrow ATP$ oder
 - einfache Veresterung mit Zucker-OH-Gruppen (Z.B.: Myo-Inositol)
 - Innerhalb weniger Minuten aufgenommenes **P_i** → **P** org.
 - Später Abgabe als anorganisches **P** ins Xylem
 - Weiterer Typ von Phosphatbindungen: Di-Ester (C-P-C)
 - Brückenbildung für Komplexe oder Makromoleküle.
 - rel. hohe Stabilität