



Das Lebensmittelministerium



## Düngewirkung von Gülle

Schriftenreihe der Sächsischen Landesanstalt für Landwirtschaft  
Heft 8 - 8. Jahrgang 2003

Untersuchungen zur Düngewirkung von  
Gülle unterschiedlicher Herkunft vor und  
nach der Behandlung in Biogasanlagen  
unter besonderer Berücksichtigung des  
Phosphors

## Inhaltsverzeichnis:

1	Einleitung	1
1.1	Chronik der Biogasgeschichte	2
2	Einige theoretische Grundlagen	2
2.1	Pflanzen im Agrarsystem	2
2.1.1	Grundlagen zur Mineralstoffernährung von Pflanzen, allgemeine Einflüsse und Wechselwirkungen	3
2.1.2	Phosphor, ein wesentliches Element der Pflanzenernährung	6
2.1.3	Erscheinungsformen von Phosphormangel bei Pflanzen, insbesondere bei Zea mays	6
2.2	Phosphate in komplexen Stoffgemischen wie Böden und biologisch-organische Dünger	8
2.2.1	Phosphorformen und Eigenschaften	10
2.2.2	Anorganische Phosphate	10
2.2.3	Organische Phosphate	12
2.2.4	Bestimmung der Phosphorformen	12
2.3	Phytinsäure und Phytase in komplexen Stoffgemischen wie Böden und biologisch-organische Dünger	14
2.3.1	Phytinsäure	15
2.3.2	Hydrolyse der Phytinsäure	16
3	Vergärung von Gülle	18
3.1	Aerobe Vergärung	18
3.2	Anaerobe Vergärung	19
3.2.1	Prozessablauf	19
4	Ergebnisse und Diskussion	21
4.1	Ausgangsmaterialien, Elementaranalysen	21
4.2	Kontinuierliche Wasser Extraktion (KWE) nach Suntheim	21
4.2.1	KWE an Schweinegülle	21
4.2.2	KWE an Rindergülle	25
4.2.3	Chemische Modifizierung von Rindergülle	26
4.2.4	Vergleich der KWE an Schweine- und Rindergülle	29
4.3	Ionenaustauscherchromatographie	30
4.4	Bodensäulen	31
4.4.1	Untersuchungen zum Elutionsverhalten der Schweinegülle auf der Bodensäule	31
4.4.2	Untersuchungen zum Elutionsverhalten der Rindergülle auf der Bodensäule	34
4.5	Auswertung der Gefäßversuche zur Düngewirksamkeit von Gülle	35
4.5.1	Auswertung des Gefäßversuches zur Düngewirksamkeit von Schweinegülle	35

4.5.2	Auswertung des Gefäßversuches zur Düngewirksamkeit von Rindergülle	40
4.5.3	Phosphorentzug bei Einsatz von Schweine- und Rindergülle beider Gefäßversuche	44
5	Zusammenfassung und Ausblick	45
6	Literatur	49
6.1	Literatur zur Pflanzenernährung	49
6.2	Literatur zur Analytik	50
6.3	Literatur zu Dünger, Boden, Gülle	51
6.4	Literatur zu HPLC - Methoden	54
6.5	Literatur zu Phytate und Enzyme	55
7	Anlagen	57
7.1	Arbeits- und Präparationsanleitungen	57
7.1.1	Vergärung von Gülle	57
7.1.2	Bestimmung des leichtlöslichen (pflanzenverfügbaren) Phosphors mittels Kontinuierlicher Wasserextraktion nach SUNTHEIM	60
7.1.3	Elution an Bodensäulen	61
7.1.4	Photometrische Phytinbestimmung - ein Methodenüberblick	63
7.1.5	Untersuchungen zur Trennung von anorganisch und organisch gebundenem Phosphor an Gülle mittels Ionenaustauscher	67
7.1.6	Arbeitsschema zur Neutralisierung und chemischen Modifizierung von Gülle	69
7.1.7	HPLC - Bestimmung von Phytinsäure - ein Literaturansatz	70
7.2	Abkürzungsverzeichnis	71
7.3	Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen	72

## 1 Einleitung

Gülle ist entsprechend dem Düngemittelgesetz vom 15. November 1977, in der Fassung ab Oktober 1996, Wirtschaftsdünger (KLUGE, EMBERT 1996). Gülle unterschiedlicher Herkunft beinhaltet unterschiedliche Anteile an organisch gebundenem Phosphor, der nicht pflanzenverfügbar ist und im Boden vertikal verlagert werden kann. Diese Verlagerung ist aus ökonomischen und ökologischen Gründen unerwünscht, weil sie zum Einen zu Nährstoffverlusten und zum Anderen zur Belastung des Grundwassers führen kann.

Hintergrund dieses Forschungsprojektes ist es, die Vorteile der anaeroben Vergärung nicht nur in der Erzeugung von Biogas sondern auch in der Verbesserung der Nährstoffwirkung der Gülle zu belegen. Wir erwarten, dass nach der Vergärung von Gülle ein hochwertigerer, ökologisch unbedenklicher, flüssiger N-P-K-haltiger Wirtschaftsdünger entsteht, der noch besser pflanzenbedarfsgerecht eingesetzt werden kann. Eine Düngung, die am Bedarf der Pflanzen orientiert ist wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst. Besonders zu beachten sind die Bodengüte, der pflanzenverfügbare Nährstoffvorrat im Boden, die Nährstoffnachlieferung, die Vorfrucht, der Pflanzenbestand, die jeweilige Witterung, die Ertragshöhe und die angestrebte Qualität der Ernteprodukte und nicht zuletzt die organische Düngung. Art und Umfang einer Düngung sollten jedoch auf der Grundlage aktueller Bodenuntersuchungen und geeigneter Beratungs- und Bilanzprogramme vorgenommen werden. In der praktischen Landwirtschaft werden folgende Richtwerte für die Nährstoffgehalte von Gülle und Jauche eingesetzt. Ausbringungsverlust sind in der Darstellung nicht berücksichtigt.

**Tabelle 1: Mittlere Nährstoffgehalte von Gülle und Jauche**

		TS	Nährstoffgehalt [kg/m <sup>3</sup> ]					
		[%]	N <sub>ges.</sub>	NH <sub>4</sub> -N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P	K <sub>2</sub> O	K
<b>Jauche</b>	Rind	2	2,2	1,9	0,23	0,10	7,80	6,50
	Schwein	2	2,5	2,2	0,92	0,40	3,60	3,00
<b>Gülle, dünn</b>	Rind	4	1,8	0,8	1,19	0,52	2,99	2,49
	Schwein	4	2,7	1,8	2,89	1,26	1,79	1,49
	Geflügel	4	3,0	1,7	4,99	2,18	2,99	2,49
<b>Gülle, mittel</b>	Rind	8	3,5	1,8	1,49	0,65	5,98	4,98
	Schwein	8	5,3	3,4	3,50	1,53	2,99	2,49
	Geflügel	8	5,9	3,2	9,48	4,14	4,78	3,98
<b>Gülle, dick</b>	Rind	12	5,3	2,7	3,69	1,61	8,87	7,39
	Schwein	12	8,0	5,2	8,68	3,79	5,47	4,56
	Geflügel	12	8,6	4,7	12,57	5,49	6,47	5,39

(ALBERT, ERNST, FÖRSTER 1996)

Die in Tabelle 1 aufgeführten Nährstoffgehalte wurden unter Annahme einer mittleren Dichte von 1.000 kg/m<sup>3</sup> (KORIATH 1975) in Nährstoffgehalte in % TM umgerechnet, da somit ein direkter Vergleich mit den Untersuchungsergebnissen vorliegender Arbeit ermöglicht wird.

**Tabelle 2: Mittlere Nährstoffgehalte von Gülle und Jauche, umgerechnet**

		TS	Nährstoffgehalt [% TM]					
		[%]	N <sub>ges.</sub>	NH <sub>4</sub> -N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P	K <sub>2</sub> O	K
<b>Jauche</b>	Rind	2	11,0	9,5	1,2	0,5	39,0	32,5
	Schwein	2	12,5	11,0	4,6	2,0	18,0	15,0
<b>Gülle, dünn</b>	Rind	4	4,5	2,0	3,0	1,3	7,5	6,2
	Schwein	4	6,8	4,5	7,2	3,2	4,5	3,7
	Geflügel	4	7,6	4,3	12,5	5,5	7,5	6,2
<b>Gülle, mittel</b>	Rind	8	4,4	2,3	1,9	0,8	7,5	6,2
	Schwein	8	6,6	4,3	4,4	1,9	3,7	3,1
	Geflügel	8	7,4	4,0	11,9	5,2	6,0	5,0
<b>Gülle, dick</b>	Rind	12	4,4	2,3	3,1	1,3	7,4	6,2
	Schwein	12	6,7	4,3	7,2	3,2	4,6	3,8
	Geflügel	12	7,2	3,9	10,5	4,6	5,4	4,5

Werden die in Tabelle 2 wiedergegebenen Zahlenwerte mit zehn multipliziert, erhält man den Nährstoffgehalt in g Nährstoff pro kg Trockensubstanz.

### 1.1 Chronik der Biogasgeschichte

Anfang 1950 begann die "Biogasbewegung" mit der Vergärung von Festmist.

1973 Erdölkrise - Weiterführung der Biogastechnik.

1994 Inkrafttreten des Stromeinspeisegesetzes, verbesserte Motorentechnik, Einsatz von Kofermentaten.

April 2000 Gesetz über erneuerbare Energien.

## 2 Einige theoretische Grundlagen

### 2.1 Pflanzen im Agrarökosystem

Pflanzen sind einzig und allein in der Lage, unter Nutzung der Sonnenenergie (Primärenergie) Kohlendioxid und Wasser im Prozess der Photosynthese (autotrophe Ernährung) in Zucker umzuwandeln. In nachgeschalteten Stoffwechselschritten werden unter Aufnahme von Wasser und darin gelösten Mineralien weitere hochwertige, organische Substanzen hohen Energiegehaltes gebildet. Grüne Pflanzen sind daher Voraussetzung allen tierischen und menschlichen Lebens (heterotrophe Ernährung) auf diesem Planet. "Nebenprodukt" der Photosynthese ist der für sich heterotroph ernährende Organismen lebensnotwendige Sauerstoff.

Die pflanzliche Substanzproduktion wird durch abiotische Faktoren wie das Klima und klimarelevanter Umweltfaktoren wie Wasser, Strahlung, Kohlendioxidangebot, Schadgase, saurer Regen, sowie Standortfaktoren wie geographische Lage, Exposition, Hangneigung, Relief und nicht zuletzt

Bodenfaktoren wie Bodenart, Bodengefüge, Aggregationszustand und Textur sowie der Trophie, beeinflusst. Die große Bedeutung der Bodenfruchtbarkeit brachte schon JUSTUS VON LIEBIG (1803 - 1873) mit folgenden Worten zum Ausdruck: "Immer und zu allen Zeiten ist es der Boden mit seiner Fruchtbarkeit gewesen, der über das Wohl und Wehe eines Volkes entschieden hat." (ROEMER, SCHEFFER 1959). Die folgende Abbildung zeigt die Einflüsse physikalisch-chemischer Bodenparameter auf die Nährstoffverfügbarkeit:

Veränderung	verfügbare Nährstoffe			nicht-verfügbare Nährstoffe
	wasserlösliche Nährstoffe	austauschbare Nährstoffe	leichtmobilisierbare Reserven	schwermobilisierbare Reserven
1a. zunehmende Feuchtigkeit	sinkende Konzentration, rel. mehr 1-wert. Kationen	rel. stärkere Sorption 2-wert. Kationen	steigende Mobilisierung	meist steigende Nachlieferung
1b. zunehmende Trockenheit	steigende Konzentration, rel. mehr 2-wert. Kationen	rel. schwächere Sorption 2-wert. Kationen	steigende Immobilisierung	steigende Festlegung
2a. pH-Senkung (Versauerung)	Zunahme von Fe, Mn Abnahme von Ca, Mg, P, Mo		steigende Mobilisierung von Fe, Mn steigende Immobilisierung von P, Mo	
2b. pH-Erhöhung (Alkalisierung)	Abnahme von Fe, Mn, B, Cu, Zn Zunahme von Ca, Mg, P, Mo		steigende Immobilisierung von Fe, Mn, B, Cu, Zn steigende Mobilisierung von P, Mo	
3a. Verlust durch Entzug und Auswaschung	starke Verarmung	Verarmung	wegende Mobilisierung	oft steigende Nachlieferung
3b. Zufuhr durch Düngung, etc.	starke Anreicherung	Anreicherung	steigende Immobilisierung	z.T. steigende Festlegung

Abbildung 1: Nährstoffverfügbarkeit (SCHILLING, 1987 b)

Weiterhin wirken auf die Pflanzen biologische Faktoren wie beispielsweise das art- und sortenspezifische genotypische Potential eben der Pflanzen, Konkurrenz und Befall durch Schadorganismen (AMBERGER 1988). Es stellt sich somit ein komplexes Gefüge von sich gegenseitig beeinflussenden Wirkmechanismen dar, das im Rahmen des Projektes keinesfalls untersucht werden kann. Einige Wechselwirkungen sollen jedoch im Folgenden zumindest von theoretischer Seite etwas näher betrachtet werden.

### 2.1.1 Grundlagen zur Mineralstoffernährung von Pflanzen, allgemeine Einflüsse und Wechselwirkungen.

Für eine ungestörte Entwicklung benötigen die Pflanzen verschiedene chemische Elemente, die bestimmte Funktionen in ihrem Stoffwechsel zu erfüllen haben. Als Makronährstoffe gelten die Elemente N, P, K, S, Ca und Mg. Zu den Mikronährstoffen werden die Elemente B, Cl, Mo, Cu, Fe, Mn und Zn gerechnet. Weitere, zum Teil als nützlich bezeichnete Elemente sind Al, Co, Na, Ni, Si, V und F. Die Schwermetalle Cd, Cr, Hg und Pb wirken schon in sehr geringen Mengen phytotoxisch (BERGMANN 1993, SAALBACH 1972, 1973). Ein Mangel oder Fehlen auch nur eines Elementes führt zu Störungen im Pflanzenwachstum, die sich in definierten Symptomen äußern (LIBBERT 1987;

SCHILLING 1987 a). Das gilt auch, wenn alle übrigen Nährelemente in ausreichender Menge vorliegen (Minimumgesetz von J. v. LIEBIG). Ein Überschuss an Nährelementen führt ebenso wie der Mangel zu Schäden (Phytotoxizität). Es kann nicht immer zwischen Pflanzennährstoffen und Pflanzenschadstoffen unterschieden werden. Für die pflanzenphysiologische Wirkung ausschlaggebend ist die Dosis des Stoffes. So formulierte PARACELsus um 1500: "Kein Ding an sich ist Gift. Allein die Dosis macht es, das ein Ding Gift ist". Die Pflanzenentwicklung wird durch die Begriffe Wachstum und Differenzierung charakterisiert. Das Wachstum höherer Pflanzen wird in agronomisch-ökonomischer Betrachtungsweise als eine unumkehrbare (irreversible) Substanzzunahme, die sich in einer Zunahme des Frisch- und Trockengewichtes manifestiert, gesehen. In einer biochemisch-physiologischen Sichtweise wird das Wachstum als Zunahme der Desoxyribonucleinsäure (DNS) oder des Proteins gesehen. Die Differenzierung ist die Ausbildung und Veränderung von Zellen und Geweben im Verlauf der Entwicklung der Individuen. Sämtliche Lebensäußerungen der Pflanzen erfolgen letztendlich nach einem genetisch festgelegten "Plan", werden aber in erheblichem Umfang durch äußere Faktoren (Umwelt) beeinflusst.

Das Ziel einer jeden Düngung ist es, durch eine optimale (nicht maximale!) Nährstoffversorgung der Kulturpflanzen neben hohen Erträgen auch Produkte mit einem hohen Gehalt wertbestimmender Inhaltsstoffe (Eiweiße, Fette, Kohlenhydrate, Vitamine, akzessorische Bestandteile, Ballaststoffe, Mineralstoffe) unter einer möglichst weitgehenden Vermeidung von Umweltbelastungen zu erzeugen (SCHILLING 2000, LÜBBEN 1991; FINCK 1969).

E. A. MITSCHERLICH prägte in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts den Begriff Wachstumsfaktor, einer Größe, die durch Menge und Qualität des Pflanzenertrages, sowie Nähr- und Futterwert beeinflusst wird. MITSCHERLICH unterscheidet die inneren Wachstumsfaktoren, die genetisch bestimmt sind, von den äußeren Wachstumsfaktoren. Die inneren Wachstumsfaktoren können durch Züchtung und "genetic engineering" beeinflusst werden.

Zu den äußeren Wachstumsfaktoren zählen das Klima, der Boden, der neben vielen weiteren Funktionen die Rolle des Wasservermittlers innehat, sowie die mineralische und organische Düngung. Der Boden mit seiner Vielzahl an Eigenschaften, die von seiner Zusammensetzung, Korngrößenverteilung, Bodengefüge, Sorptionsvermögen, Nährstoffgehalten und nicht zuletzt seiner Organismen- (Collembolen, Lumbricide ...) und Mikroorganismenaktivität (Bakterien, Pilze, Actinomyceten, Algen ...) übt einen wesentlichen Einfluss auf die Entwicklung der Kulturpflanzen aus. Schon allein die Organismenaktivität der Bodenfauna und -flora kann nicht pflanzenverfügbare, im Boden festgelegte Nährstoffe in eine pflanzenverfügbare Form überführen. Weiterhin wird der Boden durch derartige biologische Vorgänge belüftet, drainiert und erhält die passende Krümelstruktur, auch "Gare" genannt. Die positive Wirkung des Bodenlebens auf die Kulturpflanzen war schon im Altertum bekannt und PLINIUS D. ÄLTERE (23 - 79 n. Christi) schrieb dazu: "Jenes Land ist gut, das sobald es aufgepflügt ist, von gierigen Vögeln überfallen wird, die den Pflug begleiten."

Die physikalisch-chemischen Wechselwirkungen zwischen Wurzel und Boden veranschaulicht in vereinfachter Form die folgende Abbildung.

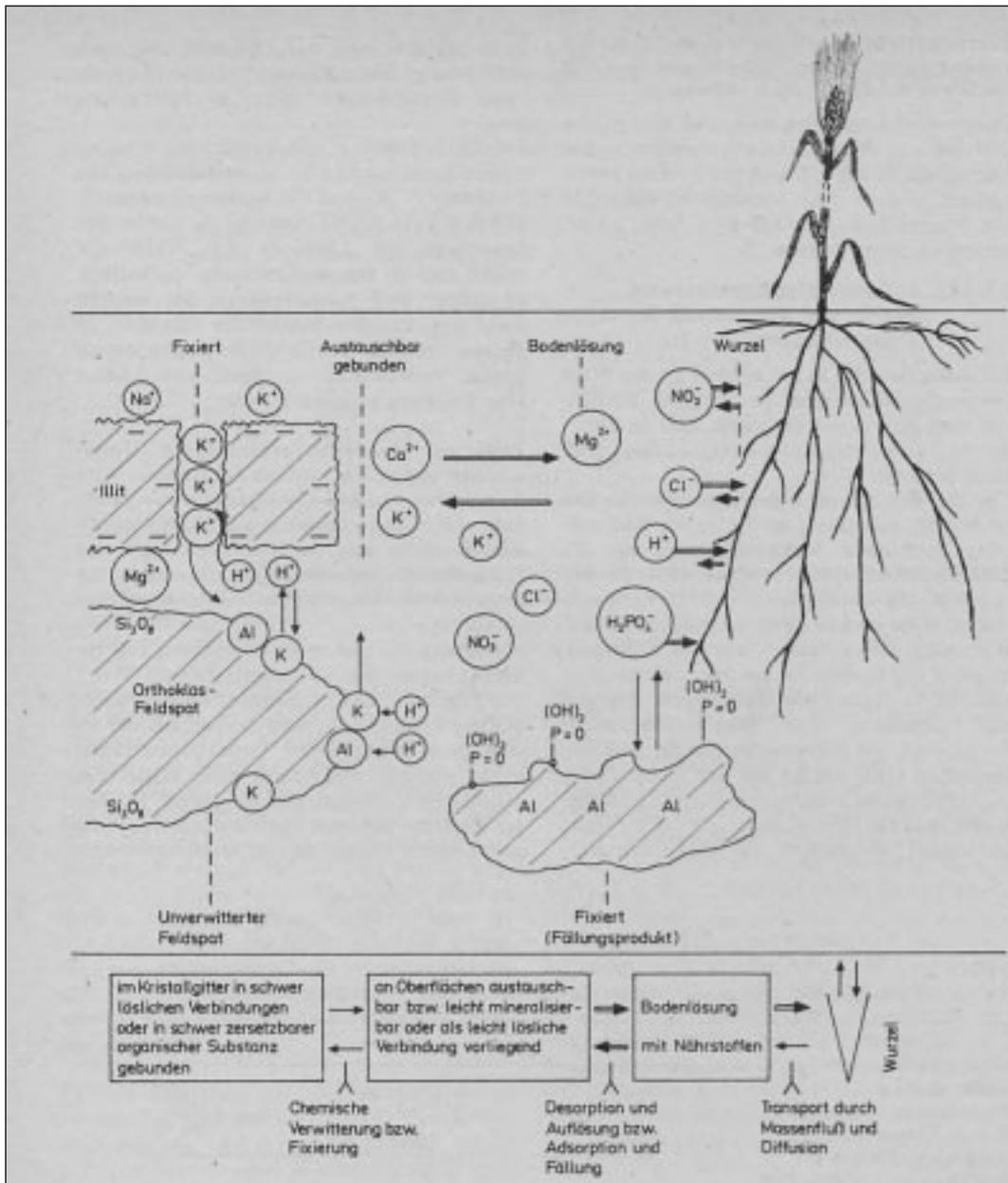


Abbildung 2: Nährstoffdynamik (SCHILLING, 1987 b)

Alle diese Einzelfaktoren und ihre Wechselwirkungen ergeben das Ertragspotential eines Standortes. Während die klimatischen und geographischen Faktoren nicht beeinflusst werden können, ist es der modernen Landwirtschaft durchaus möglich, pedogene und phytogene Faktoren bereits maßgeblich zu beeinflussen.

### **2.1.2 Phosphor, ein wesentliches Element der Pflanzenernährung**

Der Phosphoranteil pflanzlicher Biomasse beträgt im allgemeinen 0,1 bis etwa 0,5 % der Trockenmasse. In der Pflanze liegt der Phosphor stets in seiner höchsten Oxidationsstufe als Orthophosphat vor und ist ein lebensnotwendiger Zellbestandteil. Beispiele sind die Phospholipide wie Lecithin, die unentbehrliche Bestandteile von Zellmembranen wie beispielsweise im Tonoplast, Plasmalemma und dem Chloroplast bilden. Als Nukleinsäurebestandteil (DNS, RNS) gehört das Phosphation zu Strukturelementen die Lebensvorgänge steuern und Erbinformationen übertragen. Nicht zuletzt ist das Phosphation Bestandteil von Verbindungen des Energiestoffwechsels wie AMP, ADP, ATP, NAD ↔ NADH, NADP ↔ NADPH, den wichtigsten Energieträgern des Zellstoffwechsels. Als Bestandteil funktionaler Gruppen der verschiedensten Enzyme und Coenzyme ist es unmittelbar am Kohlehydrat-, Fett- und Eiweißstoffwechsel beteiligt. Durch Esterbildung, beispielsweise mit Zuckern, werden organische Verbindungen für Folgereaktionen (Stärkesynthese, Atmung) aktiviert (BORRISS, LIBBERT 1984, SCHOPFER, BRENNICKE 1999).

Phosphormangel hemmt den Ablauf des Tricarbonsäurezyklus und der Eiweißsynthese. Im ersten Fall reichern sich Brenztraubensäure, im anderen Fall nichteiweißartige Stickstoffverbindungen an. Eine Hemmung des Stärke- und Zelluloseaufbaues führt zur vermehrten Anreicherung von Zuckern. Dadurch wird die Anthozyansynthese verstärkt. Extremer Phosphormangel hemmt letztendlich auch den Zuckerstoffwechsel. Wichtigste pflanzliche Phosphorspeicherform ist das Phytin, das in Körnern und Samen bis über 80 % des Gesamtphosphors enthält (Punkt 2.2 „Phosphate in komplexen Stoffgemischen wie Böden und biologisch-organische Dünger“ und dazugehörige Unterpunkte).

Aufgrund seiner Schlüsselposition im Energiestoffwechsel müsste bei Phosphormangel mit einem raschen Zelltod gerechnet werden. Das ist aber im Gegensatz zum Mangel anderer Nährelemente nicht der Fall. Eine bei sinkendem Phosphorspiegel steigende Phosphataseaktivität verhindert extreme Phosphorverluste. Die Phosphatase bewirkt eine zunehmende Wiederfreisetzung von Phosphationen aus organischen Phosphorverbindungen. Die Phosphationen werden somit in einer Art Kreisprozess immer wieder in den Stoffwechsel einbezogen. Somit kann die Pflanze zunächst ihre Lebensvorgänge aufrechterhalten. Es erfolgt jedoch keine erweiterte Reproduktion, die Zellteilung wird minimiert (LIBBERT 1987).

Aktiv wachsende Jungpflanzen haben einen erhöhten Phosphorbedarf. Phosphormangel wirkt sich daher bei jungen, schnell wachsenden Pflanzen besonders deutlich aus.

### **2.1.3 Erscheinungsformen von Phosphormangel bei Pflanzen, insbesondere bei Zea mays**

Phosphormangel führt je nach Stärke zur Hemmung des Wachstums, das bis zum Wachstumsstillstand gehen kann. Die Blätter nehmen eine dunkelgrüne, stumpfdunkelgrüne bis blaugrüne oder

schmutzigrüne Farbe an. Da das Blattwachstum gehemmt wird, die Chlorophyllbildung jedoch nur unwesentlich beeinträchtigt ist, erklärt sich der erhöhte Chlorophyllgehalt pro Flächeneinheit. Es erhöht sich der Anteil des blaugrünem Chlorophyll a gegenüber dem gelbgrünen Chlorophyll b. Der Quotient Chlorophyll a/Chlorophyll b steigt an. Teilweise nehmen die Blätter eine rötliche bis purpurrote Färbung (Anthozyanbildung) an. Neugebildete Blätter bleiben klein. Bevor es zu Absterbeerscheinungen kommt, können die Pflanzen lange Zeit verharren. Weiterhin verzögert Phosphormangel den Blüh- und Reifezeitpunkt. Bei Getreide sinkt der Kornertrag drastisch. In den Phasen des intensiven Wachstums ist der Phosphorbedarf am größten. Beim Getreide ist der Phosphorbedarf vom Schossbeginn bis zum Beginn des Ährenschiebens besonders groß. Trockenheit und niedrige Temperaturen hemmen die Phosphoraufnahme der Pflanzen, so dass insbesondere junge Pflanzen bei Einwirkung dieser Stressoren auch auf gut mit Phosphor versorgten Böden Phosphormangelerscheinungen ausbilden können, die aber nach Wegfall der Stressoren ohne Düngung wieder verschwinden. Kalte Böden hemmen das Wurzelwachstum. Damit wird die Phosphoraufnahme durch die Wurzel reduziert. Sauerstoffmangel im Boden (oftmals durch Bodenverdichtung verursacht) induziert ebenfalls Phosphormangelschadbilder (BERGMANN 1986, 1993).

Mais ist besonders im Jugendstadium sehr phosphorbedürftig. Durch Phosphormangel im Jugendstadium verursachte Wachstumsbeeinträchtigungen gleicht er auch bei nachträglicher Düngung nicht vollständig aus. Ertragseinbußen sind die sichere Folge. Die älteren Blätter des Mais, insbesondere an Jungpflanzen, sind von tiefpurpurner Färbung. Die übrigen Blätter sind von kräftigem Dunkelgrün. Ältere Blätter sterben unter Eindrehen mit überwiegend brauner Färbung ab. Von Phosphormangel gekennzeichnete Maispflanzen haben dünne Stängel, eine verzögerte Reife und unregelmäßige Körnerreihen im Kolben.

Phosphor nimmt im pflanzlichen Stoffwechsel eine Schlüsselposition ein. Ausgewachsene Maispflanzen nehmen daher über ein breites Nährstoffspektrum des Bodens etwa gleiche Phosphatmengen bezüglich ihrer Trockenmasse auf. Für Mais werden in der Fachliteratur oftmals Grenzwerte der Nährstoffe und von Nährstoffquotienten angegeben. Im folgendem eine Zusammenstellung derartiger Angaben:

**Tabelle 3: Ausreichende Mineralstoffgehalte Zea mays (40 bis 60 cm Wuchshöhe, voll entwickelte Blätter (BERGMANN 1986))**

Element	in %TM				in ppm (mg/kg)					
	N	P	K	Ca	Mg	B	Mo	Cu	Mn	Zn
unterer Wert	3,50	0,35	3,00	0,30	0,25	7	0,20	7	40	30
oberer Wert	5,00	0,60	4,50	1,00	0,60	15	0,50	15	100	70

**Tabelle 4: Einige optimale Nährstoffverhältnisse Zea mays (BERGMANN 1993)**

N/K			N/P			K/P		
min.	opt.	max.	min.	opt.	max.	min.	opt.	max.
1,09	1,23	1,38	8,99	10,11	11,4	7,62	8,57	9,64

**Tabelle 5: Normale Nährstoffverhältnisse Zea mays, bezogen auf ppm (DENNIS 1971)\* SAALBACH 1972, 1973**

Verhältnis	N/Zn	P/Zn	Ca/B	Fe/Mn	S/Zn	S/Mn	K/Mn	Fe/Cu	Fe/Cu+Zn	N/S*
	1000	100	300	2	80	30	400	12,5	3,5	11

**Tabelle 6: P/Zn - Grenzbereiche für Zea mays (TRIER, BERGMANN 1974 a, b)**

Zn-Mangel	latenter Zn-Mangel	Ausreichende Zn-Versorg.	Zn- Überschuss
größer 300	300 bis 201	200 bis 50	kleiner 25

**Tabelle 7: P-, Zn- und Fe - abhängige Nährstoffverhältnisse bei Zea mays (BLASL, MAYR 1978)**

Verhältnis	Grenzbereich	Optimum
P/Zn	15 bis kleiner 180	um 65
P/Fe	4 bis kleiner 20	um 12
Fe/Zn	3 bis kleiner 15	um 5

**Tabelle 8: Toxizitätsgrenzwerte für verschiedene Schwermetalle mg/kg TS (LÜBBEN 1993)**

	Cd	Zn	Ni	Cu	Pb	Cr
Zea mays	7	850		22		
Getreide	5	200	11	23	35	10

Phosphorüberschuss tritt in der Natur nur sehr selten auf, da Phosphationen im Boden stark sorbiert und fixiert werden. Hohe Phosphorgaben können einen Mangel an Mikronährstoffen wie von Zink und Eisen induzieren und die Aufnahme toxischer Spurenelemente wie Aluminium und Schwermetalle reduzieren. Hohe Phosphorgaben stören besonders die Zinkernährung der Pflanzen. Weiterhin kann durch Phosphorüberschuss ein Kalzium-, Bor-, Kupfer- und Manganmangel induziert werden (TRIER, BERGMANN 1974 a, b).

## 2.2 Phosphate in komplexen Stoffgemischen wie Böden und biologisch-organische Dünger

Gülle enthält eine nahezu unüberschaubare Vielzahl organischer als auch anorganischer Verbindungen, deren Art und Zusammensetzung den ständig im Medium ablaufenden mikrobiologischen Umsetzungen unterliegt. Somit unterliegt die Zusammensetzung der Gülle einer ständigen Veränderung. Maßgebliche Einflüsse auf die chemisch-biologischen Prozesse in der Gülle sind:

- Qualität und Menge der von der jeweiligen Tierart und deren Leistung, Alter, Nutzung, Fütterung abhängigen ausgeschiedenen organischen und anorganischen Stoffe;
- der Wassergehalt der Güllen;
- die äußeren Bedingungen bei Gülleanfall (Haltungsart, Stallart) und Güllelagerung wie Temperatur, Luftzutritt, Bewegungszustand, Fermentation.

Gülle enthält anorganisch als auch organisch gebundenes Phosphat. Mit der Ausbringung gelangt es auf die zu düngenden Agrarflächen. Je nach Gülleart und Gülleaufbereitung sind 15 bis 75 % des Güllephosphors organisch gebunden und somit nicht oder nur nach mikrobiologischem Abbau im Boden pflanzenverfügbar.

Die Wirksamkeit von Pflanzennährstoffen, so auch des Phosphors, wird in der Literatur in Mineraldüngeräquivalenten angegeben. Daraus kann ersehen werden, wie hoch die Wirkung der Nährstoffe organischer Dünger im Vergleich zu Mineraldünger anzusetzen ist. Für Phosphor in Rindergülle gibt MEYER (1977) eine über die Erträge ermittelte Phosphorwirksamkeit von 30 bis 82 % an. Für eine über die Ausnutzung abgeleitete Phosphorwirksamkeit gibt der gleiche Autor 63 bis 109 % an. MC ALLISTER (1977) und LARSEN (1981) setzen die Phosphorwirksamkeit von Rindergülle, Hühnergülle und Mineraldünger gleich. Bei WERNER (1978) wird für Rindergülle eine Sofortwirksamkeit des Phosphors von 80 %, für Schweinegülle von 70 % und für Hühnergülle von 50 % angegeben. AMBERGER (1982) erreichte im Gefäßversuch mit Rinder- und Schweinegülle oftmals bessere Ergebnisse als mit Mineraldünger.

Diese teilweise sehr stark divergierenden Ergebnisse der verschiedenen Autoren lassen keine endgültige Aussage zur Phosphorverfügbarkeit von Gülle zu. Wird eine längerfristige Wirkung (mehrere Vegetationsperioden) betrachtet, kann von einem Mineraldüngeräquivalent von 100 % ausgegangen werden. Die Gülle könnte in diesem Fall mit Mineraldünger gleichgestellt werden. Voraussetzung ist, dass die organisch gebundenen, nicht pflanzenverfügbaren Phosphate im Boden durch die Bodenfauna zu anorganischen Phosphaten abgebaut werden und dieser Vorgang schneller erfolgt als ein Auswaschen der organisch gebundenen Phosphate in tiefe Bodenschichten und in das Grundwasser, also in Bereiche außerhalb des Wurzelraumes. Die Wirksamkeit der Gülle hängt somit neben den Stall- und lagerungsbedingten Faktoren auch von Einflussgrößen wie Ausbringungszeitpunkt, angebaute Pflanzenart, Bodenart, Bodenbehandlung und Witterung (VETTER, STEFFENS 1986) ab. Es bleibt auch zu prüfen, inwieweit bei einer regelmäßigen Gülledüngung sich Sofortwirkung und Nachwirkung zu einer einhundertprozentigen Phosphorverfügbarkeit ergänzen (FRÜCHTENICHT, VETTER 1983).

Der Phosphorgehalt (anorganische und organische Phosphorverbindungen in gebundener und gelöster Form) ungedüngter Böden wird vorrangig durch das Ausgangsgestein, Textur und Entwicklungsgrad der Böden bestimmt. Gesamtphosphorgehalte unter 100 mg P/kg Boden weisen Sandböden, so Podsole, aber auch tonige, kaolinitische Oxi- und Ultisole auf. Die überwiegende Mehrzahl der nicht zu tonarmen Böden der gemäßigten Breiten weist Gesamtphosphorgehalte zwischen 200 und 800 mg P/kg Boden auf. Gesamtphosphorgehalte über 1.000 mg P/kg Boden sind nur in jungen Böden aus phosphorreichen Basalten und basaltischen Aschen zu erwarten.

Die geringen Phosphorgehalte hochentwickelter Böden und das Auftreten von Phosphaten in Gewässern bestätigt, dass die Böden während der Bodenentwicklung Phosphor verlieren. Der Phos-

phorverlust eines Bodens kann aus dem jährlichen Phosphoraustrag des Sickerwassers und dem Bodenalter abgeschätzt werden.

Der Phosphorgehalt eines Bodens steigt in der Regel von der Sand- zur Tonfraktion, sowie mit dem Humusgehalt. Die wesentliche Ursache ist hierfür, dass der während der Pedogenese aus dem Apatit der Ausgangsgesteine freigesetzte Phosphor einerseits an der Oberfläche feinsten Bodenteilchen (Tonfraktion) gebunden wird oder selbst als feinste Teilchen erneut ausfällt und andererseits in Huminstoffe eingebaut wird.

### 2.2.1 Phosphorformen und Eigenschaften

Die Phosphorverbindungen liegen im Boden größtenteils in fester Form vor. In der Bodenlösung ist meist nur etwa 0,1 % des Gesamtphosphors in Lösung. Die verschiedenen Phosphorformen stehen über die gelösten Phosphorformen in ständiger Wechselwirkung, die durch Löslichkeits- und Sorptionsgleichgewichte, den pH-Wert und Redoxsysteme, elektrostatische Wechselwirkungen und Entzug aus dem Bodenkomplex, sei es durch Auswaschung oder durch Aufnahme von Pflanzen, beeinflusst werden.

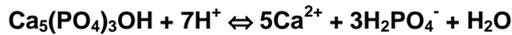
Der Phosphor liegt in allen Phosphorformen als Orthophosphat vor. Das Orthophosphat besteht aus dem kleinen fünfwertigen Phosphoratom ( $A_r = 0,017 \text{ nm}$ ), um das in Tetraederform vier Sauerstoffanionen angeordnet sind. Die drei negativen Ladungen des Ions werden durch Protonen, Metallkationen oder durch Kohlenstoff kompensiert. Das Phosphatanion ist stark nukleophil, das heißt, es hat eine hohe Affinität zu stark elektrophilen Kationen wie  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  aber auch  $\text{Ca}^{2+}$ . Die dominierenden gelösten Formen des anorganischen Phosphates sind die Anionen  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  und  $\text{HPO}_4^{2-}$ .  $\text{PO}_4^{3-}$ -Ionen treten erst bei pH-Werten über 9,5 auf. Neben den freien Anionen liegen auch lösliche Kalziumphosphatkomplexe wie  $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$  vor. Ein weiterer Teil des gelösten Phosphors kann auch als organische Phosphate vorliegen. Im Ap-Horizont lebende Mikroorganismen können 60 bis 120 kg P je Hektar Ackerboden enthalten (SCHEFFER, SCHACHTSCHABEL 1998).

### 2.2.2 Anorganische Phosphate

Mit Abstand am Häufigsten treten die Phosphate des  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  auf. Entsprechend der Anzahl der durch Kalzium ersetzten Protonen spricht man von Mono-, Di-, Tri- bis Polykalziumphosphaten. Die mineralische Phosphorquelle ist der Apatit  $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$ . Seine Struktur enthält ein Hydroxylion (Hydroxylapatit), das durch Fluorid substituiert sein kann (Fluorapatit), da beide Ionen einen sehr ähnlichen Ionenradius aufweisen. Die leichtlöslichen Kalziumphosphate wie Monokalziumphosphat  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]$  und Ammoniumphosphate setzen sich zu schwerlöslichen Phosphaten wie Dikalziumphosphat  $[\text{CaHPO}_4]$ , dessen Dihydrat, Brushit  $[\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ , Oktakalziumphosphat  $[\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3]$  und Trikalziumphosphat  $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$  um. Analog verhalten sich die sekundären Aluminium- und Eisen(III)phosphate Variszit  $[\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  und Strengit  $[\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ .

Es wird angenommen, dass all diese Phosphate in amorphen Formen variabler Zusammensetzung vorliegen.

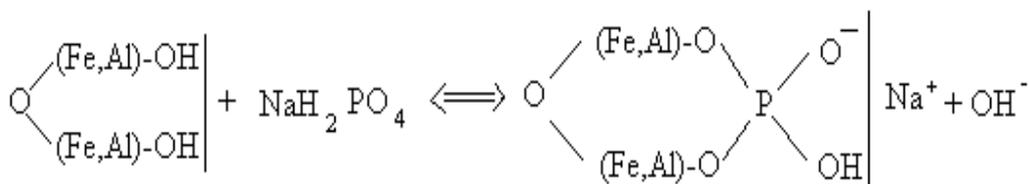
Die Löslichkeit der Phosphate wird durch deren Löslichkeitsprodukte beschrieben. Es charakterisiert den Gleichgewichtszustand einer Verbindung zwischen deren festen und gelösten Form. Das bedeutet, beide Formen liegen stets nebeneinander vor. Für die Auflösung des Hydroxylapatits gilt:



Woraus das Löslichkeitsprodukt formuliert werden kann. Die Löslichkeitskonstanten betragen für Hydroxylapatit 14,5; für Oktakalziumphosphat 11,8 und für Dikalziumphosphatdihydrat 0,63. Daraus ergibt sich, dass in einer Lösung im Gleichgewicht mit Hydroxylapatit bei pH = 6 und einer Kalziumkonzentration von 2,5 mmol/l die Konzentration des gelösten Gesamtphosphors nur bei etwa 1 mg P/l liegt. Die Löslichkeit der Kalziumphosphate steigt mit sinkendem pH-Wert, wogegen die Löslichkeit der Eisen- und Aluminiumphosphate mit steigenden pH-Wert zunimmt. Somit existiert in derartigen vielschichtigen Stoffgemischen ein Löslichkeitsmaximum des Gesamtphosphates zwischen den pH-Werten von etwa 5,5 bis etwa 7. Es ist jedoch nicht möglich, allein über die Löslichkeitskonstanten auf die Menge gelösten Phosphors zu schließen. In diesen komplexen Stoffgemischen überlagern sich die verschiedensten Effekte in mannigfacher Form. So spielen im engporigen Gefüge Sorptionsprozesse, Adhäsion, Diffusion, Hydratation, Komplexbildung und elektrostatische Wechselwirkungen eine wesentliche Rolle (AMBERGER 1996, GRIMME et al. 1981).

Phosphat bildet mit organischen Bodenbestandteilen wie Huminstoffen und den organischen Anteilen von Biodüngern (Gülle) binukleare, bidentate innersphärische Komplexe, welche der Oberfläche eine negative Ladung verleihen. Diese Ladung wird durch außersphärisch gebundene Kationen wie Natriumionen neutralisiert. Diese starke Komplexbildung beruht auf der spezifischen Affinität des Phosphats zur funktionellen Gruppe organischer Bestandteile. Die Komplexbildung läuft nach folgendem Muster ab:

**Gleichung 1:      Komplexierung des Phosphates**



Diese Sorptionsprozesse wirken phosphorbindend und somit dem oben angeführten Lösungsmaximum des Gesamtphosphors entgegen. Weiterhin müssen diese Sorptionsprozesse als Gleichge-

wichtsprozess zwischen Sorption und Desorption betrachtet werden. Derartige Gleichgewichtseinstellungen verlaufen zunächst schnell, da ein großer Teil des Phosphates rasch an die entsprechenden Oberflächen bindet. Gegen Ende der Gleichgewichtseinstellung verläuft dieser Vorgang sehr langsam, da die Diffusion der Phosphatmoleküle in die Mikroporen der Sorbenten geschwindigkeitsbestimmend wird. Mathematisch beschrieben werden die Sorptionsprozesse durch die Sorptionsisotherme nach Freundlich, Langmuir und Temkin. Weiterhin wird bei SUNTHEIM (1990) ein Löslichkeitsminima im Bereich der pH-Werte zwischen fünf und sechs diskutiert, welches mit der Bildung eines stabilen Eisenphosphatsechsrings begründet wird.

Aufgrund der Komplexität derartiger Stoffgemische lässt sich nur schwer ein Bereich optimaler Phosphatverfügbarkeit abschätzen. So wird Phosphat im sauren Bereich insbesondere durch  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  Ionen festgelegt und Kalziumphosphate gelöst. Im alkalischen Bereich verhält es sich genau umgekehrt. Die anderen aufgeführten und konkurrierenden Prozesse sind weitgehend pH-Wert unabhängig oder wirken bevorzugt im neutralem Bereich. Organische Stoffe können Eisen- und Aluminiumionen komplexieren und somit sorbiertes Phosphat lösen. Daher geben die Wurzeln verschiedener Pflanzenarten organische Verbindungen, beispielsweise sondert die Lupinenwurzel Citrat ab, an den Boden ab.

### **2.2.3 Organische Phosphate**

Der Anteil organisch gebundenem Phosphors am Gesamtphosphor eines Bodenhorizontes kann zwischen 15 und 65 % liegen. Etwa ein Prozent des organischen Phosphors liegen im Boden als Phospholipide, etwa 5 bis 10 % als Nukleinsäuren vor. Über 50 % des organisch gebundenen Phosphors sind die Phytate. Ein großer Teil des organisch gebundenen Phosphors ist in nicht näher chemisch definierbaren Formen an die Huminsäuren gekoppelt (HAIDER 1996). Auf diese wird an anderer Stelle ausführlich eingegangen. Andere Formen organisch gebundenem Phosphors sind die Nukleotid-Phosphate und Phospholipide. Alle diese Verbindungen sind biogenen Ursprunges und enthalten den Phosphor als Orthophosphat. Analog zu den anorganischen Phosphaten dissoziieren auch die organischen Phosphate und bilden auch Salze, ebenfalls bevorzugt mit  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  Ionen.

### **2.2.4 Bestimmung der Phosphorformen**

In diesen vielschichtigen Stoffgemischen ist es nicht möglich, die anorganischen Phosphatformen einzeln zu bestimmen. Es muss auch bedacht werden, dass ein und dieselbe Phosphorform entsprechend der Gleichgewichtslage in gelöster und auch in fester sowie in sorbierter oder gefällter Form vorliegen kann. Sorbiertes und gefälltes Phosphat sind oftmals von ähnlicher Stabilität und werden daher als gebundenes Phosphat bezeichnet. Annäherungsweise lässt sich die Menge der einzelnen Phosphorformen mittels einer fraktionierten Extraktion ermitteln. Eine Extraktion mit Natronlauge löst das  $\text{Al}^{3+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ -gebundene Phosphat. Die Extraktion mit verdünnter Schwefelsäu-

re löst das  $\text{Ca}^{2+}$  gebundene Phosphat und die Extraktion mit Natriumdithionit löst das in Eisenoxiden gebundene Phosphat. Der Natronlaugeauszug enthält vorwiegend sorbiertes Phosphat, der Schwefelsäureauszug Phosphor aus Kalziumphosphaten. Die Zuordnung der extrahierten Phosphorfractionen zu den Phosphorformen ist aber keinesfalls eindeutig, da sich die Fractionen nicht scharf abgrenzen lassen (SCHEFFER, SCHACHTSCHABEL 1998).

In SUNTHEIM (1990) werden weitere fraktionierende Extraktionsmethoden besprochen, so eine Methode nach CHANG, JACKSON (1957), die folgende vier Fractionen beschreibt: Eine wasserlösliches und leicht pflanzenverfügbares Phosphat enthaltende Fraction, eine Eisenphosphatfraction, eine Aluminium- und eine Kalziumphosphatfraction. Eine Methode nach NIKOLOV (1982) unterscheidet folgende drei Fractionen: eine Fraction, welche leichtlösliche  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$ -Phosphate einschließlich labil sorbierter Phosphate enthält, eine zweite Fraction, die schwerlösliche  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$ -Phosphate enthält und eine Fraction nichtproduktiven Phosphates. Es ist jedoch mit keinem dieser oder ähnlicher Extraktionsverfahren möglich, eine scharfe und reproduzierbare Trennung verschiedener Phosphorverbindungen zu erreichen (SUNTHEIM 1990).

In der vorliegenden Arbeit wird zwischen den leicht wasserlöslichen Orthophosphaten, dem pflanzenverfügbaren Phosphor und dem unlöslichen, meist organisch gebundenem, nicht pflanzenverfügbaren Phosphor unterschieden. Der pflanzenverfügbare Phosphor wird mittels der kontinuierlichen Wasserextraktion nach SUNTHEIM untersucht, wobei erwartungsgemäß das wasserlösliche und gut pflanzenverfügbare Monokalziumphosphormonohydrat schon nach einer Stunde nahezu 100%ig freigesetzt wird, wogegen die Freisetzung von Phosphor aus Apatit, ein Dünger mit nur sehr geringer P-Wirkung, sehr niedrig ist.

Weiterhin werden die Gülleproben auf Bodensäulen untersucht, wobei diesen Untersuchungen der Gedanke zugrunde liegt, dass Orthophosphat sehr schnell am Boden-Sorptionskomplex festgelegt wird und deshalb im Vergleich zum organisch gebundenen Phosphor nahezu nicht mobil ist. Weiterhin wird der Gesamtphosphorgehalt der Gülleproben ermittelt. Aus der Differenz von Gesamtphosphor und pflanzenverfügbaren Phosphor, der den leichtlöslichen Orthophosphaten entspricht, ergibt sich der nahezu vollständig organisch gebundene, nicht pflanzenverfügbare Phosphor. Es werden auch Möglichkeiten zur direkten Bestimmung des organisch gebundenen Phosphors ausgetestet.

Somit unterscheiden wir:

- pflanzenverfügbaren Phosphor, dem die leicht löslichen Orthophosphate entsprechen,
- nicht pflanzenverfügbaren Phosphor, dem die unlöslichen organischen Phosphate entsprechen, der aber auch unlösliche anorganische Phosphorverbindungen enthalten kann
- und dem Gesamtphosphor.

Eine Ausnahme bilden die leicht löslichen Phytate, die jedoch nicht pflanzenverfügbar sind. Es wird mit der Differenzmethode gearbeitet. Bei dieser Methode werden die Phosphorgehalte der Eluate mittels CFA (Continuos Flow Analysis, "Dialyse") bestimmt. Mit dieser Messmethode werden nur die kleinen, anorganischen Phosphatmoleküle erfasst. Große, organische Moleküle einschließlich der Phytate können nicht durch die Dialysemembran diffundieren und werden somit nicht erfasst. Von den gleichen Proben wird der Gesamtphosphorgehalt mit der ICP (Inductively-Coupled Plasma, induktiv gekoppeltes Plasma, ein Messverfahren auf der Basis der Atomemissionsspektrometrie) bestimmt und aus der Differenz ergibt sich der organisch gebundene Phosphatanteil. Ein Vergleich der Differenzmethode mit der direkten Bestimmung organisch gebundenen Phosphors wird zeigen, ob und inwieweit anorganische Phosphate im nicht pflanzenverfügbaren Phosphor der Gülleproben auftreten. Durch anaerobe Vergärung und ggf. einer enzymatischen Behandlung der Gülle mittels Phytin abbauender Enzyme wird der Anteil des pflanzenverfügbaren Phosphors und somit die Düngewirkung der Gülle erhöht werden.

### 2.3 Phytinsäure und Phytase in komplexen Stoffgemischen wie Böden und biologisch-organische Dünger

Gesamt- und Phytatphosphorgehalte in Futtermitteln sind zum einen ein wichtiger Parameter für die Ernährung in der Tierproduktion und zum anderen stellen sie einen bedeutenden Ausgangspunkt in der von uns durchgeführten anaeroben Vergärung im Hinblick auf die Düngewirkung des Phosphors dar. In der folgenden Tabelle sind exemplarisch einige Vertreter der gebräuchlichsten Futtermittel und ihre Phosphorgehalte zusammengefasst (Tabelle 9).

**Tabelle 9: Gesamt- und Phytatphosphorgehalte in Futtermitteln (Cossa 1999)**

Futtermittel	Gesamtphosphor g/kg TS	Phytatphosphor g/kg TS	Literatur
Weizen	3,80	2,77	LANTZSCH (1990)
Weizen	3,30	2,20	EECKOUT, DE PAEPE (1994)
Mais	3,80	2,85	LANTZSCH (1990)
Mais	2,80	1,90	EECKOUT, DE PAEPE (1994)
Ackerbohne	5,20	1,70	JONGBLOED, KEMME (1990)

Phytinsäure kommt in Getreide, Ölsamen, Bohnen und Leguminosen reichlich vor. In Gartenbohnen sind etwa 70 % des Gesamtphosphor im Phytin fixiert. Im Weizenkorn sind 40 bis 80 %, in Sojabohnen und Reis über 90 % des Gesamtphosphorgehaltes phytin gebunden. Somit liegt der Gesamtphosphorgehalt in Getreide bei 60 bis 90 % und im Mais bei 88 % als Phytatphosphor vor. Die Phytinsäure ist nicht gleichmäßig in den Samen verteilt. Bei Mais sind etwa 90 % der Phytinsäure im Keimling lokalisiert. Bei Weizen und Reis ist der Hauptanteil der Phytinsäure in den Außenschichten des Kornes, insbesondere in der Aleuronschicht gespeichert (ASKAR, EL-SAMAHY, EL-FADEEL 1983). Des weiteren sind Düngung, Bodenqualität, Sorte, Reifegrad, Niederschlag und klimatische Standortbedingungen weitere Faktoren, die den Phytatphosphorgehalt beeinflussen.

### 2.3.1 Phytinsäure

Phytinsäure, der Hexaphosphorsäureester des Inositols, setzt sich aus sechs Molekülen anorganischen Phosphat und einem Molekül *myo*-Inositol zusammen. Dabei sind die Phosphorsäurereste mit den Hydroxylgruppen des cyclischen Alkohols verestert. Nach der aktuellen IUPAC-Nomenklatur wird die Phytinsäure als *myo*-Inositol-1,2,3,4,5,6-hexakisdihydrogenphosphat bezeichnet.

Phytinsäure gilt als Hauptspeicherform von Phosphor in allen Samen und höheren Pflanzen. In schwach sauren bzw. neutralen Medien liegt Phytinsäure dissoziiert vor. Sie ist in der Lage verschiedenste Mengenelemente (P, Ca, K), Spurenelemente (Mg, Fe, Cu, Zn) sowie Proteine als Chelatkomplex (koordinative Ringbildung) zu binden (Abbildung 3).

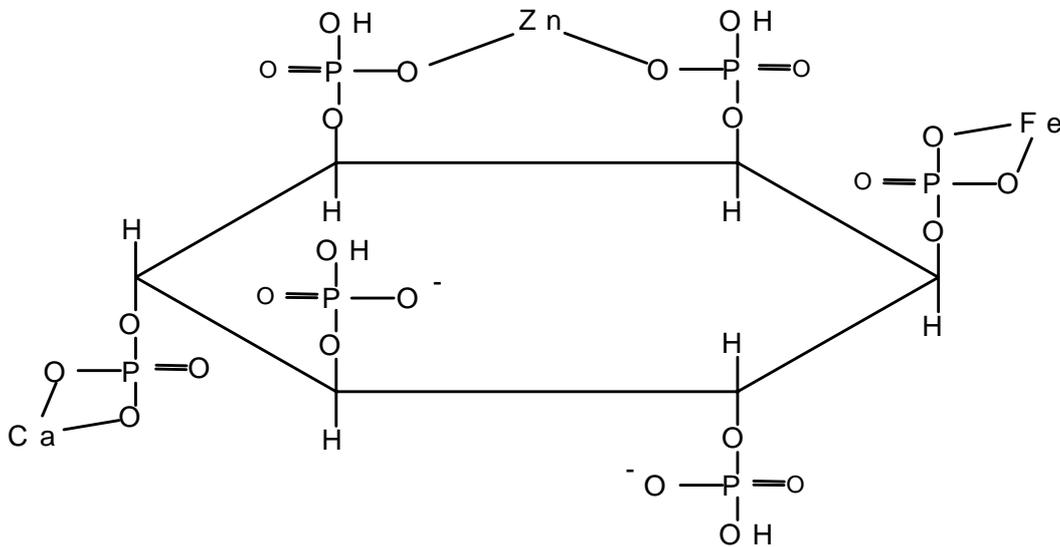


Abbildung 3: möglicher Phytatkomplex

Die Reihenfolge der Bindungsaffinität ausgewählter Kationen und somit deren Komplexstabilität ist wie folgt (SHAMSUDDIN 1995):



Die dabei entstehenden Salze werden als Phytate bezeichnet. In Samen und Früchten liegt die Phytinsäure als Kalzium- und Magnesium-Phytat vor. Dagegen ist bei den meisten Getreidearten (Weizen, Gerste, Roggen) ein Kalium-Magnesium-Salz im Getreidekorn vorrangig.

Die Dissoziation der Phytate ist abhängig vom pH-Wert, dem am Phytin gebundenen Kationen sowie der Zusammensetzung des Mediums, in dem sich das Phytat befindet. So ist beispielsweise reines Na-12-Phytat über das gesamte pH-Spektrum nahezu 100%ig löslich, reines Ca-6-Phytat ist im pH-Bereich von 0,3 bis 4,0 nahezu 100%ig löslich und bei pH-Werten über 9,5 ist es unlöslich. Reines Zn-6-Phytat ist im pH-Bereich von 0,3 bis 5,0 nahezu 100%ig löslich und bei pH-Werten über 7,1 ist es unlöslich. Die Löslichkeiten der Phytate aus Weizen- und Maisextraktionen unterscheiden sich schon allein durch die Gegenwart der Proteine (Weizenkleber, Eialbumin) erheblich vom Löslichkeitsverhalten der reinen Phytate. Sie sind nur bei einem pH-Wert von 0,3 100%ig löslich. Bei steigendem pH-Wert fällt die Löslichkeit rasch ab und erreicht bei pH-Werten zwischen etwa 1,5 und 2,5 ein Minimum. Bei einem pH-Wert um 7 wird mit 80 bis 95%iger Löslichkeit ein zweites Löslichkeitsmaxima erreicht. Bei höheren Werten fällt die Löslichkeit erneut ab. Bei pH-Werten über 4 ist die Löslichkeit von Maisphytat größer als die von Weizenphytat.

Im neutralen Bereich kann ein Protein-Kation-Phytinsäurekomplex negativer elektrischer Ladung gebildet werden. Auch hier zeigt sich, dass die Löslichkeit der Phytate von einer Vielzahl von Einflussgrößen abhängt und in realen Stoffgemischen wie der Gülle stets in gelöster und ungelöster Form nebeneinander vorliegt. Außerdem sind die natürlichen Phytate in der Regel mit verschiedenen Kationen verknüpft (Abbildung 3).

Nach der Aufnahme der Futtermittel durch das Tier, erfolgt im weiteren Verlauf der Verdauung die sukzessive Abspaltung der Estergruppen am Chelatkomplex mittels eines Enzyms, der Phytase (pflanzeigene bzw. mikrobielle Phytase). Diese Art der Phosphorfreisetzung geschieht bei den einzelnen Tierarten jedoch im unterschiedlichem Ausmaß.

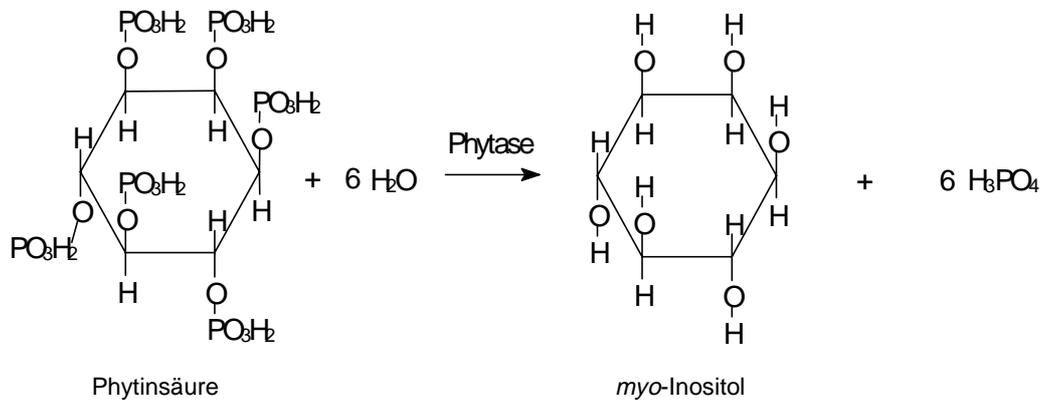
### 2.3.2 Hydrolyse der Phytinsäure

Man unterteilt die Enzyme in sechs Hauptklassen:

- Oxidoreduktasen (sie übertragen Wasserstoff oder Elektronen von Substrat zu Substrat)
- Transferasen (sie übertragen Molekülgruppen z. B. ATP → ADP)
- Lyasen (sie katalysieren die Spaltung verschiedener Bindungen, Einteilung nach Bindungstyp)
- Isomerasen (sie katalysieren intramolekulare Umlagerungen)
- Ligasen (sie verknüpfen chemische Bindungen z. B. enzymatische Carboxylierung)
- Hydrolasen (hydrolytische Spaltung der C-O- bzw. der C-N-Bindung)

Phytasen sind Enzyme der Phosphomonoesterhydrolasen. Sie zählen zur Klasse der oben genannten Hydrolasen, die in der Lage sind, die Phytinsäure schrittweise in Phosphorsäure und *myo*-Inositol zu spalten (Abbildung 4). Die Enzymkommission der IUPAC-IUP unterscheidet zwischen

der 3-Phytase (EC 3.2.3.8.), die in ihren Eigenschaften der Phytase aus Mikroorganismen entspricht und der 6-Phytase (EC 3.1.26.) die sich dem Phytasetyp höherer Pflanzen zuordnen lässt. Weiterhin gibt es eine 5-Phytase. Diese unterschiedlichen Phytasetypen beginnen die Hydrolyse an der Esterbindung des entsprechenden Kohlenstoffatoms des Inositolringes (SCHEUERMANN, LANTZSCH, MENKE 1988a, 1988b, 1988c).



**Abbildung 4: Hydrolyse der Phytinsäure**

Den Grundbaustein bildet das *myo*-Inositol (Hexahydroxycyclohexan  $C_6H_6(OH)_6$ ). Dieses ist mit den Zuckeralkoholen verwandt und leicht in Wasser löslich. Diese biochemische Reaktion wird als Hydrolyse oder Dephosphorylierungsreaktion bezeichnet.

An dieser Reaktion sind sowohl 3-Phytase bzw. 6-Phytase oder beide Enzyme gleichzeitig beteiligt. Je nach Herkunft liegt das Temperaturoptimum der Phytasen im Bereich von 37 bis 57 °C. Die pH-Optima unterscheiden sich wesentlich. Phytasen höherer Pflanzen haben ein Optima im pH-Bereich von 4,0 bis 6,0. Es wurden jedoch auch pH-Optima pflanzlicher Phytasen bei pH-Werten von 7,2 und 7,5 und 9,0 publiziert. Optimale pH-Bereiche mikrobieller Phytasen in tierischen Geweben liegen bei 6,0 bis 8,6. Weitere Optima mikrobieller (Pilze, Bakterien) Phytasen liegen bei pH-Werten von 2,2 bis 2,5 und von 4,0 bis 6,0 (JONGBLOED, MROZ, KEMME 1992).

Die Phytaseaktivität wird aber auch durch die Anwesenheit verschiedener Substanzen und Ionen beeinflusst. Stoffe, welche die Aktivität erhöhen, werden als Aktivatoren, Stoffe, welche die Phytaseaktivität senken, als Inhibitoren bezeichnet. So wird die Phytaseaktivität von Weizen durch  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , Oxalat und Citrat stimuliert (Aktivatoren) und durch  $F^-$  und  $CN^-$  inhibiert. Die Phytaseaktivität der Maisphytase wird durch  $Ca^{2+}$  aktiviert und  $F^-$  inhibiert.  $Zn^{2+}$  aktiviert Phytasen mikrobieller Herkunft, hemmt aber gleichzeitig Phytasen pflanzlicher Herkunft. Konzentrationen anorganischen Phosphates über 0,5 mmol Phosphor pro Liter hemmen mikrobielle Phytasen und liegen diese Konzentrationen über 2 mmol anorganischem Phosphor pro Liter werden auch die pflanzlichen Phytasen gehemmt (SCHEUERMANN, LANTZSCH, MENKE 1988a, 1988b, 1988c).

Die Gesamtposphorgehalte der zu untersuchenden Gülle liegen aber im Bereich von 1,5 bis 2,5 % P i TS, wovon überschlägig etwa die Hälfte des Phosphors in anorganischer Form vorliegt. Bei Trockengehalten von überschlägig 6 bis 15 % enthält diese Gülle immer noch ein Mehrfaches des angegebenen Grenzwertes einer beginnenden Phytasehemmung pflanzlicher Phytasen an anorganischem Phosphor. Es zeigt sich also, dass ein biologischer Phosphoraufschluss von Güllephytin mittels Phytasen nur in sehr begrenztem Umfang möglich sein wird, da der Prozess vom freigesetzten als auch vorliegenden anorganischen Phosphor inhibiert wird.

Phytase wird bei Wiederkäuern insbesondere im Vormagen (Pansen (Rumen), Netzmagen (Reticulum) und Blättermagen (Psalter), dem Dickdarm (Colon) und dem Blinddarm (Caecum) von dort symbiotisch lebenden Mikroorganismen produziert. Somit können diese Tiere das durch Phytaseabbau frei gewordene Phosphat für ihren Stoffwechsel in gewissen Umfang verwerten.

Bei Schwein und Mensch wird Phytase nur im Dickdarm in geringem Umfang von den dort siedelnden Mikroben gebildet. Für deren Ernährung kann der im Dickdarm aufgeschlossene Phosphor nicht mehr genutzt werden (PALLAUF, RIMBACH 1997, PALLAUF, RIMBACH, PIPPIG, SCHINDLER, MOST 1994, RIMBACH, INGELMANN, PALLAUF 1994). Bestimmte Verdauungsenzyme der Säuger hemmen die Aktivität pflanzlicher Phytase im aufgenommenen Futter. LANTZSCH, SCHEUERMANN und MENKE (1988) untersuchten insbesondere die hemmende Wirkung des Verdauungsenzyms Pepsin.

Auch Geflügel produziert keine Phytase und kann demzufolge den organisch gebundenen Phosphor im Futtermittel nicht nutzen. Nur die pflanzeigene Phytase kann beim Weichen der aufgenommenen Körner im Kropf in geringem Umfang mit der Phosphatfreisetzung beginnen. Weizen weist gegenüber von Mais eine deutlich höhere Phytaseeigenaktivität auf. Aus dieser Perspektive gesehen, ist es somit effektiver, Geflügel mit Weizenkörnern anstelle von Mais zu füttern (JEROCH 1994). Bei der Verdauung erfolgt keine weitere Hydrolyse und somit durch den Geflügelkot ein erhöhter Phosphoraustrag in die Umwelt. Besonders sind diese Auswirkungen in den Gebieten zu verzeichnen, wo ein hoher Geflügelbesatz vorliegt (RAMBECK, GUILLOT 1996, SCHÖNER, HOPPE, SCHWARZ 1991, SCHÖNER, HOPPE, SCHWARZ, WIESCHE 1993).

Dieser Aspekt ist ebenso auf die Schweinehaltung übertragbar. Heutzutage wird Phytase in großen Mengen industriell hergestellt und Futtermitteln zugesetzt.

Weiterhin wird Phytinsäure von verschiedenen Phosphoesterasen, Milchsäurebakterien (Sauer Teig) sowie primitiven Pilzen abgebaut.

### **3 Vergärung von Gülle**

#### **3.1 Aerobe Vergärung**

Der hierbei stattfindende Gärungsprozess erfolgt anders als bei der anaeroben Vergärung unter Luftzufuhr. Man bezeichnet ihn auch als Verrottung.

### 3.2 Anaerobe Vergärung

Der anaerobe Abbau von Gülle, Mist und Kofermentaten unterliegt bestimmten Bedingungen (JÄCKEL, MAU 1998):

- Sauerstoff- und Lichtausschluss
- Temperaturen von 20 bis 55°C
- pH-Wert zwischen 7 und 8
- Feuchtigkeit

Grundprinzip des Abbaus ist die Spaltung von Fetten, Kohlenhydraten und Eiweißen zu ihren niedermolekularen Homologen. Er ist in vier Schritte unterteilt, wobei in jedem Teilschritt spezielle Bakterienstämme am Abbau beteiligt sind. In der nachfolgenden Grafik ist der Vergärungsprozess schematisch dargestellt (Abbildung 5).

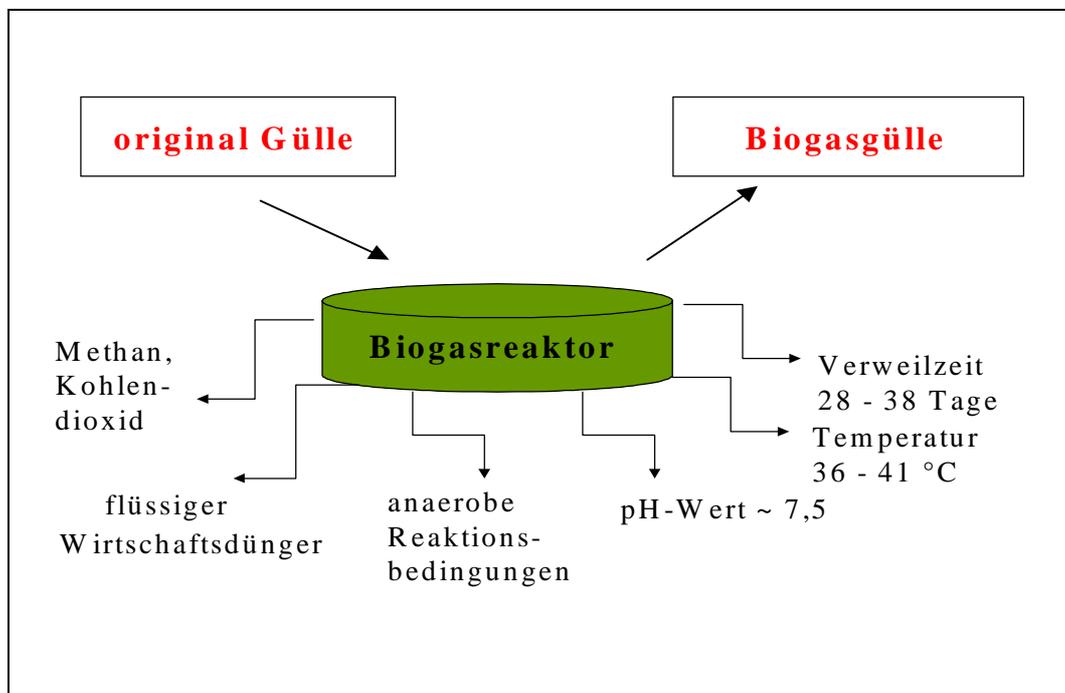
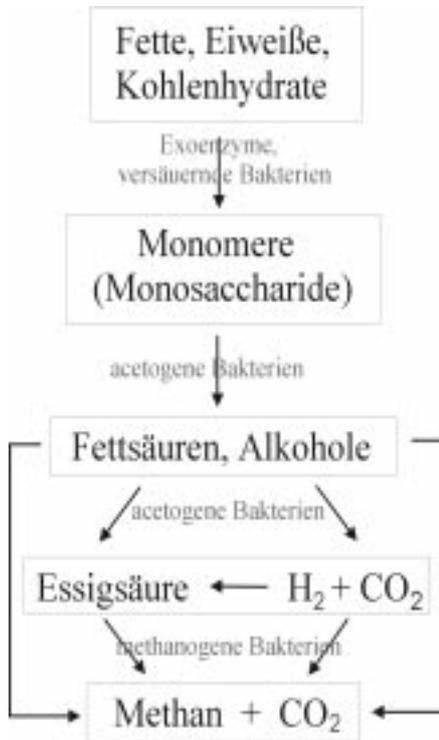


Abbildung 5: Schematischer Gärprozess

#### 3.2.1 Prozessablauf

Im ersten Teil des anaeroben Abbaus (Abbildung 6) werden durch Exoenzyme hochmolekulare Stoffe (Stärke, Zellulose, Fette und Eiweiße) zu wasserlöslichen niedermolekularen Bausteinen zerlegt. Man nennt diesen Schritt Hydrolyse (Verflüssigung), er ist zugleich im Ablauf der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

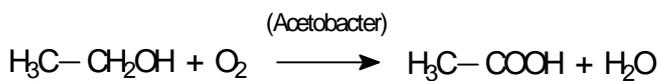
Im zweiten Schritt werden die gebildeten C-C Einfachbindungen von acetogenen Bakterien in gesättigte aliphatische Monokarbonsäuren (Fettsäuren), Aldehyde und Alkohole unter Abspaltung von CO<sub>2</sub> und Wasserstoff umgewandelt. Dieser Schritt wird als Acidogenese (Versäuerung) bezeichnet.



**Abbildung 6:** Schematischer Ablauf der anaeroben Methanbildung

Anschließend folgt die Acetogenese (Essigsäurebildung) als dritter und thermodynamisch schwierigster Schritt. Hierbei werden die Carbonsäuren und Alkohole zu Essigsäure, Wasserstoff und CO<sub>2</sub> abgebaut (Gleichung 2) (ZEHNDER 1988).

**Gleichung 2:** Enzymatische Oxydation von Ethanol



Im letzten Abschnitt spalten die Methanbakterien von der Essigsäure oder aber der Reduktion von Kohlendioxid mittels Wasserstoff das Methan ab.

## **4 Ergebnisse und Diskussion**

### **4.1 Ausgangsmaterialien, Elementaranalysen**

Es wurden die erforderlichen Güllemengen (Schweinegülle sowie Rindergülle unvergoren und vergoren) für die Gefäßversuche lyophilisiert. Die Schweinegülle wurde aus der Sauenzuchtanlage Nebelschütz und die Rindergülle aus der Milchviehanlage Grossvoigtsberg geholt. Der Gefäßversuch mit Schweinegülle wurde am 22. April 2002 begonnen und am 15. Juli 2002 beendet. Der Gefäßversuch mit Rindergülle wurde am 09. Juli 2002 begonnen und am 25. September 2002 beendet. Vergleiche des Datenmaterials der im Jahr 2001 untersuchten Gülle mit den Analysen der Anfang 2002 in den gleichen Stallungen gehaltenen Gülle weisen erhebliche Unterschiede auf, obwohl Fütterungsregime, Haltung, Kofermente, Prozessparameter in der jeweiligen Biogasanlage nicht verändert wurden. Die Gülle ist eine uneinheitliche Substanz. Nur innerhalb einer jeweiligen Charge sind die Analysenergebnisse identisch. Daher wird bei allen angegebenen Laboruntersuchungen neben der jeweiligen Gülleart auch die Chargennummer mitgeführt. Nur dadurch ist es möglich, die Laborwerte untereinander sowie mit den Gefäßversuchen zu vergleichen.

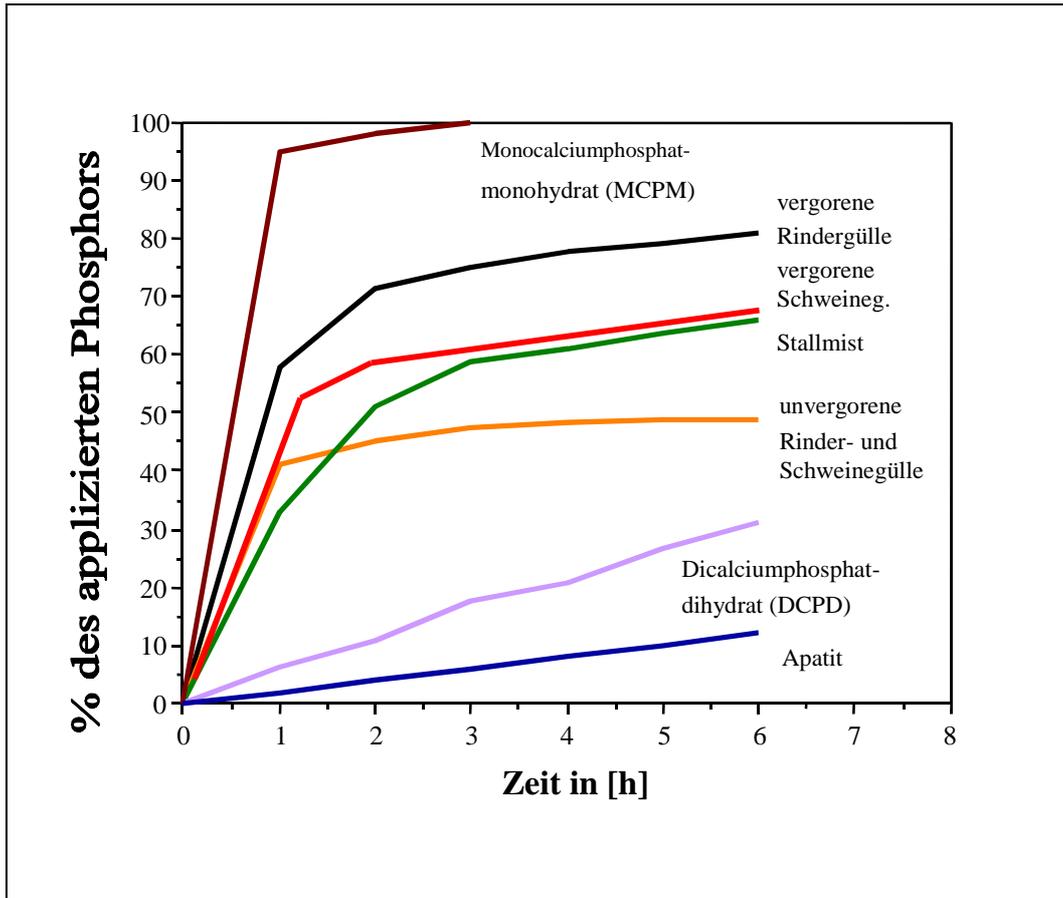
### **4.2 Kontinuierliche Wasser Extraktion (KWE) nach SUNTHEIM**

Das Ziel der Kontinuierlichen Wasserextraktion besteht darin, in den zu analysierenden Proben, in diesem Fall verschiedene Gülle, das sofort lösliche, also pflanzenverfügbare Phosphat zu ermitteln und einen Eindruck über die Nachwirkung des Phosphates zu erhalten. Beide Parameter sind wichtige Kenngrößen für die Nährstoffbereitstellung, also die Düngewirkung der Gülle.

#### **4.2.1 KWE an Schweinegülle**

Die KWE-Untersuchungen an Schweinegülle zeigen sehr eindrucksvoll, dass durch den Vergärungsprozess der Anteil des leichtlöslichen, pflanzenverfügbaren Phosphors ansteigt. Der Gehalt an leichtlöslichem Phosphor steigt von etwa 48 % in der unvergorenen Schweinegülle auf etwa 67 % in der vergorenen Schweinegülle. Nach einer Stunde wurden bei der unvergorenen Schweinegülle bereits 38 % des applizierten Phosphors bzw. bei der vergorenen Schweinegülle 49 % des applizierten Phosphors freigesetzt. Die Phosphorfreisetzungsrate ist gegen Ende der KWE nach SUNTHEIM bei der vergorenen Schweinegülle etwas größer (ca. 1,2 % P/h) als bei der unvergorenen Schweinegülle (etwa 0,9 % P/h). Die Phosphorbestimmung erfolgte mittels Continuos Flow Analysis (CFA, Messverfahren auf Basis der Dialyse).

Um einen Eindruck über die Phosphorverfügbarkeit und damit die Phosphordüngewirkung der Gülle vor und nach der anaeroben Vergärung zu erhalten, werden die Freisetzungsverläufe während der KWE nach SUNTHEIM mit bekannten Phosphordüngern verglichen.



**Abbildung 7: Vergleichende Übersicht der KWE-Untersuchungen von mineralischen und organisch-mineralischen Düngern**

Im vorliegenden Fall werden als Vergleichsdünger Monocalciumphosphat-Monohydrat (MCPM), die wasserlösliche P-Düngerform im Superphosphat mit einer sehr guten P-Düngerwirkung, Dicalciumphosphat-Dihydrat (DCPD), das primäre Umsetzungsprodukt bei der Applikation von Superphosphat im Boden mit einer geringeren Wasserlöslichkeit und Apatit als Hauptbestandteil des Rohphosphates mit einer sehr geringen Wasserlöslichkeit und damit auch geringen P-Düngerwirkung eingesetzt. Als organischen Dünger mit recht guter P-Düngerwirkung wird Stallmist in die vergleichenden Betrachtungen mit einbezogen.

Erwartungsgemäß wird der Phosphor des MCPM als wasserlösliche Verbindung bereits nach einer Stunde KWE zu nahezu 100 % freigesetzt.

DCPD setzt den Phosphor als chemisch reine Verbindung entsprechend seiner Löslichkeit frei, der KWE-Verlauf ist ebenfalls erwartungsgemäß linear, wobei der sofort verfügbare P-Anteil, gemessen nach einer Stunde KWE, sehr gering ist.

Die P-Freisetzung des Apatits ist sehr niedrig und entspricht seiner sehr geringen P-Düngerwirkung.

Die beiden Güllen setzen zu Beginn der KWE, wie oben angegeben, unterschiedliche Mengen an sofort löslichem (pflanzenverfügbarem) Phosphor frei, wobei die vergorene Gülle auch im weiteren Verlauf der KWE, ähnlich dem DCPD weiter freisetzt (P-Nachwirkung).

Der Vergleich der P-Freisetzungsläufe der verschiedenen geprüften P-Dünger zeigt deutlich, dass durch die anaerobe Vergärung der Gülle die P-Düngewirkung an die des MCPM angenähert wird und im vorliegenden Falle sogar die P-Düngewirkung von Stallmist übertroffen wird.

Der Nachweis des pflanzenverfügbaren Phosphors erfolgte mittels CFA, wobei die "kleinen" anorganischen Phosphationen erfasst werden. Eine Untersuchung derselben Proben mittels der Inductively-Coupled Plasma (ICP; induktiv gekoppeltes Plasma, ein Messverfahren auf der Basis der Atomemissionsspektrometrie), welche den Gesamtphosphor erfasst, erbrachte in allen Proben sämtlicher aufgenommenen Messreihen etwa 15 bis 20 % höhere Phosphorgehalte als die CFA.

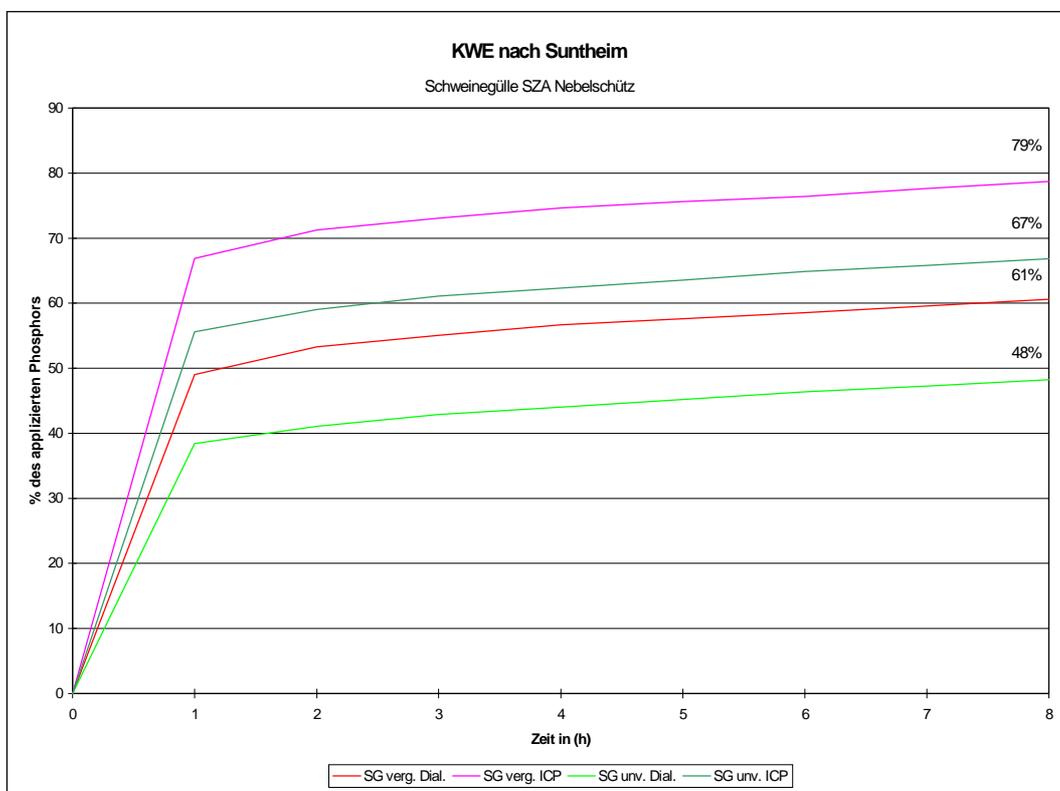


Abbildung 8: KWE nach SUNTHEIM an Schweinegülle

Die Phytate werden aufgrund ihrer im neutralem Bereich meist sehr guten Wasserlöslichkeit (siehe auch 2.2.1 „Phosphorformen und Eigenschaften“) von der KWE neben den anorganischen Phosphaten erfasst. Wird jedoch mittels CFA analysiert, erhält man eine wahrheitsgetreue Aussage über die Menge leichtlöslicher, pflanzenverfügbarer, anorganischer Phosphate, da diese Analysenmethode die Phytate nicht erfasst (siehe auch 2.2.4 „Bestimmung der Phosphorformen“). Wird der Phosphorgehalt der gleichen Probe mit der ICP bestimmt, erhält man einen Phosphorgehalt, der

sich aus der Summe der anorganischen Phosphate und dem Phytinphosphat zusammensetzt (Abbildung 6). Es kann von der Annahme ausgegangen werden, dass diese 15 bis 20 % Phosphor in organischer und somit nicht pflanzenverfügbarer Form vorliegen. Es wird sich aller Voraussicht nach um die gelösten Salze der Phytinsäure handeln.

Da aber die um etwa 15 bis 20 % höhere Wiederfindungsrate zwischen CFA und ICP für die unvergorene und die vergorene Gülle in gleichen Masse auftritt, liegt die These nahe, dass durch den Vergärungsprozess nur organische Phosphorverbindungen von Phosphat enthaltenden Addukten, Konjugaten und anderen phosphororganischen Verbindungen wie Phosphorlipiden und Nukleinsäuren zum pflanzenverfügbaren Phosphat abgebaut werden, die Phytate aber offenbar nicht oder nur in sehr geringem Umfang abgebaut werden.

Ein endgültiger Nachweis kann nur dann erfolgen, wenn die Phytate in besagten Eluaten direkt bestimmt werden. Eine Untersuchung der Phytate mittels Hochauflösender Flüssigchromatographie (HPLC) ist nur mit sehr hohem apparativen und personellem Aufwand möglich, denn es müssten *alle* Abbauprodukte der Phytinsäure analysiert, also qualitativ und quantitativ erfasst werden. Eine umfangreiche Literaturrecherche zur Phytinsäureanalytik mittels HPLC wurde durchgeführt. Es zeigt sich aber schon jetzt, dass die beschriebenen Methoden eine hervorragend ausgerüstete Anlage, besondere Trennsäulen, sowie oftmals Gradientenbetrieb, für den mindesten zwei, mitunter auch drei Präzisionspumpen für die mobilen Phasen erforderlich sind. Oftmals wird die HPLC in Kombination mit  $^3\text{H}$ -NMR,  $^{32}\text{P}$ -NMR und  $^{45}\text{Ca}$ -NMR eingesetzt. Weiterhin liegen diesen Literaturarbeiten Untersuchungen an definierten, reinen Phytaten bzw. Gemischen einiger weniger Phytate zugrunde. Eine ausführliche Vorstellung und Diskussion der Analysemethoden mittels HPLC und Kapillarelektrophorese ist in SCHMIDT (1997) wiedergegeben.

Das *myo*-Inositol-1,2,3,4,5,6-hexakisdihydrogenphosphat (die Phytinsäure) wird in den natürlichen, organischen Stoffgemischen, also den Böden, im Kompost, Humus und auch der Gülle durch Mikroorganismen biologisch sowie unspezifisch abgebaut. Bei dem mikrobiologischem Abbau können, sofern nicht abiotische Faktoren wie pH-Wert, Temperatur, Wasserverfügbarkeit oder inhibierende Stoffe entgegen wirken, Phytasen und Phosphoresterasen die Phytinsäure teilweise und auch vollständig abbauen. Weiterhin wird Phytase durch Milchsäurebakterien (Sauerteig) und auch durch primitive Pilze schrittweise abgebaut. Somit entsteht eine Vielzahl verschiedenster Phytate, wobei schon allein die Anordnung einer bestimmten Anzahl von Phosphatresten am Inositolring verschiedene Verbindungen mit verschiedenen Retentionszeiten hervorbringt. Wird dieser Umstand einschließlich aller Formen von nur einem gebundenem Phosphatrest bis zu sechs gebundenen Phosphaten im Inositolring berücksichtigt, existieren 154 verschiedene "Phytinsäuren". In der Natur liegen diese aber als die unterschiedlichsten Phytate vor. Eine strukturchemische Vollanalyse würde außerdem nur genau den Zustand der sich stetig verändernden Phytinabbaukette widerspiegeln, zu dem die HPLC-Untersuchung erfolgt. Ziel ist es aber die anorganischen bzw. pflanzenverfügbaren Phosphate als auch die zum großen Teil als Phytate vorliegenden organisch gebundenen,

nicht pflanzenverfügbaren Phosphate als Gruppen zu erfassen. Wie unter 4.3 „Ionenaustauscherchromatographie“ dargelegt, konnte mittels Ionenaustauscherchromatographie eine organische Phosphatfraktion, die Phytatfraktion und eine anorganische Phosphatfraktion voneinander abgetrennt werden. Somit wurde nachgewiesen, dass der Gehalt an Phytinphosphor der Differenz zwischen dem mit ICP ermitteltem Phosphorgehalt und dem mit CFA bestimmten Wert entspricht. Für die Beantwortung der Fragestellungen dieses Projektes kann somit die Differenzmethode genutzt werden.

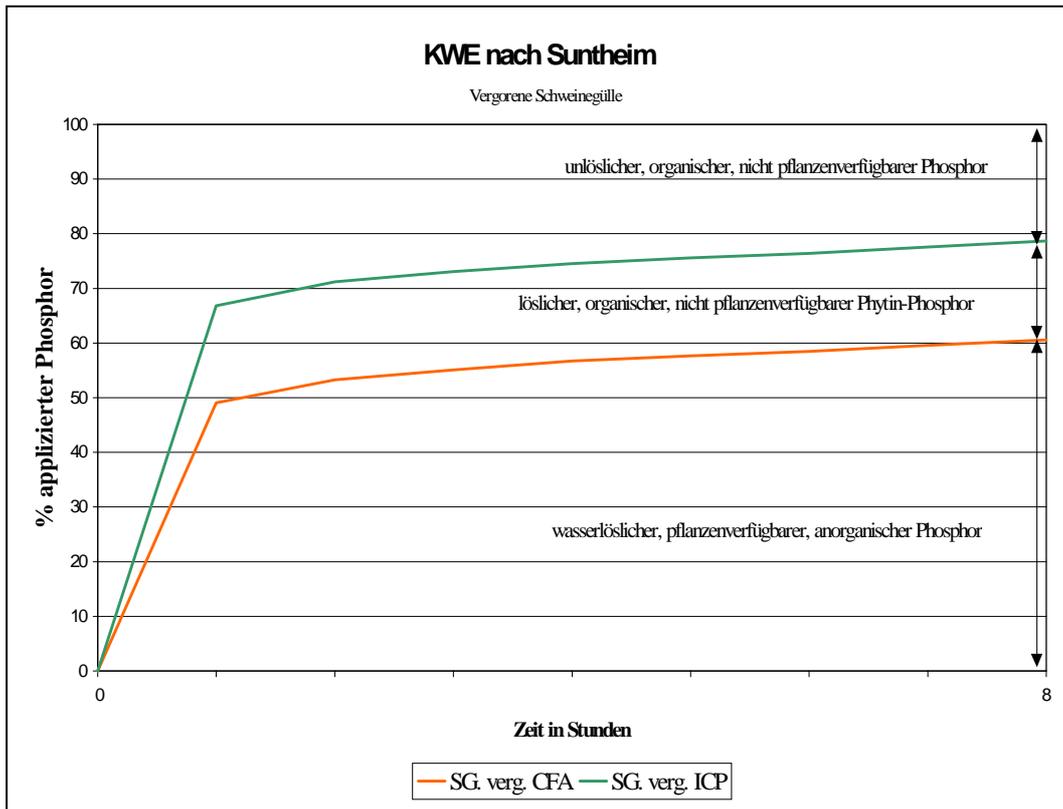


Abbildung 9: Die einzelnen Phosphoranteile einer Gülleprobe können direkt aus der KWE nach SUNTHEIM abgelesen werden.

#### 4.2.2 KWE an Rindergülle

Die KWE-Untersuchungen an Rindergülle zeigen ebenfalls sehr eindrucksvoll dass durch den Vergärungsprozess der Anteil des leichtlöslichen, pflanzenverfügbaren Phosphors ansteigt. Der Gehalt an leichtlöslichem Phosphor steigt von etwa 54 % in der unvergorenen Rindergülle auf etwa 75 % in der vergorenen Rindergülle. Nach einer Stunde wurden bei der unvergorenen Rindergülle bereits 40 % des applizierten Phosphors bzw. bei der vergorenen Rindergülle 54 % des applizierten Phosphors freigesetzt. Die Phosphorfreisetzungsrates ist gegen Ende der KWE nach SUNTHEIM bei der vergorenen Rindergülle etwas größer (ca. 0,2 % P/h) als bei der unvergorenen Rindergülle (etwa 0,1 % P/h).

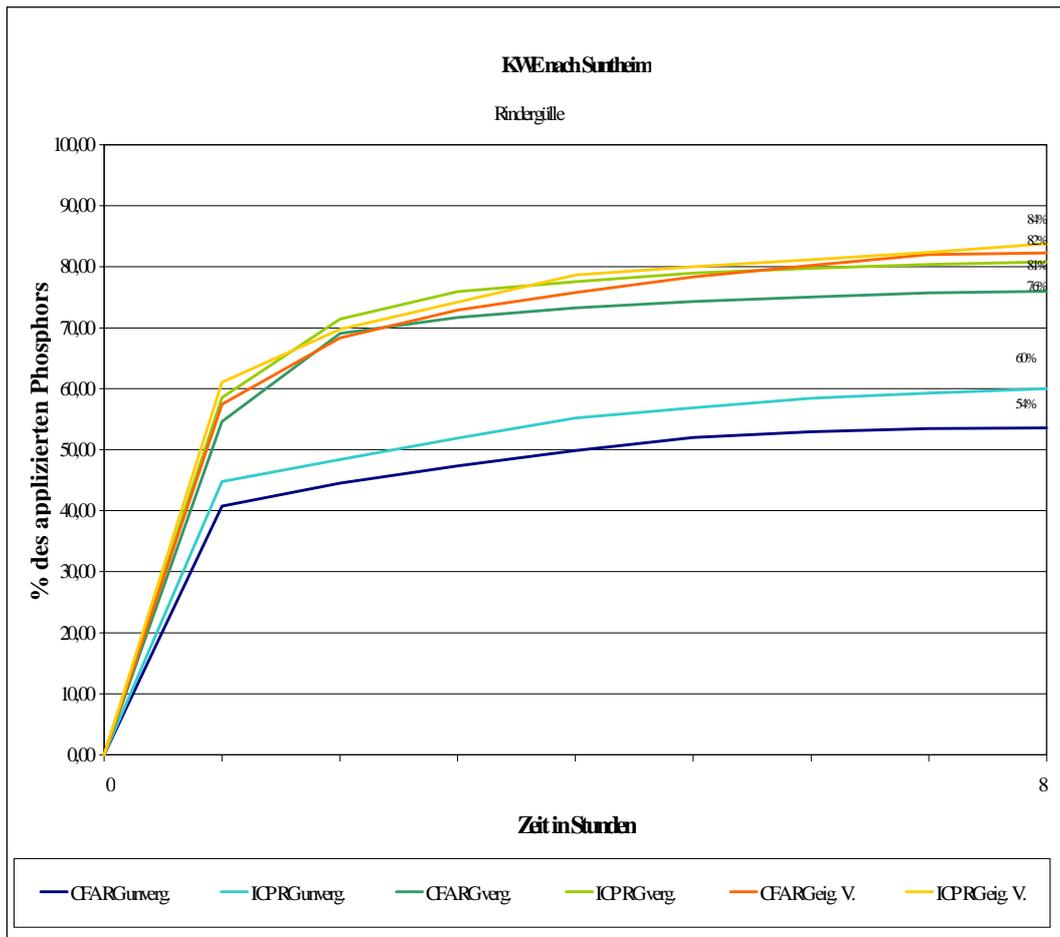


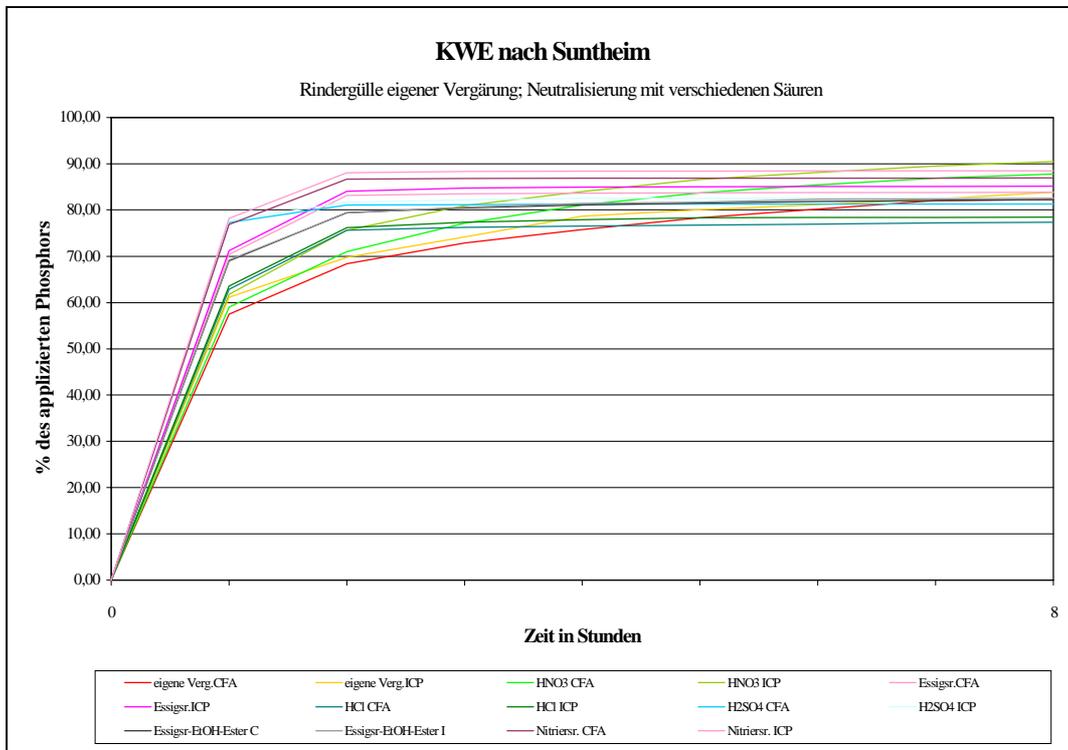
Abbildung 10: KWE nach SUNTHEIM an Rindergülle

Die Phosphorbestimmung erfolgte mittels CFA und ICP. Der Anteil des Phytin-Phosphors beträgt bei der unvergorenen Rindergülle etwa 6,5 % und bei der vergorenen Rindergülle ca. 5 %. Durch die Vergärung wird das Phytin nicht bzw. nur in unwesentlichem Umfang abgebaut. Im obenstehenden Diagramm ist die unterschiedliche Menge an pflanzenverfügbaren Phosphor in unvergorener und vergorener Rindergülle deutlich erkennbar.

#### 4.2.3 Chemische Modifizierung von Rindergülle

Rindergülle der eigenen Vergärung wurde mit verschiedenen Mineralsäuren und organischen Säuren neutralisiert. Ziel war es, dem Carbonatpuffer zu brechen und zu testen, ob durch diese Neutralisierung weiterer Phosphor pflanzenverfügbar wird. Die Säuren wurden in allen Fällen zutitriert und der pH-Wert auf 4 eingestellt. Anschließend wurde die Gülle lyophilisiert und mittels KWE nach SUNTHEIM untersucht. Die Präparationsanleitungen sind im Anhang wiedergegeben. Gülleproben wurden mit Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Nitriersäure, und Essigsäure neutralisiert. Ein Ansatz wurde nach der Neutralisation mit Essigsäure mit Ethanol verestert. Diese chemisch veränderte Gülle zeigen keine signifikante Erhöhung des Anteils an pflanzenverfügbaren Phos-

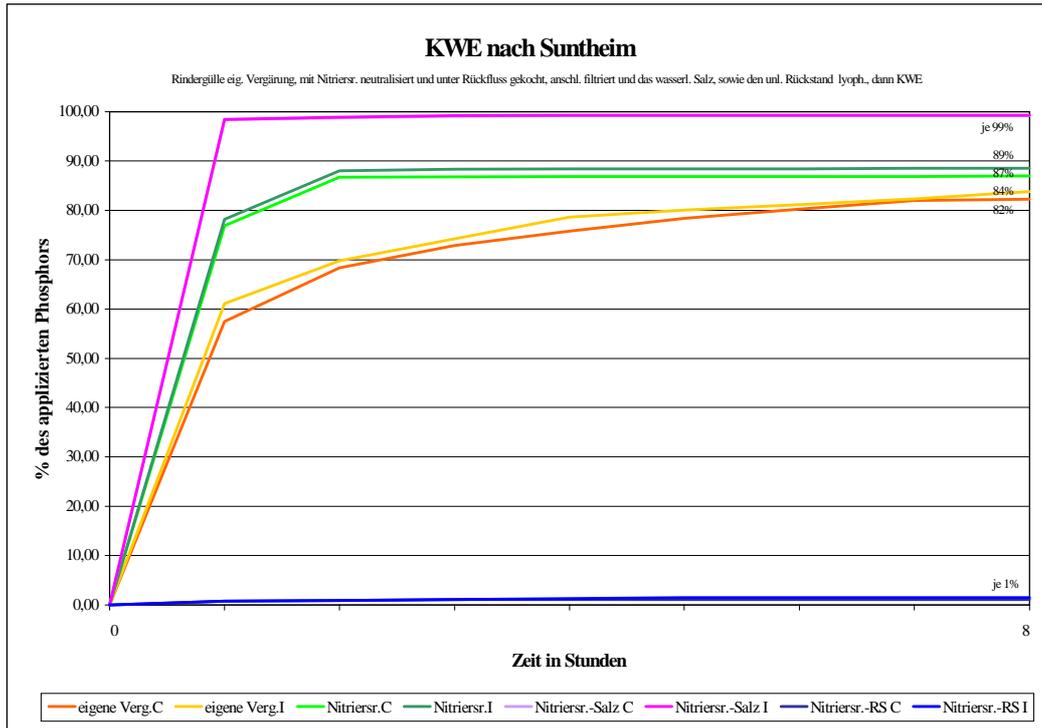
phors. Wie die Auswertung der KWE nach SUNTHEIM ergab, wurden die Phosphorfreisetzungsrate und der Gehalt an pflanzenverfügbaren Phosphor um weniger oder maximal ein Prozent erhöht. Der Anteil an Phytinphosphor blieb unverändert.



**Abbildung 11: KWE nach SUNTHEIM der mit verschiedenen Säuren neutralisierten Rindergülleproben**

Eine zweite mit Nitriersäure neutralisierte Probe vergorener Rindergülle (Probe RG 7a) wurde unter Rückfluss gekocht und anschließend einer Fest-Flüssig-Trennung unterworfen. Beide Phasen wurden lyophilisiert, ihr Gesamtphosphorgehalt bestimmt und anschließend wurde der pflanzenverfügbare Phosphoranteil ermittelt. Es zeigte sich, dass der pflanzenverfügbare Phosphor nahezu 100%ig in der flüssigen Phase vorliegt. Das folgende Diagramm verdeutlicht eindrucksvoll diese Aussage.

Diese Probe Rindergülle enthielt, auf Trockenmasse bezogen, 45,93 % leicht wasserlösliche Salze. Diese Salze enthalten nahezu 100 % des in der Probe vorliegenden Phosphors. Aus dem wasserunlöslichen Anteil wurde mit polaren, organischen Lösungsmitteln eine schwarzgrüne Substanz herausgelöst und lyophilisiert. Es wurden 5,54 % TM einer „Rindergallefraktion“ erhalten. Die übrige Festsubstanz enthält keine weiteren, auch nicht mit unpolaren, organischen Lösungsmitteln extrahierbare Stoffe. Dieses Feststoffgemisch besteht aus nicht aufgeschlossenen Pflanzenresten, Zellulose, Ligninen, toter hochmolekularer Biomasse, polykondensierten Aromaten, ist jedoch frei von leichtlöslichen und somit pflanzenverfügbaren Mineralstoffen. Der nicht extrahierbare Feststoffanteil wurde zu 44,77 % TM ermittelt. Die Wiederfindungsrate lag somit bei 96,24 % der eingesetzten Menge.



**Abbildung 12: KWE nach SUNTHEIM der Rindergülle nach Fest-Flüssig-Trennung**

Die folgende Abbildung zeigt lyophilisierte Rindergülleproben und die Fraktionen der hier besprochenen Rindergülleprobe RG 7a.



RG 1 lyophilisierte Rindergülle aus der aborfermentieranlage (eigene Vergärung),  
 RG 7 Gülle gleicher Charge, jedoch mit Nitriersäure neutralisiert.  
 RG 7a „Rückstand“ ist der wasserunlösliche sowie in polaren als auch unpolaren organischen Lösungsmitteln unlösliche Rückstand von RG 7.  
 RG 7a „Salz“ ist der phosphathaltige, leicht wasserlösliche Auszug von RG 7.  
 Die beiden Masskölbchen enthalten die in einem Gemisch aus ETOH und Aceton aufgenommene „Rindergallefraktion“. Detaillierte Beschreibungen der chemischen Neutralisierung der Gülle und des durchgeführten Trennganges sind im Anhang wiedergegeben.

**Abbildung 13: Lyophilisierte Rindergülle**

#### 4.2.4 Vergleich der KWE an Schweine- und Rindergülle

Der Gesamtphosphorgehalt liegt bei Schweinegülle mit bis zu 2,5 % P i TM deutlich über dem Phosphorgehalt der Rindergülle, deren Werte etwa 1 % P i TM beträgt. Im Gegensatz dazu ist der Anteil pflanzenverfügbaren Phosphors von Schweinegülle niedriger als der in Rindergülle, jedoch die Freisetzungsrates des Phosphates erfolgt schneller als bei Rindergülle. Der Phytin-Phosphoranteil ist bei Schweinegülle mit etwa 18 % des Gesamtphosphors etwa drei mal so hoch wie in Rindergülle. Während der Vergärung erfolgt in der Schweinegülle kein Phytinabbau, in der Rindergülle wird das Phytin nahezu nicht abgebaut. Vergorene Rindergülle enthält etwa 1 % weniger Phytin-Phosphor als die unvergorene Rindergülle. Bei den eigenen Vergärungsversuchen im Laborfermenter konnte der Phytin-Phosphor Anteil um ca. 4 % gesenkt werden. Ursache wird die gegenüber der Praxis längere Prozessführung sein. Der vergleichsweise geringe Phytin-Phosphoranteil der Rindergülle resultiert aus der Tatsache dass Rinder im Gegensatz zum Schwein überwiegend phytatarmes Rauhfutter aufnehmen und außerdem Wiederkäuer sind und daher über Phytase bildende mikrobielle Symbionten verfügen (Punkt 2.3.2 „Hydrolyse der Phytinsäure“). Die, wenn auch sehr geringe Abbaubarkeit des Phytins während der Vergärung wird durch vom Rind mit dem Kot ausgeschiedene Phytasen ermöglicht.

Die Ergebnisse der analytisch-chemischen Untersuchungen können wie folgt zusammengefasst werden:

**Tabelle 10: Ergebnisübersicht**

	pflanzenverfügbare P in % appl. P				Dünge- äq. Org.- P	Freiset- zung	Phytin-P	Dünge- äq. Phytin- P	Gesamt- P
	nach 1 Std.	nach 2 Std.	nach 7 Std.	nach 8 Std.					
SG unverg.	38,44	41,08	47,29	48,22	48,22	0,93	18,59	81,41	2,42
SG verg.	49,04	53,25	59,60	60,63	60,63	1,03	18,07	81,93	2,50
RG unverg.	40,72	44,52	53,44	53,56	53,56	0,12	6,43	93,57	0,92
RG verg.	54,61	69,04	75,70	75,94	75,94	0,24	4,85	95,15	1,07
RG verg.; eigene V.	57,46	68,37	82,01	82,27	82,27	0,26	1,54	98,46	1,25
RG verg.; eig. V. Chemie Mittelwert	69,27	79,50	83,00	83,24	83,24	0,24	1,37	98,63	1,25

P-Gesamt: SG größer RG  
Vergorene Gülle größer (gleich) unvergorene Gülle

KWE nach SUNTHEIM:  
pflanzenverfügbare Phosphor: RG größer SG  
Vergorene Gülle größer unvergorene Gülle

Phytin-Phosphor: SG größer RG  
Unvergorene Gülle gleich (größer) vergorene Gülle

P-Freisetzungsrates:	SG größer RG Vergorene Gülle größer (gleich) unvergorene Gülle
Chemische Modifizierung:	minimale Erhöhung des Anteils pflanzenverfügbaren Phosphors
Phasentrennung:	P pflanzenverfügbar zu fast 100 % in der Flüssigphase

#### 4.3 Ionenaustauscherchromatographie

Um das in der Gülle vorliegende Phosphat in eine anorganische Phosphatfraktion, eine sonstige organische Phosphatfraktion und eine Phytatfraktion aufzutrennen, wurden nach umfangreichen Literaturrecherchen verschiedene Ionenaustauscher getestet. Als geeignet erwies sich eine Methode nach HARLAND und OBERLEAS (1986), die sich am besten auf die vorliegende Trennproblematik adaptieren ließ.

Die mit Salzsäure aufgeschlossene und filtrierte Probe wird mit Na<sub>2</sub>EDTA komplexiert und anschließend auf einen stark basischen Ionenaustauscher gegeben. Die komplexierten anorganischen Phosphate binden nicht am Ionenaustauscher und werden im ersten Eluat nachweisbar sein. Ihre Menge müsste theoretisch dem Anteil des pflanzenverfügbaren, anorganischen und leicht löslichen Phosphates entsprechen, das durch die KWE nach SUNTHEIM erhalten und mit CFA gemessen wurde (siehe auch 4.2 „Kontinuierliche Wasser Extraktion nach SUNTHEIM“).

Nachdem die Probe eluiert wurde, wird die Austauschersäule mit Wasser gespült. Dieses zweite Eluat müsste theoretisch phosphorfrei sein. Nun wird eine schwach molare Natriumchloridlösung appliziert. Diese Salzlösung verdrängt die schwach am Ionenaustauscher bindenden organischen Phosphate und Phosphoraddukte. Das dritte Eluat enthält somit die organischen Phosphate. Ihre Menge in Prozent des Gesamtphosphor müsste theoretisch der Differenz von 100 minus Phosphatgehalt der KWE nach SUNTHEIM erhalten und mit ICP gemessen entsprechen.

Nun wird eine hochmolare Natriumchloridlösung auf die Austauschersäule gegeben. Diese verdrängt die bisher am Austauscher gebundenen Phytate, die im dazugehörigen vierten Eluat nachweisbar sein sollten. Ihr Anteil entspricht theoretisch der Differenz des Phosphorgehaltes der ICP-Bestimmung und der CFA-Messung der KWE nach SUNTHEIM. Anschließend wird die Säule gespült. Dieser Nachlauf müsste theoretisch phosphatfrei sein.

Die Versuche zur Phosphatfraktionierung erfolgten an lyophilisierter, unvergorener Schweinegülle. Diese Gülle weist einen Gesamtphosphorgehalt von 2,42 % P i TM auf. Die KWE nach SUNTHEIM erbrachte folgende Ergebnisse: 48 % pflanzenverfügbarer Phosphor, ermittelt mit CFA bzw. 67 % pflanzenverfügbarer Phosphor, gemessen mit ICP.

Unter den Voraussetzungen, dass die KWE nach SUNTHEIM die anorganischen Phosphate und die Phytate erfasst, mit der CFA Messmethode jedoch nur die anorganischen Phosphate, mit der ICP-Analytik alle Phosphate bestimmt werden, ergibt sich entsprechend der oben entwickelten These folgendes Zahlenbild (siehe dazu auch Abbildung 9):

**Tabelle 11: Schweinegülle unvergoren, lyophilisiert**

Eluate der Ionenaustauscherchromatographie	Theorie		Praxis	
	ICP	CFA	ICP	CFA
1. Eluat: Probe appliziert; anorg. P	48 %P	48 %P	49 %P	49 %P
2. Eluat: spülen; kein P	0 %P	0 %P	2 %P	2 %P
3. Eluat: verdünnte NaCl; org. P ohne Phytate	33 %P	0 %P	27 %P	2 %P
4. Eluat: konzentrierte NaCl; Phytate	19 %P	0 %P	15 %P	1 %P
5. Eluat: Nachlauf; kein P	0 %P	0 %P	3 %P	1 %P

Die Trennungen an verschiedenen basischen Ionenaustauschern untermauern die aufgestellten Vermutungen eindrucksvoll. Es kann mit hoher Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass sich der Gesamtphosphatgehalt der in diesem Beispiel untersuchten unvergorenen Schweinegülle wie folgt zusammensetzt: etwa 50 % anorganisches, leicht lösliches und pflanzenverfügbares Phosphat, etwa 30 % organisches, nicht pflanzenverfügbares Phosphat ausschließlich der doch gut löslichen, aber nicht pflanzenverfügbaren Phytate enthält, und letztendlich knapp 20 % Phytatphosphor enthält. Eine genaue Versuchsbeschreibung ist im Anhang unter 7.1.5 „Untersuchungen zur Trennung von anorganisch und organisch gebundenem Phosphat an Gülle mittels Ionenaustauscher“ wiedergegeben. Ebenso ist ein ausführliches Messprotokoll im Anhang enthalten. Wird eine anorganische Asche, zum Beispiel Strohasche, mittels der KWE auf pflanzenverfügbare Phosphate untersucht, sind die Analysewerte einer CFA-Bestimmung mit denen der ICP-Bestimmung identisch. Ein endgültiger Beweis ist wie auch unter 4.2 „Kontinuierliche Wasser Extraktion nach Suntheim“ ausgeführt, nur durch eine direkte Bestimmung der organischen Phosphorverbindungen in diesen Eluaten möglich.

#### **4.4 Bodensäulen**

##### **4.4.1 Untersuchungen zum Elutionsverhalten der Schweinegülle auf der Bodensäule**

Grundlage der Arbeiten an den Bodensäulen sind die Überlegungen, dass Orthophosphat im Boden sehr schnell an Bodensorptionskomplexe angelagert wird und aus diesem Grunde im Vergleich zum organisch gebundenen Phosphor im Boden nahezu nicht beweglich ist. Wird während der Vergärung von Gülle organisch gebundener Phosphor in anorganisches Phosphat überführt, wird die vertikale Phosphorverlagerung der vergorenen Gülle kleiner als die der unvergorenen Gülle sein. Die Untersuchungen der lyophilisierten Schweinegülle an Bodensäulen ergaben nach 12-tägiger Elution eine Wiederfindungsrate von etwa 2 % des eingesetzten Phosphors. In der unvergo-

renen Schweinegülle wurden mit CFA etwa 2,1 % und mit ICP 3,4 % des applizierten Phosphors wiedergefunden. In der vergorenen Gülle wurden mit CFA etwa 1,6 % und mit ICP etwa 2,5 % des applizierten Phosphors nachgewiesen.

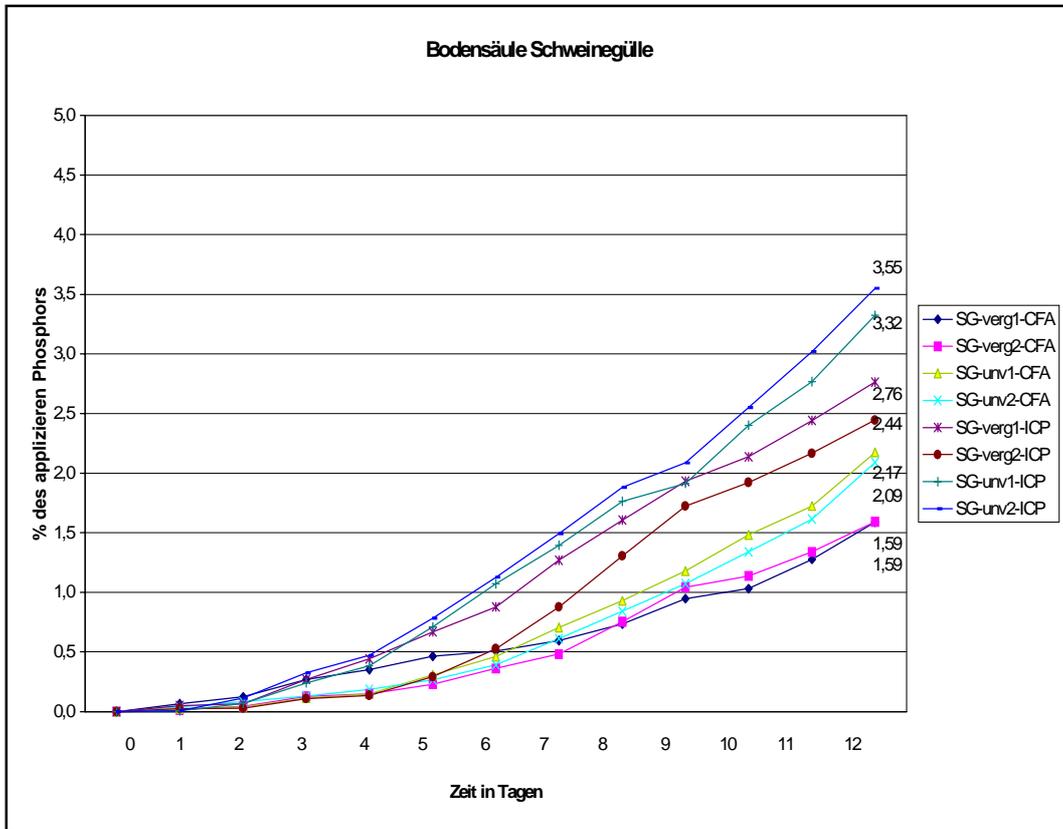


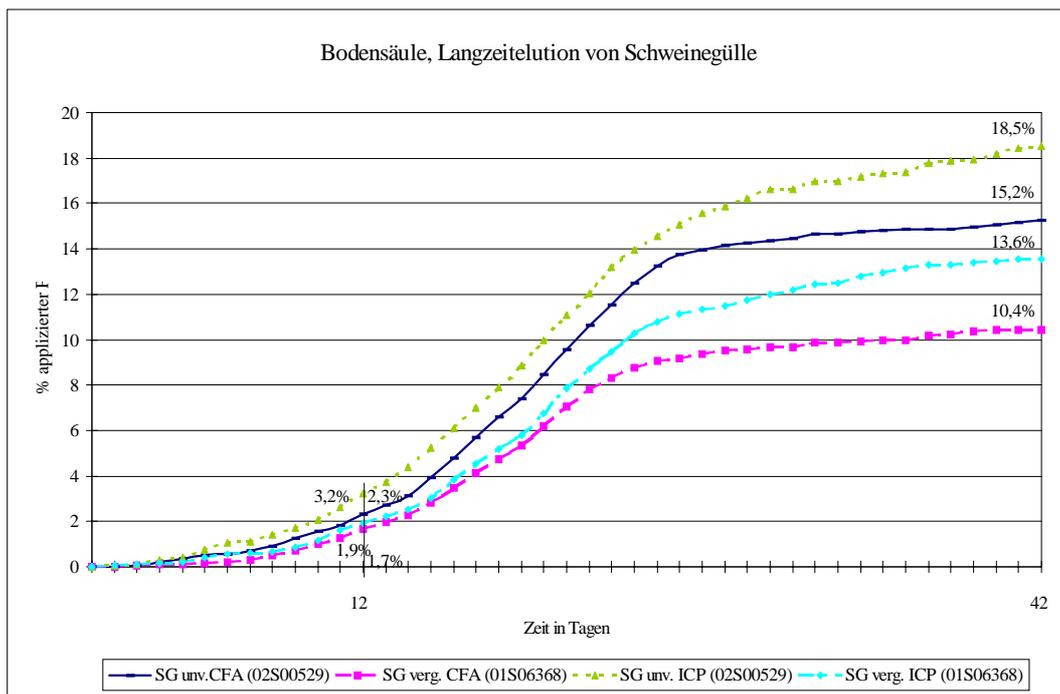
Abbildung 14: Untersuchungen von Schweinegülle an Bodensäulen

Hierbei ist die Wiederfindungsrate bei der unvergorenen Gülle größer als bei der vergorenen Gülle. Bei den ICP-Analysen lag die Wiederfindungsrate bei gleichem Trend durchweg geringfügig über den mittels CFA gemessenen Werten. Es wurden somit die Erwartungen erfüllt, die davon ausgehen, dass die pflanzenverfügbaren Phosphate vom Bodensorptionskomplex gehalten werden, während die nicht pflanzenverfügbaren Phosphorverbindungen in tiefere Bodenschichten ausgewaschen werden.

Langzeitelutionen an mit lichtundurchlässiger, schwarzer Folie ummantelten Bodensäulen bestätigten die obenstehenden Ergebnisse sehr eindrucksvoll. Diese Ummantelung der Säulen ist erforderlich, um eine Algen- und Moosbildung innerhalb der Säule und der Schlauchverbindungen zu verhindern, einerseits, damit die Säulen nicht verstopfen und zum anderen, damit während der Elutionszeit keine Nährstoffe durch mikrobiologische Prozesse, wie Wachstumsprozesse, entzogen werden. Der Zustand der Bodensäulen wurde durch ein verschließbares Fenster in der Licht-

schutzfolie regelmäßig kontrolliert. Es wurde über einen Zeitraum von 42 Tagen kontinuierlich eluiert. Das Eluat wurde täglich entnommen, insgesamt etwa 18 Liter je Bodensäule.

Für die Langzeituntersuchungen wurde unvergorene und vergorene Schweinegülle dergleichen Charge wie für die zuvor durchgeführten Arbeiten eingesetzt. Nach 12-tägiger Elution wurden ebenfalls etwa 2 % des eingesetzten Phosphors wiedergefunden. In der unvergorenen Schweinegülle wurden mit CFA etwa 2,3 % und mit ICP 3,2 % des applizierten Phosphors wiedergefunden. In der vergorenen Gülle wurden mit CFA etwa 1,7 % und mit ICP etwa 1,9 % des applizierten Phosphors nachgewiesen.



**Abbildung 15: Langzeituntersuchungen von Schweinegülle an Bodensäulen**

Es bestätigten sich aber Vermutungen, dass zur Phosphatauswaschung deutlich längere Zeiträume erforderlich sind. Nach 42 Tagen wurden bereits um die 15 % des eingesetzten Phosphors wiedergefunden. In der unvergorenen Schweinegülle wurden mit CFA ca. 15,2 % und mit ICP 18,5 % des applizierten Phosphors wiedergefunden. In der vergorenen Gülle wurden mittels CFA etwa 10,4 % und mit ICP etwa 13,6 % des applizierten Phosphors nachgewiesen. Die Größenordnung liegt unterhalb der nachgewiesenen Mengen an nicht pflanzenverfügbaren Phosphor, entspricht aber etwa der Menge an Phytinphosphor. Der Kurvenverlauf zeigt deutlich, dass bereits ein Grossteil des nicht pflanzenverfügbaren, also organisch gebundenen Phosphors eluiert wurde. Berücksichtigt man, dass es sich um ein *Modell* handelt (Substrat, kein natürliches Porengefüge, keine biologischen Vorgänge, kontinuierliche Elution) kann eine vertikale Verlagerung des nicht pflanzenverfügbaren Phosphors bestätigt werden.

#### 4.4.2 Untersuchungen zum Elutionsverhalten der Rindergülle auf der Bodensäule

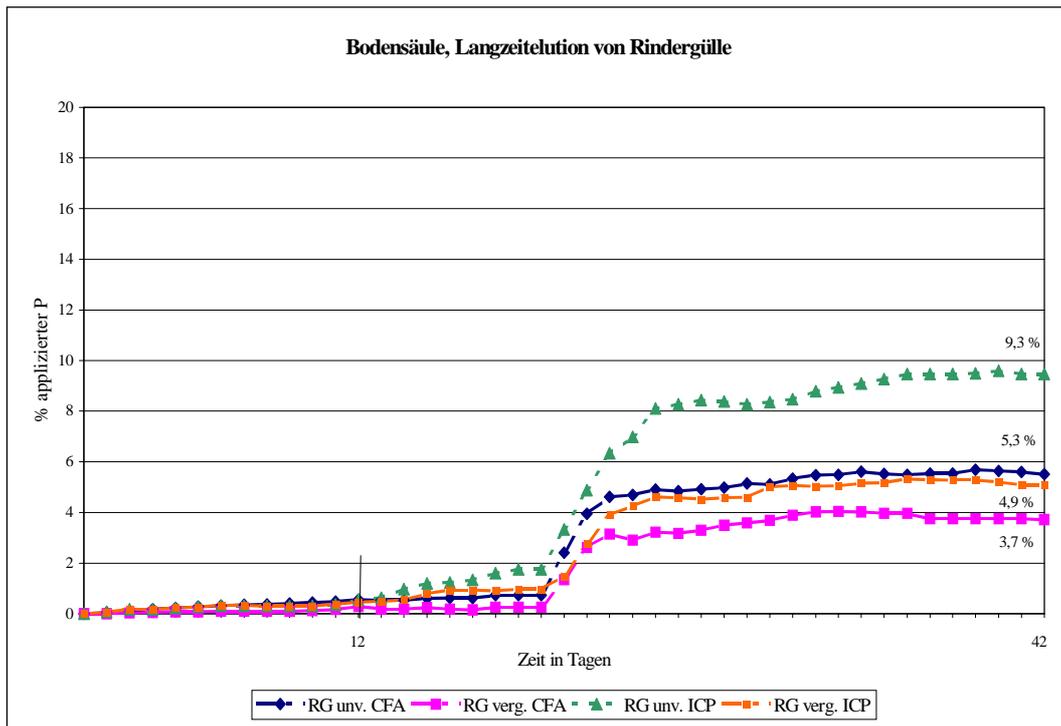
Die Untersuchungen zum Verhalten der Rindergülle auf der Bodensäule erfolgte analog zu den Arbeiten mit Schweinegülle. Die Untersuchungen der lyophilisierten Rindergülle an Bodensäulen ergaben nach 12-tägiger Elution eine Wiederfindungsrate von etwa 1 % des eingesetzten Phosphors. In der unvergorenen Rindergülle wurden mit CFA etwa 1 % und mit ICP 1,3 % des applizierten Phosphors wiedergefunden. In der vergorenen Gülle wurden mit CFA als auch mit ICP etwa 0,5 % des applizierten Phosphors nachgewiesen.

Auch im Fall der Rindergülle ist die Wiederfindungsrate bei der unvergorenen Gülle größer als bei der vergorenen Gülle. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass bei diesen kleinen Wiederfindungsraten die Messgenauigkeit der Methode erreicht wird. Wird die Differenz des ermittelte P-Gehaltes aus dem Eluat einer mit Rindergülle beladenen Säule und der nur mit Boden gefüllten Referenzsäule gebildet, erhält man Tageswerte, die sehr nahe Null liegen. Auch hier lag bei den ICP-Analysen die Wiederfindungsrate bei gleichem Trend geringfügig über den mittels CFA gemessenen Werten. Es wurden somit auch im Fall der Rindergülle die unter 4.4.1 diskutierten Erwartungen erfüllt.

Die auch hier durchgeführten Langzeitelutionen an mit lichtundurchlässiger, schwarzer Folie ummantelten Bodensäulen bestätigten die obenstehenden Ergebnisse. Es wurde über einen Zeitraum von 45 Tagen kontinuierlich eluiert. Das Eluat wurde täglich entnommen, insgesamt fast 21 Liter je Bodensäule.

Für die Langzeituntersuchungen wurde unvergorene und vergorene Rindergülle dergleichen Charge wie für die zuvor durchgeführten Arbeiten eingesetzt. Nach 12-tägiger Elution wurde jedoch etwas weniger des eingesetzten Phosphors wiedergefunden. In der unvergorenen Rindergülle wurden mit CFA etwa 0,5 % und mit ICP 0,6 % des applizierten Phosphors wiedergefunden. In der vergorenen Gülle wurden mit beiden Methoden je etwa 0,4 % des applizierten Phosphors nachgewiesen. Es bestätigten sich auch hier die Vermutungen, dass zur Phosphatauswaschung deutlich längere Zeiträume erforderlich sind. Nach 45 Tagen wurden um die 8 % des eingesetzten Phosphors wiedergefunden. In der unvergorenen Rindergülle wurden mit CFA 5,3 % und mit ICP 9,3 % des applizierten Phosphors wiedergefunden. In der vergorenen Gülle wurden mittels CFA 3,7 % und mit ICP etwa 4,9 % des applizierten Phosphors nachgewiesen. Die Größenordnung liegt etwas unterhalb der nachgewiesenen Mengen an nicht pflanzenverfügbaren Phosphor, entspricht aber ungefähr der Menge an Phytinphosphor.

Der Kurvenverlauf zeigt deutlich, dass bereits ein Großteil des nicht pflanzenverfügbaren, also organisch gebundenen Phosphors eluiert wurde. Berücksichtigt man, dass es sich um ein *Modell* handelt (Substrat, kein natürliches Porengefüge, keine biologischen Vorgänge, kontinuierliche Elution) kann auch für Rindergülle eine vertikale Verlagerung des nicht pflanzenverfügbaren Phosphors bestätigt werden.



**Abbildung 16: Langzeituntersuchungen von Rindergülle an Bodensäulen**

Ein Vergleich der Elutionen mit Rinder- und Schweinegülle zeigt, dass bei Rindergülle weniger Phosphor vertikal verlagert wird als bei Schweinegülleanwendung. Die Menge an ausgewaschenem Phosphor liegt in beiden Fällen in der Größenordnung des Phytinphosphorgehaltes der verwendeten Gülle. Somit wird die Vermutung gestützt, dass insbesondere der Phytinphosphor der Gülle als düngewirksam anzusehen ist und im Boden verlagert wird.

#### 4.5 Auswertung der Gefäßversuche zur Düngewirksamkeit von Gülle

##### 4.5.1 Auswertung des Gefäßversuches zur Düngewirksamkeit von Schweinegülle

Der Gefäßversuch wurde am 22. April 2002 angesetzt. Es wurden Mitscherlich-Gefäße sowie ein phosphorarmes Substrat, "Boden Gebelzig", eingesetzt. Die Aussaat des Mais der Sorte Tunika erfolgte am 24. April 2002. Die aufgelaufenen Maispflanzen wurden am 13. Mai auf sechs Pflanzen je Gefäß und am 21. Mai 2002 auf vier Pflanzen je Gefäß vereinzelt. Insgesamt wurde der Versuch drei Mal photographisch dokumentiert. Diese Dokumentation erfolgte am 4. Juni, 26. Juni und am 12. Juli 2002. Am 15. Juli 2002 wurde der Versuch beendet.

Betrachtet man die Boniturdaten, so ergibt sich folgende Situation: In allen drei Photosessionen zeigt sich übereinstimmend, dass die Pflanzen der mineralischen Düngevariante mit steigenden Phosphorgaben kräftiger und größer ausgebildet sind (P-Gaben von 0,2 gP/Gefäß bis 1,0 gP/Gefäß).

Die Maispflanzen der beiden Güllevarianten (Schweinegülle unvergoren und vergoren) durchlaufen bei einer Phosphorgabe von etwa 0,6 gP/Gefäß ein Maximum. Als eine mögliche Ursache wurde zunächst eine erhöhte Belastung der Gülle mit Zink und Kupfer postuliert.

Während der Auflauf- und Jugendphase konnten an den Maispflanzen der ungedüngten sowie nur minimal gedüngten Varianten deutliche Phosphormangelbilder in Form tiefpurpurner Blattfärbung beobachtet werden. Während der weiteren Entwicklung der Pflanzen verschwanden diese Schadbilder vollständig. Mit fortschreitender Entwicklung nimmt die Wurzelmasse zu. Somit kann auch der wenige Phosphor im ungedüngten, aber nicht phosphorfremem Substrat in für die Entwicklung der Pflanzen ausreichender Menge aufgenommen werden.

Der Düngeversuch erfolgt mit Ausgleich der Nährstoffe, so dass Nährstoffungleichgewichte infolge der Düngung für das Wuchsverhalten des Mais ausscheiden. Die Zn-Werte der durch Gülledüngung stärker phosphorversorgten Varianten liegen aber noch immer über den Werten der übrigen Versuchsvarianten, jedoch nicht im die Pflanzen schädigenden Konzentrationsbereich.

BERGMANN (1993) gibt für Mais Konzentrationen von 200 ppm (entspricht mg/kg) pflanzenverfügbarem Zn im Substrat, bzw. von etwa 400 ppm Zn in der Pflanzentrockenmasse als pflanzenschädigend an. Für Kupfer nennt Bergmann (1993) einen phytotoxischen Grenzwert von 40 bis 70 ppm Cu im Boden. Diese Werte beziehen sich jedoch auf Sommergerste. Es findet sich aber ein Hinweis, dass Roggen, Hafer und Mais etwa analog reagieren. Stichprobenartige Bodenanalysen des Gefäßbodens (ungedüngte Variante sowie die jeweils am stärksten gedüngte Variante) und des Ausgangssubstrates erfolgten noch während des Gefäßversuches und erbrachten die folgenden Resultate:

**Tabelle 12: Bodenanalyse Gefäßversuch Schweinegülle**

Bodenprobenahme am 14.06.2002				Mischproben der 4 Wiederholungen				
		Ausgangssubstrat	ohne P	mineralisch 1gP/Gefäß	SG unverg. 1gP/Gefäß	SG vergoren 1gP/Gefäß	Holzasche 1gP/Gefäß	Grenzwert Bergmann
Salzgehalt	mg/l Boden	110,00	255,00	375,00	660,00	810,00	630,00	2000 - 3000
Salzgehalt	mg/kg Boden	73,00	170,00	250,00	440,00	540,00	420,00	1330 - 2000
Cu	mg/kg Boden	3,18	3,19	3,09	5,30	4,95	3,19	40 - 70
Mn	mg/kg Boden	349,00	344,00	347,00	358,00	365,00	265,00	140,00
Zn	mg/kg Boden	10,60	10,80	10,50	30,20	32,60	12,40	200,00
B	mg/kg Boden	0,43	0,45	0,25	0,52	0,72	0,84	1,2 - 4,0
Mo	mg/kg Boden	0,039	0,034	0,038	0,044	0,033	0,028	150 - 250

Dichte Boden: 1,5 g/cm<sup>3</sup>  
 Methode Mikros: MB I VDLUFA A13.1.1. (CAT);  
 Methode Salzgehalt: MB I VDLUFA A10.1.1.

Die Auswertung zeigt, dass die mit Gülle gedüngten Varianten zwar erhöhte Zn- und Cu-Gesamtgehalte aufweisen, diese aber keinesfalls im pflanzenschädigenden Bereich liegen. Die höchsten im Substrat ermittelten Gehalte an Zn und Cu liegen etwa bei einem Zehntel der von BERGMANN angegebenen Grenzwerte. Damit scheiden die leicht erhöhten Zn- und Cu-Gesamtgehalte als eine mögliche Ursache der beobachteten Wuchsdepressionen vollständig aus.

Im nachfolgenden Gefäßversuch, der im August 2002 begann, wurde zur Bestätigung obenstehender Annahme die mineralische Düngevariante mit einem Phosphorangebot von 1 gP/Gefäß doppelt bereitgestellt. Dem Doppel wurden, entsprechend den höchsten im ersten Gefäßversuch ermittelten Mengen an Zn und Cu, ebendiese Schwermetalle beigefügt. Somit soll nachgewiesen werden, ob unter den gegebenen Versuchsbedingungen ein das Wachstum hemmender Einfluss dieser Schwermetalle, beispielsweise durch synergistische Effekte, endgültig ausgeschlossen werden kann. Ein durch höhere Phosphorgaben induzierter Zinkmangel scheidet ebenfalls aus, denn in diesem Fall müssten die Wuchsdepressionen auch bei höheren Phosphorgaben der mineralisch gedüngten Versuchsvariante sichtbar werden, ja sogar stärker ausgeprägt sein als bei den gegüllten Varianten, da der Zinkgehalt des Substrates der mineralischen Variante deutlich niedriger als bei den gegüllten Varianten ist. Leitfähigkeitsmessungen des wässrigen Auszuges von Bodenproben aus den Gefäßen ergaben, dass ein zu hoher Salzgehalt der Böden ebenso als Ursache dieser Wuchsdepressionen ausscheidet. Der ermittelte Maximalwert lag bei etwa 0,8 g Salz pro Liter Boden. Eine Wuchsdepression wird entsprechend der Literatur (BERGMANN 1993) jedoch erst bei Salzfrachten von etwa 2 bis 3 g Salz pro Liter Boden sichtbar.

Über die gesamte Dauer des Gefäßversuches blieben die Maispflanzen, die mit Gülle gedüngt wurden (Schweinegülle unvergoren und vergoren) kleiner und schwächer als die Pflanzen der mineralisch gedüngten Vergleichsvariante. Tendenziell am schwächsten zeigen sich die Pflanzen der Variante "vergorene Schweinegülle". Vom optischen Eindruck der Fotosessionen ausgehend, scheint die Düngewirksamkeit der Schweinegülle bei 80 bis 85 % der mineralischen Variante zu liegen. Zwischen den Düngevarianten mit vergorener und unvergorener Schweinegülle sind keine deutlichen Unterschiede erkennbar. Es wird daher postuliert, dass die aeroben als auch anaeroben Mikrobenstämme phytotoxische Stoffwechselabbauprodukte hinterlassen haben könnten, die nun im Gefäßversuch für die leichten Wuchsdepressionen der mit Gülle gedüngten Varianten verantwortlich sind. Derartige phytotoxische Stoffwechselprodukte mikrobieller Abbauprozesse (aerober als auch anaerob) in der Gülle sind entsprechend dieser These auch generell die mögliche Ursache für die geringeren Wachstumsleistungen der gegüllten Maispflanzen gegenüber der mineralischen Variante. Damit ist auch die tendenziell schlechtere Wachstumsleistung der mit vergorener Gülle gedüngten Maispflanzen erklärbar, denn während der Vergärung könnten sich eben jene phytotoxischen Stoffwechselprodukte der Mikroben besonders gut in der Gülle anreichern. Somit wird die vergorene Gülle mehr dieser phytotoxischen Verbindungen enthalten als die entsprechende unvergorene. Ein chemischer und biochemischer Nachweis erfordert einen enorm hohen Apparat- und Zeitaufwand und kann im Rahmen des vorliegenden Projektes und mit den zur Verfügung stehenden Geräten nicht erfolgen, sondern müsste im Rahmen eines eigenständigen Forschungsprojektes bearbeitet werden.

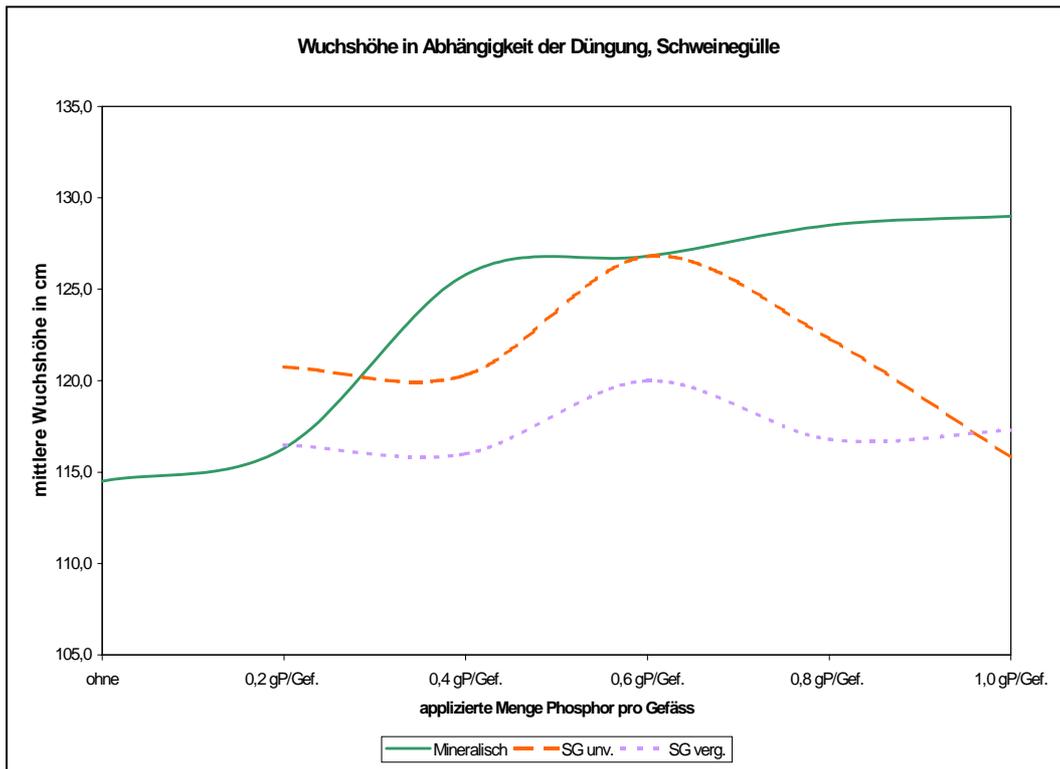
Zu Versuchsbeginn war der Entwicklungszustand der jeweils vier Pflanzen pro Gefäß einheitlich, so dass sich eine Berechnung der arithmetischen Mittelwerte pro Boniturgröße und Gefäß in nahezu allen Fällen erübrigte. Zeigten doch einmal die Pflanzen eines Gefäßes geringe Unterschiede einer Boniturgröße, ging der Mittelwert dieser Größe für das betreffende Gefäß in die Auswertung ein.

**Tabelle 13: Blühbeginn der Maispflanzen des Gefäßversuches mit Schweinegülledüngung**

Auszählung der Blüten Zea mays				
Gefäßversuch Schweinegülle				
pro Variante 4 Gefäße je 4 Pflanzen				
Juli 2002	03.07.	08.07.	10.07	12.07.
mineralisch				
ohne P	0	0	0	0
0,2 gP/Gef.	0	2	2	2
0,4 gP/Gef.	0	3	3	3
0,6 gP/Gef.	1	5	5	5
0,8 gP/Gef.	1	6	8	8
1,0 gP/Gef.	5	11	12	12
SG unverg.				
0,2 gP/Gef.	0	1	2	2
0,4 gP/Gef.	0	2	2	3
0,6 gP/Gef.	0	4	4	4
0,8 gP/Gef.	1	4	6	6
1,0 gP/Gef.	4	7	7	8
SG verg.				
0,2 gP/Gef.	0	1	1	1
0,4 gP/Gef.	0	1	2	2
0,6 gP/Gef.	0	2	3	3
0,8 gP/Gef.	1	4	4	5
1,0 gP/Gef.	1	5	5	5

Die Auswertung einer Bonitur des Blütenansatzes und Blühbeginns zeigt, dass in sehr guter Übereinstimmung mit der Fachliteratur, wie beispielsweise BERGMANN (1993), mit steigender Phosphorversorgung mehr Blüten ausgebildet werden und der Blühbeginn früher erfolgt. Vergleicht man die Blütenzahl in nebenstehender Tabelle, werden die Beobachtungen der Photosessionen bestätigt. Auch hier zeigt sich dass es einerseits keine nennenswerten Unterschiede zwischen der Düngewirkung von unvergorener und vergorener Schweinegülle gibt, tendenziell jedoch sogar die unvergorene Schweinegülle zu einer besseren Düngewirkung neigt, insgesamt aber die Düngewirkung der Schweinegülle etwa 80 bis 85 % der mineralischen Düngung entspricht.

Zur Ernte der Maispflanzen wurde deren Wuchshöhe bestimmt und die Mittelwerte je Düngestufe und Düngevariante berechnet. Erwartungsgemäß sind die Pflanzen der Variante ohne Phosphorgabe mit knapp 1,15 m Wuchshöhe am kleinsten geblieben, bei einer Phosphorgabe von 0,2 gP/Gefäß sind die Pflanzen der mineralischen Variante und der Düngevariante mit vergorener Schweinegülle ähnlich klein. Ab einer Phosphorgabe von 0,4 gP/Gefäß steigt bei mineralischer Düngung die durchschnittliche Wuchshöhe sprunghaft auf etwa 1,25 m an, bei weiter steigender mineralischer Phosphorgabe pegelt sich die mittlere Wuchshöhe auf ein Optimum von etwa 1,29 m ein. Im Gegensatz dazu erreichen die Phosphorsteigerungsreihen mit Schweinegülle nicht diese Werte. Bei unvergorener als auch vergorener Schweinegülle wird bei einer Phosphorgabe von etwa 0,6 gP/Gefäß ein Maximum durchlaufen.



**Abbildung 17: Mittlere Wuchthöhe (n = 16) Gefäßversuch Mais, Düngung mit Schweinegülle**

Höhere Güllegaben führen zu deutlich kleineren Pflanzen. Die mit unvergorener Schweinegülle versorgten Varianten erbringen eine geringfügig bessere Wachstumsleistung als die mit vergorener Gülle versorgte Versuchsreihe. Bei einer Phosphorgabe von 1 gP/Gefäß besteht zwischen der Wirkung von unvergorener und vergorener Gülle kein Unterschied. In beiden Fällen bleiben die Pflanzen deutlich kleiner als bei einer mineralischen Düngung. Auf die Wuchshöhe bezogen beträgt die düngende Wirkung der Gülle etwa 85 % einer mineralischen Düngung.

Der Durchgang durch ein Wuchsoptimum bei einer Phosphorgabe durch Schweinegülle von etwa 0,6 gP/Gefäß verstärkt die Hypothese, dass die Gülle mikrobiell entstandene, organische phytotoxische Verbindungen enthalten könnte, deren Wirkung bei steigender Güllegabe die düngende Wirkung der Schweinegülle um so mehr unterdrückt. Am wahrscheinlichsten ist eine mikrobielle Bildung von wachstumshemmenden Phenolderivaten und Phenylpropenverbindungen wie beispielsweise Benzoesäure, Salicylsäure, Zimtsäure, Kaffeesäure, Cumarin und Shikimisäure. Durchweg bessere Wuchshöhen der Maispflanzen werden bei einer mineralischer Düngung ab einer Phosphorgabe von mindestens 0,4 gP/Gefäß beobachtet.

Die Ermittlung und Auswertung der Trockenmasse und des Trockenmasseprozentes auf Frischmasse bezogen sowie des Entwicklungszustandes (EC-Stadien) der Maispflanzen ergeben ein nahezu analoges Bild. Die Unterschiede zwischen der mit unvergorener und vergorener Schweine-

gülle gedüngten Versuchsvariante sind noch geringer, bei Einsatz des mineralischen Düngers wurden die besten Werte erreicht. Auch hier durchlaufen die jeweiligen Parameter der mit Schweinegülle gedüngten Varianten im Bereich einer Phosphorgabe von 0,4 bis 0,6 gP/Gefäß ein ganz schwach ausgeprägtes Maximum. Die düngende Wirkung der unvergorenen Schweinegülle ist auch in diesem Fall tendenziell besser als die der vergorenen Schweinegülle. So wird weiterhin die Hypothese des Eintrages phytotoxischer Stoffe mit der Gülle gestützt.

#### **4.5.2 Auswertung des Gefäßversuches zur Düngewirksamkeit von Rindergülle**

Der Gefäßversuch wurde am 9. und 10. Juli 2002 angesetzt. Es wurden Mitscherlich-Gefäße sowie Bodenmaterial vom gleichen phosphorarmen Substrat „Boden Gebelzig“ wie im vorangegangenen Teilversuch zur Wirksamkeit der Schweinegülle eingesetzt. Die Aussaat des Mais der Sorte Tunika erfolgte am 16. Juli 2002. Die aufgelaufenen Maispflanzen wurden am 30. Juli 2002 auf vier Pflanzen je Gefäß vereinzelt. Insgesamt wurde der Versuch zwei mal photographisch dokumentiert. Diese Dokumentation erfolgte am 12. und am 24. September 2002. Am 25. September 2002 wurde der Versuch beendet.

Eine Auswertung der Bilddokumentation ergibt, dass die Wuchshöhe der Maispflanzen der mineralischen Variante mit steigender Phosphorgabe zunimmt. Die Wuchshöhen der mit Rindergülle gedüngten Maispflanzen durchläuft bei mittleren Phosphorgaben ein Maximum, wobei bei geringen Phosphorgaben zwischen allen drei Düngevarianten keine Unterschiede erkennbar sind. Bei den stärker gedüngten Varianten bleiben die mit Rindergülle gedüngten Maispflanzen deutlich hinter denen der mineralischen Variante zurück, wobei die Pflanzen, die mit vergorener Rindergülle gedüngt wurden, am kleinsten bleiben.

Der späte Aussaattermin und damit verbunden die relativ hohen Wärmesummen in der Keimphase sowie die dann langsam sinkenden Wärmesummen und die während des Wachstums vom sommerlichen Langtag zum herbstlichen Kurztag abnehmende Tageslänge hatten keinen gravierenden Einfluss auf die Entwicklung der Pflanzen. Die Witterung im September verlief größtenteils noch sommerlich warm. Zu Versuchsende war der Entwicklungszustand der jeweils vier Pflanzen pro Gefäß recht unterschiedlich, so dass der arithmetische Mittelwert pro Boniturgröße und Gefäß der folgenden Boniturerwertung zugrunde gelegt wurde. Lediglich diese, gegenüber dem Teilversuch mit Schweinegülle erhebliche Streuung der Entwicklung der einzelnen Pflanzen wird ihre Ursache im späten Saattermin haben, da Pflanzenhormone oftmals temperatur- und lichtgesteuert sind.

Die Maispflanzen der mineralischen Düngevariante 1 gP/Gefäß mit Zusatz von Kupfer- und Zinksalz zeigen gleiche Boniturergebnisse wie die Düngevariante ohne Schwermetallzusatz. Damit ist nachgewiesen, dass bei diesen Gefäßversuchen keine Wuchsdepressionen durch den Eintrag von Salzen und Schwermetallen mit der eingesetzten Gülle auftreten.

**Tabelle 14: Bodenanalyse Gefäßversuch Rindergülle**

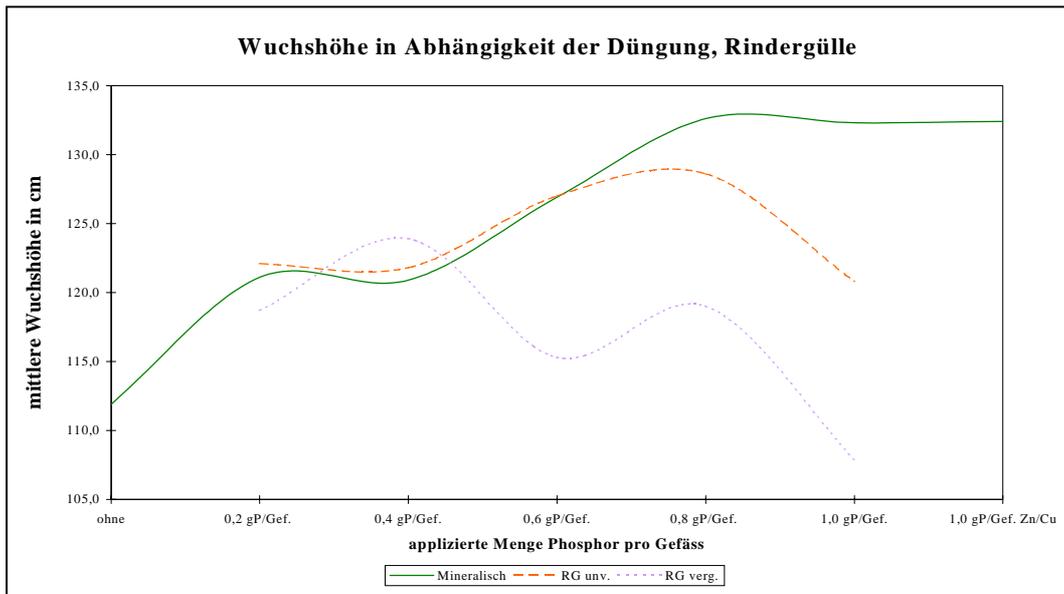
Bodenprobenahme am 17. 09. 2002			Mischproben der 4 Wiederholungen					
		ohne P	minera- lisch	min. 1gP/G	SG un- verg.	SG vergo- ren	Stroh- asche	Grenzwert
			1gP/Gefäß	+ Zn/Cu	1gP/Gefäß	1gP/Gefäß	1gP/Gefäß	Bergmann
Salzgehalt	mg/l Boden	218,00	321,00	536,00	492,00	503,00	350,00	2000 - 3000
Salzgehalt	mg/kg Boden	145,00	214,00	357,00	328,00	335,00	233,00	1330 - 2000
Cu	mg/kg Boden	2,67	2,52	20,50	3,40	3,05	3,25	40 - 70
Mn	mg/kg Boden	285,00	260,00	257,00	269,00	263,00	255,00	140
Zn	mg/kg Boden	12,70	12,10	46,00	27,10	23,20	12,80	200
B	mg/kg Boden	0,51	0,71	0,39	0,65	0,74	0,70	1,2 - 4,0
Mo	mg/kg Boden	0,033	0,034	0,035	0,037	0,039	0,062	150 - 250

Dichte Boden: 1,5 g/cm<sup>3</sup>  
 Methode Mikros: MB I VDLUFA A13.1.1. (CAT)  
 Methode Salzgehalt: MB I VDLUFA A10.1.1.

Die obenstehende Tabelle bestätigt alle bezüglich der Schwermetalle, Salze und weiterer Einflüsse des Bodens getroffenen Aussagen. Die Gehalte an Schwermetallen liegen geringfügig unter denen des Gefäßversuches mit Einsatz von Schweinegülle.

Die Auswertung der zum Versuchsende ermittelten und gemittelten Wuchshöhen der geernteten Maispflanzen zeigt deutlich, dass die Wuchshöhe der Maispflanzen bei der mineralischen Variante insbesondere ab einer Düngergabe von 0,4 gP/Gefäß in beiden Sessionen mit steigender Phosphorgabe deutlich zunimmt. Die Höhen der Maispflanzen beider gegüllter Varianten durchlaufen bei einer Phosphorgabe von 0,4 bis 0,8 gP/Gefäß ein Maximum. Die Wuchshöhe der mit unvergorener Rindergülle gedüngten Pflanzen erreicht bei einer Phosphorgabe von 0,8 gP/Gefäß mit 1,28 m ihr Maximum und bricht dann steil ab.

Bei einer Güllephosphorgabe von 1 gP/Gefäß erreichten die Maispflanzen eine Höhe von nur noch 1,20 m. Wird mit vergorener Rindergülle gedüngt, erreichen die Maispflanzen bei einer Phosphorgabe von 0,4 gP/Gefäß mit 1,24 m ihr Wuchsmaximum und übertreffen hier sogar die mineralische Variante. Die Wuchshöhe sinkt nun mit steigender Güllegabe und erreicht bei einer Gabe von 1 gP/Gefäß nur noch 1,08 m. Wird mineralisch gedüngt, erreichen die Maispflanzen bei einer Phosphorgabe von 1 gP/Gefäß mit einer Wuchshöhe von 1,32 m den höchsten Wert der Versuchsreihe. Nur bei sehr geringen Güllephosphorgaben werden die gleichen, oder gar tendenziell bessere Wuchshöhen wie in der mineralischen Düngevariante erreicht. Ansonsten bleiben die Wuchshöhen deutlich hinter denen der mineralischen Variante. Bei größeren Phosphorgaben fällt die Wuchshöhe der mit vergorener Rindergülle gedüngten Pflanzen unregelmäßig, aber sehr drastisch ab. Die Wuchshöhen bleiben nun deutlich hinter denen der Pflanzen der mineralischen Düngevariante zurück.



**Abbildung 18: Mittlere Wuchshöhe (n = 16) Gefäßversuch Mais, Düngung mit Rindergülle**

Über die gesamte Dauer des Gefäßversuches blieben die Maispflanzen, die mit Gülle gedüngt wurden (Rindergülle unvergoren und vergoren) ab Phosphorgaben von mehr als etwa 0,4 bis 0,6 gP/Gefäß kleiner und schwächer als die Pflanzen der mineralisch gedüngten Vergleichsvariante. Bei geringeren Güllegaben wurden die gleichen oder tendenziell bessere Wuchshöhen als bei der mineralischen Vergleichsvariante erreicht. Tendenziell am schwächsten zeigen sich die Pflanzen der Variante "vergorene Rindergülle". Vom optischen Eindruck der Fotosessionen ausgehend, scheint die Düngewirksamkeit der Rindergülle bei geringen Güllegaben um die 100 % der mineralischen Variante zu liegen. Bei steigender Güllegabe sinkt diese aber auf Werte um 90 % für unvergorene Rindergülle und etwa 85 % für vergorene Rindergülle.

Somit wird die unter 4.5.1 geäußerte Hypothese der Bildung phytotoxischer Substanzen bei der Güllevergärung erhärtet. Derartige phytotoxische Stoffwechselprodukte mikrobieller Abbauvorgänge (aerober als auch anaerober) in der Gülle sind entsprechend dieser These auch generell die mögliche Ursache für die geringeren Wachstumsleistungen der gegüllten Maispflanzen gegenüber denen der mineralischen Variante. Damit ist auch die insbesondere bei höheren Güllegaben tendenziell schlechtere Wachstumsleistung der mit vergorener Gülle gedüngten Maispflanzen erklärbar.

Die Auswertung einer Bonitur des Blütenansatzes und Blühbeginns zeigt, dass in sehr guter Übereinstimmung mit der Fachliteratur, wie beispielsweise BERGMANN (1993), mit steigender Phosphorversorgung mehr Blüten ausgebildet werden und der Blühbeginn früher erfolgt. Blütenzahl und deren phänologischer Entwicklungszustand entsprachen bei einer Phosphorgabe von 1 gP/Gefäß durch unvergorene als auch vergorener Rindergülle etwa der Blütenentwicklung bei einer Phosphorgabe von 0,6 gP/Gefäß durch mineralische Düngung. Beide gegüllte Varianten wiesen ein Maximum bei ca. 0,6 gP/Gefäß auf, erreichten da Werte die fast denen der Variante 1 gP/Gefäß mineralisch entsprachen.

Vergleicht man die Blütenzahl in nebenstehender Tabelle 15, erkennt man, dass die Anzahl der Blüten der mit Rindergülle gedüngten Varianten ein Maximum durchläuft. Dies bestätigt ebenfalls obenstehende These. Bei höheren Güllegaben zeigt sich, dass die unvergorene Rindergülle gegenüber der vergorenen eine etwas bessere Düngewirkung aufweist. Insgesamt bleibt die Düngewirkung der Rindergülle hinter der mineralischen Düngung zurück. Auch hier zeigt sich, dass die durch die verwendete Gülle maximal eingetragenen Mengen an Kupfer- und Zinkverbindungen keinen Einfluss auf die Entwicklung der Maispflanzen hat.

**Tabelle 15: Blühbeginn der Maispflanzen des Gefäßversuches mit Rindergülldüngung**

Auszählung der Blüten Zea mays				
Gefäßversuch Rindergülle				
pro Variante 4 Gefäße je 4 Pflanzen				
Sept. 2002	12.09.	16.09.	18.09.	23.09.
mineralisch				
ohne P	0	4	8	10
0,2 gP/Gef.	5	6	8	12
0,4 gP/Gef.	7	10	11	13
0,6 gP/Gef.	9	13	14	15
0,8 gP/Gef.	12	15	16	16
1,0 gP/Gef.	14	16	16	16
RG unverg.				
0,2 gP/Gef.	4	6	7	9
0,4 gP/Gef.	5	7	9	12
0,6 gP/Gef.	8	12	14	16
0,8 gP/Gef.	7	10	12	14
1,0 gP/Gef.	7	10	12	12
RG verg.				
0,2 gP/Gef.	5	6	7	8
0,4 gP/Gef.	5	7	9	12
0,6 gP/Gef.	7	10	12	15
0,8 gP/Gef.	6	8	10	13
1,0 gP/Gef.	5	7	9	12
Sonderuntersuchung 1,0 gP/Gef.				
Miner. Cu/Zn	14	15	16	16

Die Ermittlung und Auswertung der Trockenmasse und des Trockenmasseprozentes auf Frischmasse bezogen sowie des Entwicklungszustandes (EC-Stadien) der Maispflanzen ergeben ein nahezu analoges Bild. Die Unterschiede zwischen der mit unvergorener und vergorener Rindergülle gedüngten Versuchsvariante fallen etwas geringer aus. Bei Einsatz des mineralischen Düngers wurden insbesondere bei höheren Düngergaben die besten Werte erreicht. Die jeweiligen

Parameter der mit Rindergülle gedüngten Varianten durchlaufen im Bereich einer Phosphorgabe von 0,4 bis 0,8 gP/Gefäß ein schwach ausgeprägte Maxima.

Die düngende Wirkung der unvergorenen Rindergülle ist auch in diesem Fall tendenziell besser als die der vergorenen Rindergülle. So wird weiterhin die Hypothese des Eintrages phytotoxischer Stoffe mit der Gülle gestützt.

#### **4.5.3 Phosphorentzug bei Einsatz von Schweine- und Rindergülle beider Gefäßversuche**

Die Auswertung der Phosphorgehalte der getrockneten und gemahlten Maispflanzen beider Gefäßversuche ergab in allen Fällen, unabhängig ob mineralisch oder mit Gülle, ganz gleich ob vergorene oder unvergorene, ob Schweine oder Rindergülle eingesetzt wurde, keine signifikante Zu- oder Abnahme der Phosphorentzüge. Die Messung der Phosphorgehalte erfolgte mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und wurde im Fall des Gefäßversuches mit Schweinegülledüngung für alle Pflanzenproben mit Atomemissionsspektroskopie (ICP) wiederholt. Die Messergebnisse sind identisch. Somit können Analysenfehler ausgeschlossen werden. Die Werte aller Messungen schwanken um 0,10 gP je Gefäß. Mais neigt nicht zu einem Luxuskonsum von Phosphor. Der Phosphor wird nur entsprechend dem Bedarf der Pflanze aufgenommen (BERGMANN 1993). Bei den ungedüngten Kontrollvarianten der Gefäßversuche ist der Phosphorgehalt des phosphorarmen Substrates offenbar zur Versorgung der Pflanzen ausreichend. P-Mangelbilder in der Jugend der Pflanzen, die auch bei allen schwach gedüngten Varianten beobachtbar waren, verschwanden rasch, da durch Zunahme der Wurzeln das ganze Bodenvolumen erschlossen und dessen Nährstoffe genutzt werden konnten.

Die Phosphoranalyse der Substrate nach Beerntung der Gefäßversuche ergab stets einen mit steigender Phosphorgabe ansteigenden Phosphorgehalt, unabhängig von der Art des eingesetzten Düngers. Damit bestätigt sich obenstehende Aussage.

Für weiterreichende Aussagen wäre eine Analyse der Makroelemente sowie verschiedener Spurenelemente aller Pflanzenproben erforderlich, um wie unter Punkt 2.1.3 „Erscheinungsformen von Phosphormangel bei Pflanzen, insbesondere bei *Zea mays*“ dieses Berichtes dargelegt, Aussagen zu Nährstoffverhältnissen treffen zu können.

Richtwerte sowie Berechnungsgrundlagen zur Bestimmung einer erforderlichen Phosphorgabe in Abhängigkeit von Boden und gewählter Fruchtart sind auch für den Einsatz verschiedener Güllearten in FÖRSTER, F.; ERNST, H.; ALBERT, E. (2001) dargelegt. Tabellierte Düngeäquivalente in Prozent Phosphor eines entsprechenden Mineraldüngers konnten außer den unter Punkt 2.2 "Phosphate in komplexen Stoffgemischen wie Böden und biologisch-organische Dünger" diskutierten Werten verschiedener Forschungsarbeiten für Gülle in der recherchierten Literatur nicht aufgefunden werden.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Wie die chemischen und chemisch-physikalischen Untersuchungen und nicht zuletzt die Gefäßversuche ergaben, besteht kein wesentlicher Unterschied zwischen der Phosphordüngewirkung vergorener und unvergorener Gülle, obwohl der Anteil des löslichen Phosphors um etwa 10 bis 15 % durch die Vergärung steigt. Durch eine Vergärung im Laborfermenter kann die Phosphordüngewirksamkeit im Vergleich zur Vergärung in der Praxis nicht spürbar erhöht werden. Das Phytin wird durch die Vergärung nicht aufgeschlossen. Nur bei Zusatz verschiedener Enzyme und Fermente (Phytasen, Phosphoesterasen, Milchsäurebakterien, Hefen und primitive Pilze) wird der Anteil pflanzenverfügbarer Phosphate gegenüber der "normalen" Vergärung geringfügig verbessert.

Hintergrund dieser Gärversuche ist die Tatsache, dass beispielsweise durch die Verwendung von Sauerteig noch im Mehl enthaltene unbekömmliche, akzessorische Bestandteile des Getreidekorns, zu denen auch die Phytate zählen, abgebaut werden. Aufwand und Nutzen stehen aber in keinem günstigen Verhältnis, da die biochemischen Zusätze kostenintensiv sind und sich die Fermentationszeit teilweise erheblich verlängert. Bei Zusatz von Getreidephytasen muss bei erhöhter Temperatur (55 °C) nachfermentiert werden.

Phosphorauswaschungsversuche an Bodensäulen mit Schweinegülle ergaben nach 12-tägiger Elution eine etwa 2%ige Wiederfindungsrate. Im Langzeitexperiment wurden nach 42 Tagen kontinuierlicher Elution etwa 15 % der Phosphors wiedergefunden. Diese Menge entspricht dem nicht pflanzenverfügbaren Phosphoranteil, der im Bodensäulenmodell vertikal verlagert wird und liegt in der Größenordnung des Phytinphosphoranteils der Schweinegülle.

Die Phosphorauswaschungsversuche an Bodensäulen mit Rindergülle erbrachten nach 12-tägiger Elution eine etwa 1%ige Wiederfindungsrate. Im Langzeitexperiment wurden nach 45 Tagen kontinuierlicher Elution im Mittel etwa 6 % des aufgetragenen Phosphors wiedergefunden. Auch in diesem Fall entspricht die ausgewaschene Phosphormenge in etwa dem in der eingesetzten Rindergülle enthaltenem Phytinphosphor.

Bei einer mittleren Phosphorauswaschung auf mittleren Ackerböden der gemäßigten Klimate von einigen hundert Gramm Phosphor je Hektar und Jahr (SCHEFFER, SCHACHTSCHABEL 1998) muss davon ausgegangen werden, dass die am Boden nur schwach bindenden, nicht pflanzenverfügbaren organischen Phosphorverbindungen im Boden beweglich sind, aber diese Prozesse sehr langsam ablaufen. In der Natur vollziehen sich derartige Prozesse in Zeiträumen von Jahren bis Jahrzehnten und länger. Da die Bodensäulen ein Modell darstellen, durch Randeffekte sowie eine maximale Elutionsgeschwindigkeit, einem ununterbrochenem Fluss der mobilen Phase zum Säulenausgang (nur die Porendichte der stationäre Phase sollte die Fließgeschwindigkeit begrenzen) werden sich die Verlagerungsprozesse schneller als im realen Boden vollziehen.



KWE nach SUNTHEIM:

pflanzenverfügbare Phosphor:	RG größer SG Vergorene Gülle größer unvergorene Gülle
Phytin-Phosphor:	SG größer RG Unvergorene Gülle gleich (größer) vergorene Gülle
P-Freisetzungsrate:	SG größer RG Vergorene Gülle größer (gleich) unvergorene Gülle
Chemische Modifizierung:	minimale Erhöhung des Anteils pflanzenverfügbaren Phosphors
Phasentrennung:	P pflanzenverfügbar zu fast 100 % in der Flüssigphase
Bodensäule:	
P-Auswaschung:	Unvergorene Gülle größer vergorene Gülle SG größer RG

Die Unterschiede zwischen unvergorener und vergorener Gülle sind teilweise recht beachtlich (Tabelle 10 „Ergebnisübersicht“ unter 4.2.4 „Vergleich der KWE an Schweine- und Rindergülle“). Es kann trotzdem bei den Gefäßversuchen kein signifikanter Mehrertrag bei Einsatz vergorener Gülle erwartet werden, da offenbar nur der Phytinphosphor als düngewirksam betrachtet werden kann (2.1 "Pflanzen im Agrarsystem" und Unterpunkte sowie 2.2 "Phosphate in komplexen Stoffgemischen wie Böden und biologisch-organische Dünger").

Gefäßversuch Schweinegülle:

Die optische Auswertung der Photosessionen bestätigt dies. Zwischen den Düngewarianten unvergorene Schweinegülle und vergorene Schweinegülle sind bezüglich Erscheinungsbild und Größe der Pflanzen keine Unterschiede erkennbar. Die Düngewirksamkeit der Schweinegülle wird auf Basis der optischen Bonituren auf 80 bis 85% der mineralischen Variante geschätzt. Blütenansatz, bzw. Blühbeginn korreliert mit Höhe der P-Gabe, nicht mit Art der Düngergabe. Mit der KWE-Methode wurden ein Mineraldüngeäquivalent von 45 (unv. SG) bis 60 % (verg. SG) ermittelt. Wird nur der Phytinphosphor als düngewirksam angesehen, erhält man ein Düngeäquivalent von jeweils etwa 80 %.

Gefäßversuch Rindergülle:

Die optische Auswertung der Photosessionen bestätigt Obenstehendes. Die Düngewirksamkeit der Rindergülle wird auf Basis der optischen Bonituren auf 80 bis 95 % der mineralischen Variante

geschätzt. Mit der KWE-Methode wurden ein Mineraldüngeäquivalent von 55 (unv. RG) bis 85 % (verg. RG) ermittelt. Wird nur der Phytinphosphor als düngewirksam angesehen, erhält man ein Düngeäquivalent von jeweils etwa 95 %. Die organischen, aber nicht an Phytin gebundenen Phosphate werden im Gefäßsubstrat hinreichend schnell abgebaut (hohe Wurzelichte, damit verbunden intensiver Substrataufschluss) so dass bei der Mineraldüngeäquivalentbestimmung mit der KWE-Methode nach SUNTHEIM nur der Phytinphosphor als düngewirksam berücksichtigt werden muss. Wird der gesamte organisch gebundene Phosphor berücksichtigt, erhält man zu niedrige Mineraldüngeäquivalente.

Die vertikale Phosphorverlagerung auf stark gegüllten Flächen kann somit offenbar auf den phytin gebundenen Phosphor und nicht ausschließlich auf die Absättigung der Sorptionsplätze in der oberen Bodenschicht zurückgeführt werden.

## 6 Literatur

### 6.1 Literatur Pflanzenernährung

- AMBERGER, A. (1988): Pflanzenernährung. Ökologische und physiologische Grundlagen. Dynamik und Stoffwechsel der Nährelemente. ULMER, Stuttgart.
- BERGMANN, W. (1993): Ernährungsstörungen bei Kulturpflanzen. G. FISCHER, Jena, Stuttgart.
- BERGMANN, W. (1986): Farbatlas Ernährungsstörungen bei Kulturpflanzen. G. FISCHER, Jena.
- BLASL, S.; MAYR, H. H. (1978): Der Einfluss von Zink auf die Ernährung der Maispflanze und seine Wechselbeziehungen mit Phosphor und Eisen. *Bodenkultur* 29: S. 253 - 269.
- BORRIS, H.; LIBBERT, E. (1984): Pflanzenphysiologie. G. FISCHER, Jena.
- DENNIS, E. J. (1971): Micronutrients - a new dimension in agriculture. Publ. Nation. Fert. Sol. Assoc. Peoria, Illinois.
- FINCK, A. (1969): Pflanzenernährung in Stichworten, HIRT, Kiel.
- LIBBERT, E. (1987): Lehrbuch der Pflanzenphysiologie. G. FISCHER, Jena.
- LÜBBEN, B. (1991): Auswirkungen von Klärschlammdüngung und Schwermetallbelastung auf die Collembolenfauna eines Ackerbodens. Dissertation. Technische Universität Braunschweig.
- LÜBBEN, S. (1993): Vergleichende Untersuchungen zur Schwermetallaufnahme verschiedener Kulturpflanzen aus klärschlammgedüngten Böden und deren Prognose durch Bodenextraktion. *Landbauforschung Völkenrode, Sonderheft* 140.
- MERBACH, W.; SCHMIDT, L.; WITTENMAYER, L. (1999): Die Dauerdüngungsversuche in Halle. TEUBNER, Stuttgart.
- ROEMER, TH.; SCHEFFER, F. (1959): Lehrbuch des Ackerbaues. 5. Aufl. Parey Berlin, Hamburg
- SAALBACH, E. (1972): Über den Schwefelbedarf landwirtschaftlicher Nutzpflanzen. *Landw. Forsch.* 27: S. 224 - 228
- SAALBACH, E. (1973): The effect of sulphur, magnesium and sodium yield and quality of agricultural crops. *Pontificiae Akad. Sci. Scripta Varia.* 38: S. 541 - 589.
- SCHILLING, G.; KERSCHBERGER, M.; KUMMER, K. - F.; PESCHKE, H. (2000): Pflanzenernährung und Düngung. E. ULMER, Stuttgart.
- SCHILLING, G.; ANSORGE, H.; BORCHMANN, W.; MARKGRAF, G.; PESCHKE, H. (1987a): Pflanzenernährung und Düngung, Teil 1 Pflanzenernährung. VEB Dt. Landwirtschaftsverl. Berlin.
- SCHILLING, G.; ANSORGE, H.; BORCHMANN, W.; MARKGRAF, G.; PESCHKE, H. (1987b): Pflanzenernährung und Düngung, Teil 2 Düngung. VEB Dt. Landwirtschaftsverlag Berlin.
- SCHOPFER, P.; BRENNICKE, A. (1999): Pflanzenphysiologie. Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- Tagungsbericht 267 (1988): Charakterisierung pflanzenverfügbarer Nährstoffe im Boden. AdL DDR, Berlin.
- TRIER, K.; BERGMANN, W. (1974a): Ein Beitrag zur Diagnose des Zinkmangels bei landwirtschaftlichen Kulturpflanzen. *Arch. Acker- u. Pflanzenb. u. Bodenkd.* 18: S. 53 - 63.
- TRIER, K.; BERGMANN, W. (1974b): Ergebnisse zur wechselseitigen Beeinflussung der Zink- und Phosphorsäureernährung von Mais. *Arch. Acker- u. Pflanzenb. u. Bodenkd.* 18: S. 65 - 75.

## 6.2 Literatur zur Analytik

- ABDOU, A. I. (1993): Vergleichende Untersuchungen zur Erfassung der Transformation labiler Phosphate mittels chemischer Auszüge und eines Anionenaustauschers. Universität Leipzig, Dissertation
- BOWMAN, R. A.; COLE, C. V. (1978): Transformations of organic phosphorus substrates in soils as evaluated by NaHCO<sub>3</sub> extraktion. *Soil Sci.* 125: S. 49 - 54
- BRANNON, C. A.; SOMMERS, L. E. (1985): Stability and mineralisation of organic phosphorus incorporated into model humic polymers. *Soil Biol. Biochem.* 17: S. 221 - 227
- BRENNER, J. M.; TABATABAI, M. A. (1969): Use of p-nitrophenylphosphate for assay of soil phosphatase activity. *Soil Biol. Biochem.* 1: S. 301 - 307
- BROOKES, P. C.; POWLSON, D. S.; JENKINSON, D. S. (1982): Measurement of microbial biomass phosphorus in soil. *Soil Biol. Biochem.* 14: S. 319 - 329
- CLARK, V. M.; HUTCHINSON, D. W.; KIRBY, A. J.; WARREN, S.G. (1964): Phosphorylierungsmittel - Bauprinzip und Reaktionsweise. *Angew. Chem.* 76: S. 704 - 718
- CONDON, L. M.; GOH, K. M.; NEWMAN, R. H. (1985): Nature and distribution of soil phosphorus as revealed by a sequential extraction method followed by <sup>31</sup>P NMR analysis. *J. Soil Sci.* 36: S. 199 - 207
- COWLEY, A. H. (1965): The chemistry of the phosphorus-phosphorus bond. *Chem. Rev.* 65: S. 617 - 634
- GERICKE, S.; KURMIES, B. (1952): Die kolorimetrische Phosphorsäurebestimmung mit Ammonium-Vanadat-Molybdat und ihre Anwendung in der Pflanzenanalyse. *Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkd.* 59: S. 235 - 247
- GERKE, J.; JUNGK, A. (1991): Separation of phosphorus bound to organic matrices from inorganic phosphorus in alkaline soil extracts by ultrafiltration. *Commun. Soil sci. Plant anal.* 22: S. 1621 - 1630
- GERLITZ, T. G. M. (1994): Investigations on phosphate uptake and polyphosphate metabolism by mycorrhized and nonmycorrhized roots of beech and pine as investigated by in vivo <sup>31</sup>P - NMR. *Mycorrhiza* 4: S. 207 - 214
- GLASER, H. T.; EDZWALD, J. H. (1979): Coagulation and direct filtration of humic substances with polyetylenimine. *Environ. Sci. Technol.* 13: S. 299 - 305
- GRACEY, H. I. (1984): Availability of phosphorus in organic manures compared with monoammonium phosphate. *Agricultural Wastes* 11: S. 133 - 141
- GRAHAM, J. H.; LEONARD, R. T.; MENGE, J. A. (1981): Membrane-mediated decrease in root exudation responsible for phosphorus inhibition of vesicular-arbuscular mycorrhiza formation. *Plant Physiol.* 68: S. 548 - 552
- GRIMME, H. (1979): The use of rate equations for a quantitative description of K desorption from soils in an external electric field (electro-ultrafiltration). *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* 142: S. 57 - 68
- HARLAND, B.F.; OBERLEAS, D. (1977): A Modified Method for Phytate Analysis Using Application to Textured Vegetable Proteins. *Cereal. Chem.* 54: S. 827 - 832

- HARLAND, B.F.; OBERLEAS, D. (1986): Anion-Exchange Method for Determination of Phytate in Foods: Collaborative Study. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 69: S. 667 - 669
- HEDLEY, M. J.; STEWART, J. W. B. (1982): Method to measure microbial phosphate in soils. *Soil. Biol. Biochem.* 14: S. 337 - 385
- HELYAR, K. R.; BROWN, A. L. (1976): Octan-1-ol extraction of molybdophosphoric acid in the colorimetric determination of orthophosphate. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 40: S. 43 - 46
- HUHEEY, J. E. (1963): Chemistry of diphosphorus compounds. *J. Chem. Educ.* 40: S. 153 - 158
- LATTA, M.; ESKIN, M. (1980): A Simple and Rapid Colorimetric Method for Phytate Determination. *J. Agric. Food Chem.* 28: S. 1313 - 1315
- LEE, D.; HAN, X. G.; JORDAN, C. F. (1990): Soil phosphorus fractions, aluminum, and water retention as affected by microbial activity in an ultisol. *Plant and Soil* 121: S. 125 - 136
- MAYANDON, J.; SIMONART, P. (1964): Assimilation de l'orthophosphate 32P par les microbes du sol. *Ann. Inst. Pasteur* 107 (Suppl. 3): S. 188 - 196
- MURPHY, J.; RILEY, J. P. (1962): A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta* 27: S. 31 - 36
- PAAUW, F. (1971): An effective water extraction method for the determination of plant available soil phosphorus. *Plant a. Soil* 34: S. 467 - 481
- SUNTHEIM, L.; MATZEL, W. (1985): Die Bestimmung des pflanzenaufnehmbaren Phosphors in Böden mittels der kontinuierlichen Wasserextraktion (KWE). *Arch. Acker- u. Pflanzenbau u. Bodenkde.* 29: S. 451 - 456
- SUNTHEIM, L. (1986): Untersuchung zur P-Plazierung bei Mais. *Feldwirtschaft* 27: S. 183 - 184
- SUNTHEIM, L. (1987): Untersuchungen zum Verlauf der P-Alterung in Boden. *Arch. Acker- u. Pflanzenbau u. Bodenkde.* 31: S. 285 - 291
- WALTER, A. (2000): Zum Einfluss von Phytinsäure, Phytase, Calcium und Citronensäure auf die Verfügbarkeit von Calcium, Phosphor, Magnesium, Mangan, Zink, Blei und Cadmium - Untersuchungen in vitro und in vivo. Universität Giessen, Dissertation
- WIBERG, E.; GHMEN, M.; MÜLLER-SCHIEDMAYER, G. (1963): Neues aus der Chemie der Polyphosphane. *Angew. Chem.* 75: S. 814 - 823

### **6.3 Literatur zu Dünger, Boden, Gülle**

- AIGNER, H. (1983): Organische Düngung - Faustzahlen für Landwirtschaft. Landwirtschaftsverlag Münster.
- ALBERT, E.; ERNST, H.; FÖRSTER, F. (1996): Richtwerte für die Düngebedarfsermittlung von Stickstoff, Phosphor, Kalium, Magnesium und Kalk. Sächsische Landesanstalt für Landwirtschaft Dresden.
- AMBERGER, A. (1982): Gülle - ein schlecht genutzter Dünger. DLG-Mitteilungen
- ASMUS, F.; LINKE, B.; DUNKEL, H. (1988): Eigenschaften und Düngerwirkung von ausgefauter Gülle aus der Biogasgewinnung. *Arch. Acker- Pflanzenbau Bodenkde.* 32: S. 527 - 532

- ASMUS, F.; SCHARF, H. (1995): Einfluss langjährig unterschiedlicher Düngung auf P-Entzug und P-Gehalte in einer Tiefflehm-Fahlerde. Arch. Acker- Pflanzenbau Bodenkd. 39: S. 301 - 308
- CHAUHAN, B. S.; STEWART, J. W. B.; PAUL, E. A. (1979): Effect of carbon additions on soil labile inorganic, organic and microbially held phosphate. Can. J. Soil Sci. 59: S. 387 - 396
- DALAL, R. C. (1977): Soil organic phosphorus. Advances in Agronomy 29: S. 83 - 117
- DICK, W. A.; TABATABAI, M. A. (1987): Kinetics and activities of phosphatase-clay complexes. Soil Science 143: S. 5 - 15
- DORMAAR, J. F. (1968): Extraction of organic phosphorus in chernozemic soils. Plant a. Soil 28: S. 268 - 279
- FÖRSTER, F.; ERNST, H.; ALBERT, E. (2001): BEFU; N, P, K, Mg, Kalk - Düngungsempfehlung; N, P, K - Nährstoffbilanzen. Sächsische Landesanstalt für Landwirtschaft, Dresden
- FRÜCHTENICHT, K.; VETTER, H. (1983): Phosphatzufuhr und Phosphatwirkung aus organischer Düngung. In: Phosphatdüngung aus heutiger Sicht. AK Phosphat der dt. Düngindustrie. Hamburg.
- GERKE, J. (1992): Phosphate, aluminium and iron in the soil solution of tree different soils in relation to varying concentrations of citric acid. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 155: S. 339 - 343
- GLINDEMANN, D.; BERGMANN, A. (1995): Spontaneous emission of phosphane from animal slurry treatment processing. Zbl. Hyg. 198: S. 49 - 56
- HANNAPEL, R. J.; FULLER, W. H.; BOSMA, S.; BULLOCK J.S. (1964): Phosphorus movement in a calcareous soil. I. Predominance of organic forms of phosphorus movement. Soil. Sci. 97: S. 350 - 357
- HEDLEY, M. J.; STEWART, J. W. B.; CHAUHAN, B. S. (1982): Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations. Soil Sci. Soc. Amer. J. 46: S. 970 - 976
- HENDRIKS, L.; CLAASSEN, N.; JUNGK, A. (1981): Phosphatverarmung des wurzelnahen Bodens und Phosphataufnahme von Mais und Raps. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 144: S. 486 - 499
- JÄCKEL, K.; MAU, S. (1998): Landwirtschaftliche Biogaserzeugung und Verwertung. Beratungsunterlagen Freistaat Sachsen.
- JILG, T. (1992): Gülleinhaltsstoffe mit der Fütterung beeinflussen. Tierzüchter 44: S. 36 - 39
- JUNGK, A.; CLAASSEN, N. (1989): Availability in soil and acquisition by plants as the basis for phosphorus and potassium supply to plants. Pflanzenernähr. Bodenk. 152: S. 151 - 157
- KRATZ, S.; ROGASIK, J.; SCHNUG, E. (2000): Umweltwirkungen der Broilermast - eine Übersicht. Landbauforschung Völkenrode 1: S. 3 - 14
- KLUGE, G.; EMBERT, G. (1996): Das Düngemittelrecht. Landwirtschaftsverlag Münster.
- KORIATH, H. (1975): Güllewirtschaft und Gölledüngung. Landwirtschaftsverlag Berlin.
- LARSEN, K. E. (1981): Phosphorus effect of animal manure and sewage sludge. In: HUCKER, T. W. G.; CATROUX, G.: Phosphorus in sewage sludge and animal slurries. Dordrecht NL.
- LEVESQUE, M. (1969): Characterization of model and soil organic matter metal-phosphate complexes. Can. J. Soil Sci. 49: S. 365 - 373
- MARTIN, J. K. (1970): Organic phosphate compounds in water extracts of soils. Soil Science 126: S. 362 - 375

- MC. ALLISTER, J. S. V. (1977): Efficient recycling of nutrients. In: VOORBURG, J. H.: Utilization of manure by land spreading. Janssen, London.
- MENZI, H.; LEHMANN, E.; KESSLER, J. (1999): Anfall und Zusammensetzung von Hofdünger aus der Rindviehmast. Agrarforschung 6: S. 417 - 420
- MESSNER, H. (1988): Düngewirkung anaerob fermentierter und unbehandelter Gülle. Dissertation. Technische Universität München.
- MEYER, M.; ASMUS, F.; GÖRLITZ, H. (1977): Zur Wirkung von Phosphor aus Gülle auf Pflanzenertrag, Phosphoraufnahme und -ausnutzung. Arch. Acker- Pflanzenbau, Bodenkunde 21: S. 133 - 139
- PERROTT, K. W.; SARATHCHANDRA, S. U.; DOW, B. W. (1992): Seasonal and fertilizer effects on the organic cycle and microbial biomass in a hill country soil under pasture. Soil Biology a. Biochemistry 30: S. 383 - 394
- PERROTT, K. W.; SARATHCHANDRA, S. U.; WALLER, J. E. (1992): Seasonal storage and release of phosphorus and potassium by organic matter and the microbial biomass in a high-producing pastoral soil. Soil Biology a. Biochemistry 28: S. 593 - 609
- PIERRE, W. H.; PARKER, F. W. (1926): Soil phosphorus studies: II. the concentration of organic and inorganic phosphorus in the soil solution and soil extracts and the availability of the organic phosphorus to plants. Soil Science 82: S. 119 - 128
- POMMER, G.; NEYER, H.; JORDAN, F. (1997): Phosphorbelastungen eines voralpinen Sees mit Grünlandnutzung im Einzugsgebiet. Agribiol. Res. 50: S. 325 - 332
- POMMER, G.; SCHRÖPEL, R.; JORDAN, F. (2001): Austrag von Phosphor durch Oberflächenabfluss auf Grünland. Wasser u. Boden 53: S. 34 - 38
- ROGERS, H. T.; PEARSON, R. W.; PIERRE, W. H. (1940): Absorption of organic phosphorus by corn and tomato plants and the mineralizing action of exo-enzyme systems of growing roots. Soil Sci. Soc. Proc. 1940: S. 285 - 291
- ROLSTON, D. E.; RAUSCHKOLB, R. S.; HOFFMAN, D. L. (1975): Infiltration of organic phosphate compounds in soil. Soil. Sci. Amer. Proc. 39: S. 1089 - 1094
- RÖMER, W. (1998): Sind oberhalb von 50 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/100g Boden schädliche Auswirkungen auf Gewässer zu erwarten. Wasser und Boden 50: S. 58 - 62
- RÖMER, W. (1997): Phosphorausstrag aus der Landwirtschaft in Gewässer. Wasser und Boden 49: S. 51 - 54
- SCHADE-SCHÜTZE, A. (1999): Auftreten und biologische Charakterisierung von Fusarium-Arten im Weizenanbau. Universität Bonn, Dissertation
- SCHECHTNER, G. (1981): Nährstoffwirkung und Sonderwirkungen der Gülle auf dem Grünland. In: Bericht über die 7. Arbeitstagung Fragen der Güllerei, Bundesanstalt für alpenländische Landwirtschaft.
- SEELING, B. (1992): Beitrag des organisch gebundenen Bodenphosphors zur P-Versorgung der Pflanze. Universität Göttingen, Dissertation
- SEVERIN, K. (1995): Aussagekraft der Analyseergebnisse von Schweinegülle. VDLUFA-Schriftreihe Kongressband 40: S. 353 - 356

- SIEGENTHALER, A.; HÄNI, H.; STAUFFER, W. (1999): Auswirkung hoher Gaben von Klärschlamm und Schweinegülle. *Agrarforschung* 6: S. 25 - 28
- SUNTHEIM, L. (1996): Nährstoffverfügbarkeit von Klärschlämmen. Einsatz von Abfällen zur Verwertung in der Düngung. Tagungsband Verband der Landwirtschaftskammern e. V. und des Bundesarbeitskreises Düngung (BAD) Würzburg: S. 15 - 26
- SUNTHEIM, L. (1990): Untersuchungen zur P-Dynamik im Boden und Schlussfolgerungen für eine bedarfsgerechte P-Ernährung ausgewählter landwirtschaftlicher Nutzpflanzen. Habilitationsschrift. Universität Leipzig.
- SUNTHEIM, L.; MATZEL, W. (1990): Untersuchungen zur P-Verfügbarkeit von Klärschlämmen. *Arch. Acker- Pflanzernbau Bodenkd.* 34: S. 609 - 615
- SUNTHEIM, L.; NEUBERT, K. H. (2002): Die Nährstoff- und Kalkversorgung der landwirtschaftlich genutzten Böden im Freistaat Sachsen der Jahre 1997 bis 2001 im Vergleich zur Bundesrepublik Deutschland. Infodienst 09/02 Sächsische Landesanstalt für Landwirtschaft: S. 31 - 38
- SWIFT, R. S.; POSNER, A. M. (1972): Nitrogen, phosphorus and sulphur contents of humic acids fractionated with respect to molecular weight. *J. Soil Sci.* 23: S. 51 - 57
- TARAFDAR, J. C.; CLAASSEN, N. (1988): Organic phosphorus compounds as a phosphorus source for higher plants through the activity of phosphatases produced by plant roots and microorganisms. *Biol. Fertil. Soils* 5: S. 308 - 312
- TARAFDAR, J. C.; JUNGK, A. (1987): Phosphatase activity in the rhizosphere and its relation to the depletion of soil organic phosphorus. *Biol. Fertil. Soils* 3: S. 199 - 204
- VETTER, H.; STEFFENS, G. (1986): *Wirtschaftseigene Düngung*. DLG München.
- WERNER, W. (1978): Untersuchungen über die Wirksamkeit von Güllephosphat. *Kali Briefe* 14: S. 213 - 220
- WILD, A.; OKE, O. L. (1966): Organic phosphate compounds in calcium chloride extracts of soils: identification and availability to plants. *J. Soil. Sci.* 17: S. 356 - 371

#### **6.4 Literatur zu HPLC - Methoden**

- BINDER, H.; WEBER, P. C.; SIESS, W. (1985): Separation of inositol phosphates and Glycerophosphoinositol phosphates by high-performance liquid chromatography. *Analytical Biochem.* 148: S. 220 - 227
- DEAN, N. M.; BEAVEN, M. A. (1989): Methods for the analysis of inositol phosphates. *Analytical Biochem.* 183: S. 199 - 209
- ELLIS, R.; MORRIS, E. R. (1986): Appropriate resin selection for rapid phytate analysis by ion-exchange chromatography. *Cereal Chem.* 63: S. 58 - 59
- KIKUNAGA, S.; TAKAHASHI, M.; HUZISIGE, H. (1985): Accurate and simple measurement of phytic acid contents in cereal grains. *Plant. Cell Physiol.* 26: S. 1323 - 1330
- LEHRFELD, J. (1989): High-performance liquid chromatography analysis of phytic acid on a pH-stable, macroporous polymer column. *Cereal Chem.* 66: S. 510 - 515

- MAYR, G. W. (1988): A novel metal-dye detection system permits picomolar-range hplc analysis of inositol polyphosphates from non-radioactively labelled cell or tissue specimens. *Biochem. J.* 254: S. 585 - 591
- MINEAR, R. A.; SEGARS, J. E.; ELWOOD, J. W.; MULHOLLAND, P. J. (1988): Separation of inositol phosphates by high-performance liquid chromatography. *Analyst* 113: S. 645 - 649
- NEUSSER, H.; PALLAUF, J. (1988): Bestimmung von Phytinsäure in Futtermitteln und Faeces mittels Hochleistungsflüssigkeits-Chromatographie. *J. Anim. Physiol. a. Anim. Nutr.* 60: S. 20
- SCHMIDT, C. (1997): Analytik von Phytinsäure und Inositolphosphaten mittels Kapillarelektrophorese und Flüssigkeitschromatographie. Diplomarbeit. TU Clausthal
- SMITH, E. R.; QUARRIE, R. A. (1989): Determination of Inositol phosphates and other anions in rat brain. *J. Chromatographic Sci.* 27: S. 491 - 495
- SMITH, E. R.; QUARRIE, R. A. (1988): Determination of Inositol phosphates and other biologically important anions by ion chromatography. *Analytical Biochem.* 170: S. 308 - 315
- TAYLOR, G. S.; GARCIA, J. G. N.; DUKES, R.; ENGLISH, D. (1990): High-performance liquid chromatographic analysis of radiolabeled inositol phosphates. *Analytical Biochem.* 188: S. 118 - 122
- WANG, W. T.; SAFAR, J.; ZOPF, D. (1990): Analysis of inositol by high-performance liquid chromatography. *Analytical Biochem.* 188: S. 432 - 435

## 6.5 Literatur zu Phytate und Enzyme

- ASKAR, A.; EL-SAMAHY, S. K.; ABD EL-FADEEL, M.G. (1983): Phytinsäure in Lebensmitteln. *Alimenta* 22: S. 131 - 137
- CALDWELL, A. G.; BLACK, C. A. (1958): Inositol Hexaphosphate: II. Synthesis by soil microorganisms. *Soil Sci. Soc. Proc.* 1958: S. 293 - 296
- COSSA, J. (1999): Untersuchungen zur Variabilität des Gesamtphosphorgehaltes, des Phytatphosphorgehaltes und der Phytaseaktivität in Körnermais und Winterweizen sowie zur Phosphorverwertung aus Weizen beim Hühnergeflügel, Shaker Verlag (Dissertation),
- EECKHOUT, W.; DE PAEPE M. (1994): Total phosphorus, phytat-phosphorus and phytase activity in plant feedstuffs. *Anim. Feed Science and Technology* 47: S. 19
- GOULD, W. D.; COLEMAN, D. C.; RUBINK, A. J. (1979): Effect of bacteria and amoebae on rhizosphere phosphatase activity. *Appl. Env. Microbiol.* 37: S. 943 - 946
- HEDLEY, M. J.; STEWART, J. W. B. (1982): Method to measure microbial phosphate in soils. *Soil Biol. Biochem.* 14: S. 377 - 385
- JEROCH, H. (1994): Bisherige Erkenntnisse zum Phytaseinsatz beim Geflügel. *Arch. Geflügelk.* 58: S. 1 - 7
- JONGBLOED, A. W.; KEMME P. A. (1990): Apparent digestible phosphorus in the feeding of pigs in relation to availability, requirement and environment. 1. Digestible phosphorus feedstuffs from plant and animal origin. *Netherlands J. of Agricultural Science* 38: S. 567

- JONGBLOED, A. W.; MROZ, Z.; KEMME, P. A. (1992): The Effect of Supplementary *Aspergillus niger* Phytase in Diets for Pigs on Concentration and Apparent Digestibility of Dry Matter, Total Phosphorus and Phytic Acid in Different Sections of the Alimentary Tract. *J. ANIM. Sci.* 70: S. 1159 - 1168
- LANTZSCH, H. J. (1990): Untersuchungen über ernährungsphysiologische Effekte des Phytats bei Monogastriern (Ratte, Schwein). Übers. Tierernährg. 18: S. 197 - 212
- LANTZSCH, H. J.; SCHEUERMANN, S. E.; MENKE, K. H. (1988): Untersuchungen zur gastrointestinalen Hydrolyse von Phytat aus Weizen, Gerste und Mais bei jungen Schweinen. *J. Anim. Physiol. a. Anim. Nutr.* 59: S. 273 - 284
- PALLAUF, J.; RIMBACH, G. (1997): Nutritional Significance of Phytic Acid and Phytase. *Arch. Anim. Nutr.* 50: S. 301 - 319
- PALLAUF, J.; RIMBACH, G.; PIPPIG, S.; SCHINDLER, B.; MOST, E. (1994): Effect of Phytase Supplementation to a Phytate-Rich Diet Based on Wheat, Barley and Soya on the Bioavailability of Dietary Phosphorus, Calcium, Magnesium, Zinc and Protein in Piglets. *Agribiol. Res.* 47 (1): S. 39 - 48
- RAMBECK, W. A.; GUILLOT, I. (1996): Zur Bioverfügbarkeit von Kadmium: Einfluß von Vitamin C und Phytase beim Hühnerküken. *Tierärztl. Prax.* 24: S. 467 - 470
- RIMBACH, G.; INGELMANN, H. J.; PALLAUF, J. (1994): The Role of Phytase in the Dietary Bioavailability of Minerals and Trace Elements. *Ernährungsforschung* 39: S. 1 - 10
- SCHEUERMANN, S. E.; LANTZSCH, H. J.; MENKE, K. H. (1988): In vitro und in vivo Untersuchungen zur Hydrolyse von Phytat: I. Löslichkeit von Phytat. *J. Anim. Physiol. a. Anim. Nutr.* 60: S. 55 - 63
- SCHEUERMANN, S. E.; LANTZSCH, H. J.; MENKE, K. H. (1988): In vitro und in vivo Untersuchungen zur Hydrolyse von Phytat: II. Aktivität pflanzlicher Phytase. *J. Anim. Physiol. a. Anim. Nutr.* 60: S. 64 - 75
- SCHEUERMANN, S.E.; LANTZSCH, H. J.; MENKE, K. H. (1988): In vitro und vivo Untersuchungen zur Hydrolyse von Phytat. III. Gastrointestinale Hydrolyse von Phytat aus Weizen und Mais bei wachsenden Ratten. *J. Anim. Physiol. a. Anim. Nutr.* 60: S. 76 - 85
- SCHÖNER, F. J.; HOPPE, P. P.; SCHWARZ, G. (1991): Vergleich der Effekte von mikrobieller Phytase und anorganischem Phosphat auf die Leistungen und die retention von Phosphor, Calcium und Rohasche bei Masthühnküken in der Anfangsmast. *J. Anim. Physiol. a. Anim. Nutr.* 66: S. 248 - 255
- SCHÖNER, F. J.; HOPPE, P. P.; SCHWARZ, G.; WIESCHE, H. (1993): Vergleich von mikrobieller Phytase und anorganischem Phosphat bei Masthühnküken: Wirkungen auf die Mastleistungen und die Mineralstoffretention bei variierter Calcium-Versorgung. *J. Anim. Physiol. a. Anim. Nutr.* 69: S. 235 - 244
- SCHWARZ, G. (1993): Einsatz von Phytase: Lässt sich der Phosphorgehalt im Putenfutter drastisch senken. *Deutsche Geflügelwirtschaft und Schweineproduktion* 45: S. 10 - 14
- SHAMSUDDIN A. (1995): Inositol phosphates have novel anticancer function. *J. Nutr.* 125: S. 725
- ZEHNDER, A. J. B. (1988): *Biology of anaerobic microorganismus.* New York, Wiley.

## 7 Anlagen

### 7.1 Arbeits- und Präparationsanleitungen

#### 7.1.1 Vergärung von Gülle

Geräte:

3-l-Sulfierkolben oder 4-l-Planflanschreaktionsgefäß als Fermenter

Thermometer

Dreiwegehahn

Blasenzähler

Sicherheits-Waschflasche

Erlenmeyerkolben

Wasserstrahlpumpe

Gummistopfen

Stickstoffflasche mit Druckminder- und Entnahmeventil

Schlauchmaterial, Glasrohr

Wasserbad

Thermostat mit Saug- und Pumpfunktion

Der eingesetzte Fermenter besteht aus einem Reaktionsgefäß (3-l-Sulfierkolben oder 4-l-Planflanschreaktionsgefäß) mit aufgesetztem Thermometer, Blasenzähler und Dreiwegehahn. Weiterhin wird der Fermenter mit einer Absaugvorrichtung ausgerüstet, um Gülleproben aus dem Fermenter (Wasserstrahlpumpenvakuum) absaugen zu können. Zur Wahrung anaerober Bedingungen wird während der Befüllung des Fermenters, der Probenentnahme und der Durchmischung der Gülle mit Stickstoff gespült. Der Fermenter wird in einem 100-l-Wasserbad (100 × 46 × 32 cm) mit einem angeschlossenen externen Thermostat, der über einen Druck-Saugfunktion verfügt, temperiert. Bei diskontinuierlicher Verfahrensweise werden ca. 65 bis 70 % unvergorener - und 30 bis 35 % vergorener Gülle vorgelegt. Damit ist für den Ansatz ein ausreichender Bakterienstamm verfügbar. Die Gesamtgüllemenge sollte zu Beginn der Vergärung nicht über 2.200 g liegen (nach ca. drei bis vier Tagen starkes Aufschäumen der Gülle durch verstärkte Methan- und Kohlendioxidabgabe, Schliffverbindungen können aufgedrückt werden).

Die Befüllung des Fermenters erfolgt im leichten Stickstoffgegenstrom, um so vorhandene Luftblasen aus dem dickflüssigen Güllemedium auszutreiben. Nach dem Füllen des Fermenters werden Thermometer und Absaugvorrichtung aufgesteckt. Anschließend wird der Gülleansatz durch kräftiges Schütteln gut durchmischt. Zuletzt wird über fünf Minuten ein leichter Stickstoffstrom über die Absaugvorrichtung durch den Gülleansatz gedrückt (Austreiben von evtl. noch verbliebenem Luftsauerstoff).

Nun wird der Fermenter in das temperierte Wasserbad gestellt und befestigt. Zur Kontrolle der Methan- und Kohlendioxidentwicklung wird auf dem Gärröhrchen ein 2-l-PE-Beutel befestigt. Die

Zusammensetzung des Biogases und der zeitliche Verlauf der Vergärung kann über einen Gaschromatographen kontrolliert und überwacht werden.

Nach Einsetzen der Vergärung ist eine regelmäßige Durchmischung des Gülleansatzes wichtig, da die säurebildenden und methanbildenden Bakterien in enger Symbiose leben und dadurch optimale Lebensbedingungen vorfinden. Diese haben ebenfalls einen positiven Einfluss auf einen optimalen Gasertrag. Die Durchmischung erfolgt zwei- oder dreimal täglich durch etwa ein Minuten langes Schütteln des Fermenters. Der im Fermenter entstehende leichte Unterdruck wird mit Stickstoff kompensiert.

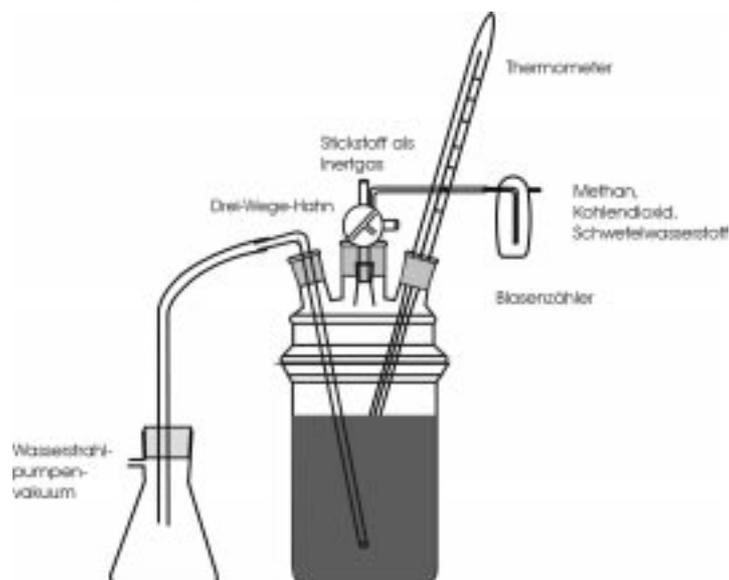
Nach vier Tagen kann mit der halbkontinuierlichen Verfahrensweise begonnen werden. Es erfolgt ein Austausch von vergorener und unvergorener Gülle. Dieser wird mindestens einmal pro Woche durchgeführt und endet fünf Tage vor Abschluss des Versuches. Über die Absaugvorrichtung (Wasserstrahlpumpenvakuum) werden jeweils ca. 100 bis 150 ml Gärprodukt dem Fermenter entnommen und anschließend die gleiche Menge Rohgülle im Stickstoffstrom zugegeben. Der Austauschprozess dient auch zur Kontrolle über den Stand der Güllevergärung. Der pH-Wert und der Trockensubstanzgehalt geben Auskunft über das Fortschreiten der Vergärung. Weiterhin wird bei dieser Verfahrensweise den Bakterienstämmen neue "Nahrung" verabreicht, um eine stetige Anreicherung der Bakterienflora zu erhalten.

Nach 28 Tagen ist in der Regel die Vergärung abgeschlossen, die Gasproduktion stagniert. Im Anschluss beginnen die analytischen Untersuchungen der Gärprodukte.

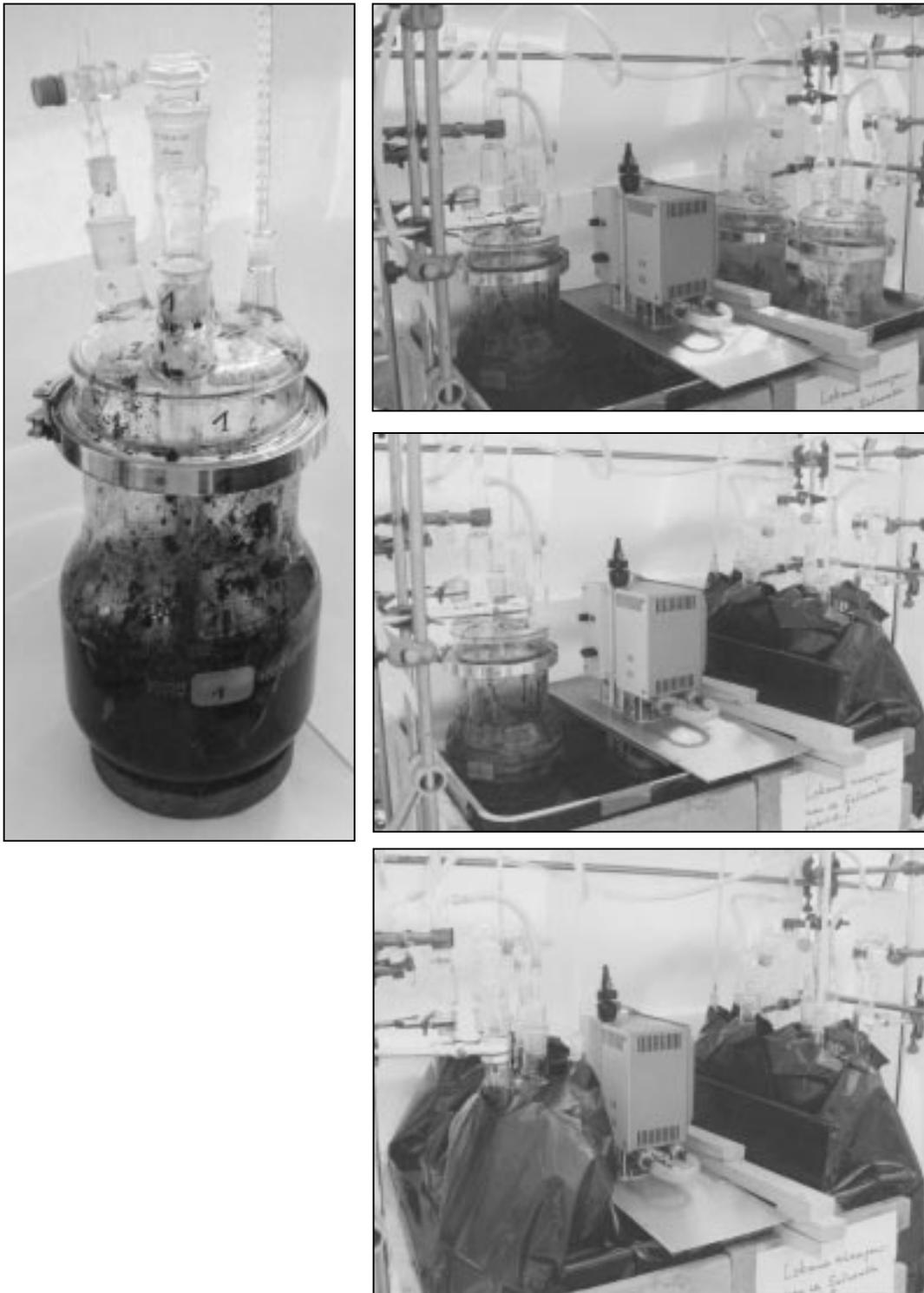
**Halbkontinuierliche Verfahrensweise:**

	Rindergülle	Schweinegülle
Verweilzeit	28 bis 38 Tage	32 bis 36 Tage
Temperatur	36 bis 38 °C	40 bis 41 °C

**Versuchsaufbau einer Biogasanlage im Labormaßstab (halbkontinuierliche Verfahrensweise)**



Diese Versuchsbeschreibung beruht auf der EN ISO 11734



**Bildtafel 1:** Die Laborfermenteranlage. Die Sulfierkolben (Fermenter 1 bis 4) werden befüllt und ausgerüstet. Anschließend werden sie in das Wasserbad eingehängt und lichtdicht ummantelt.

### 7.1.2 Bestimmung des leichtlöslichen (pflanzenverfügbaren) Phosphors mittels Kontinuierlicher Wasserextraktion nach SUNTHEIM

Geräte:

Elutionssäule 20 cm \* 1,8 cm Innendurchmesser mit Luerausgang

Erlenmeyerbecher 100 ml

Schlauchpumpe

Wasserbehälter

Destilliertes Wasser

Schlauchmaterial

Stativmaterial

Glaswolle

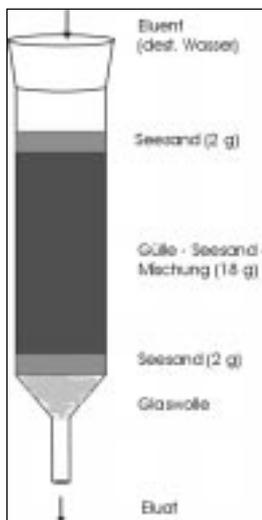
Seesand, Körnung 2 mm

Kleinmaterial

Vorbereitung der Säule:

Die Säule wird senkrecht am Stativ befestigt. Zuerst wird in den Säulenauslauf etwas Glaswolle eingelegt. Darauf gibt man 2 g Seesand. Darauf folgt ein Gemisch aus 18 g Seesand und eine Menge lyophilisierter Gülle, die genau 3 mg Güllegesamtphosphor entspricht. Zuletzt wird mit 2 g Seesand abgedeckt. Nun wird die Säule vorsichtig von unten mit destilliertem Wasser durchfeuchtet. Durch dieses Vorgehen wird Sedimentation, Verwirbelung und Durchmischung innerhalb der Säule verhindert. Es dürfen auch keine Luftblasen im Säulenmaterial stehen bleiben.

Betrieb der Säule:



Über eine Schlauchpumpe wird von oben destilliertes Wasser zuge-  
tropft. Die Pumpengeschwindigkeit ist so zu wählen, dass pro Stunde  
etwa 70 ml Eluat aufgefangen werden. Die Eluatmengen werden genau  
bestimmt und sollten für alle zu vergleichenden KWE-Säulen eines  
jeden Versuchsansatzes etwa gleich groß sein. Die Elution erfolgt über  
acht Stunden, wobei stündlich die Vorlage gewechselt wird. Die Proben  
werden in 100 ml Flaschen bis zum Ende der Elutionsreihe im Kühl-  
schrank gesammelt. Es wird das Orthophosphat (leichtlöslicher, bzw.  
pflanzenverfügbarer Phosphor) ermittelt. Der Phosphorgehalt der Eluate  
wird mittels CFA (Continuos Flow Analysis) bestimmt. Das Ziel der  
kontinuierlichen Wasserextraktion ist es, in einer zu untersuchenden  
Probe - hier Gülle - das sofort lösliche (pflanzenverfügbare) Phosphat zu  
bestimmen und einen Eindruck über die Nachwirkung des Phosphates

zu erhalten. Beide sind wichtige Indices für die Nährstoffbereitstellung und die Düngewirkung der  
einzelnen Gülle. Bei der Originalapparatur nach SUNTHEIM (1990) handelt es sich um eine spezielle  
Elektrodialyseapparatur. Da für die zu bearbeitende Fragestellung ohne Spannung gearbeitet wird,  
wird an dieser Stelle auf die Beschreibung des elektrochemischen Teiles der Anlage verzichtet.

### 7.1.3 Elution an Bodensäulen

Geräte:

Elutionssäule 30 cm \* 3,5 cm Innendurchmesser mit Hahn und Schliff

Erlenmeyerbecher 300 ml

Schlauchpumpe

Wasserbehälter

Destilliertes Wasser

Schlauchmaterial

Stativmaterial

Glaswolle

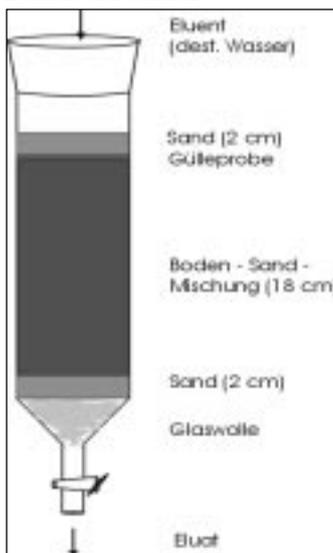
Seesand, Körnung 2 mm

Kleinmaterial

Vorbereitung der Säule:

Die Säule wird senkrecht am Stativ befestigt. Zuerst wird in den Säulenauslauf etwas Glaswolle eingelegt. Darauf gibt man 2 cm Seesand. Darauf folgt die etwa 18 cm starke Bodenschicht aus getrocknetem und gesiebt Boden. Nun wird die Säule vorsichtig von unten mit destilliertem Wasser durchfeuchtet. Durch dieses Vorgehen wird Sedimentation, Verwirbelung und Durchmischung innerhalb der Säule verhindert. Es dürfen auch keine Luftblasen im Säulenmaterial stehen bleiben. Nun wird die Säule von oben mit 50 bis 100 ml destilliertem Wasser gespült. Dazu wird über die Schlauchpumpe Wasser von oben zugetropft. Diese Wassermenge wird genau bestimmt und muss für alle Säulen stets gleich gewählt werden, da aus dem Boden bereits kleinste Phosphatmengen herausgelöst werden können und diese müssen stets gleichgroß und möglichst gering sein, damit vergleichbare und gesicherte Ergebnisse erzielt werden können.

Betrieb der Säule:



Nun gefriergetrocknete Gülle entsprechend 20 mg P genau einwiegen und auf die Säule applizieren. Auf diese Probenschicht wird eine 2 cm starke Schicht aus Seesand aufgegeben. Nun wird mit der Elution begonnen, wobei mittels der Schlauchpumpe oben destilliertes Wasser zugetropft wird. Die Pumpengeschwindigkeit ist so zu wählen, dass in 24 Stunden etwa 240 ml Eluat aufgefangen werden (ca. 10 ml/Stunde). Die Eluatmengen werden genau bestimmt und sollten für alle zu vergleichenden Bodensäulen eines jeden Versuchsansatzes gleich groß sein. Die Elution sollte mindestens über zehn Tage erfolgen. Die Proben werden in 500 ml Flaschen bis zum Ende der Elutionsreihe im Kühlschrank gesammelt. Es wird das Gesamtphosphat und das Orthophosphat ermittelt.



**Bildtafel 2:** Die Bodensäulen. Für die Langzeitelution wurden die Säulen einschließlich Zu- und Ablauf und der Eluatsammelgefäße lichtdicht ummantelt. Die Elution wurde durch ein verschließbares Kontrollfenster überwacht.

#### 7.1.4 Photometrische Phytinbestimmung - ein Methodenüberblick

Übersetzung aus:

HARLAND, B. F.; OBERLEAS, D.: (1986) Anion-Exchange Method for Determination of Phytate in Foods: Collaborative Study. J. Assoc. Off. Analyt. Chem. 69, S. 667 - 669

Anionenaustauschermethode zur Bestimmung von Phytat in Lebensmitteln: Eine vergleichende Studie

Prinzip:

Das Phytat wird mit verdünnter Salzsäure aus lyophilisierten Lebensmittelproben (stets Doppelproben!) gelöst. Der Extrakt wird mit einer EDTA-NaOH-Lösung vermischt und auf eine Ionenaustauschersäule aufgetragen. Das Phytat wird mit NaCl-Lösung eluiert. Im Eluat wird das Phytat mit einer Mischung aus konzentrierter  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt und zu anorganischen Phosphat zersetzt, das colorimetrisch bestimmt wird. Die Menge an Phytat in der Originalprobe wird als Hexaphosphat-Äquivalente berechnet.

Geräte, Material:

Glassäule 0,7 \* 15 cm mit Hahn

Anionenaustauscherharz AG1-X4, 100 bis 200 mesh Körnung, Chloridform (DOWEX® 1-X8)

Aufschlussgefäß nach Kjeldahl (Mikro-Kjeldahl-Kolben 100 ml oder Aufschlussglasgefäß 25 \* 200 mm)

Halterung für Aufschlussgefäß nach Kjeldahl

Spektrophotometer, mit dem bei 640 nm gemessen werden kann

Reagenzien:

2,4%ige HCl:

54 ml konz. HCl in 1-l-Maßkolben geben und mit  $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$  zur Eichmarke auffüllen.

NaCl-Lösungen niedriger und hoher Molarität

Phosphatstandartlösung (80  $\mu\text{gP/ml}$ ):

0,35 g getrocknetes, kalisaures Phosphat (primärer Standart) genau in 1-l-Maßkolben einwiegen. 500 ml  $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$  zugeben, dann 10 ml 10n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugeben und bis zur Eichmarke mit  $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$  auffüllen.

Molybdatlösung:

2,5%ige Ammoniummolybdatlösung in 1 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 12,5 g Ammoniummolybdat im 500 ml-Maßkolben einwiegen. 200 ml  $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$  zugeben. 50 ml 10n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugeben und mit  $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$  zur Eichmarke auffüllen.

Sulfonsäurereagenz: 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure:

0,16 g 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure, 1,92 g Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> und 9,60 g NaHSO<sub>3</sub> in 90 ml H<sub>2</sub>O<sub>dest.</sub> lösen. Zur vollständigen Auflösung der festen Bestandteile muss diese Lösung erhitzt werden. Nun in einen 100-ml-Maßkolben überführen (quantitativ) und mit H<sub>2</sub>O<sub>dest.</sub> zur Eichmarke auffüllen. Das fertige Reagens in einer braunen Flasche im Kühlschrank aufbewahren. Wöchentlich neu zubereiten.

Na<sub>2</sub>EDTA-NaOH-Reagens:

10,23 g Na<sub>2</sub>EDTA (0,11M) und 7,5 g NaOH (0,75M) werden im 250-ml-Maßkolben vermischt. Mit H<sub>2</sub>O<sub>dest.</sub> zur Eichmarke auffüllen.

Zubereitung einer Verdünnungsreihe des Phosphatstandarts und Aufnahme einer Eichkurve:

Die Messwellenlänge von 640 nm am Spektrophotometer einstellen und das Gerät 15 Min. equilibrieren lassen. 1, 3 und 5 ml der Phosphatstandardlösung in 50-ml-Maßkölbchen pipettieren. Nun jeweils etwa 20 ml H<sub>2</sub>O<sub>dest.</sub> zugeben und kräftig mischen. Jeweils 2 ml Molybdatlösung zugeben, erneut kräftig schütteln. Jeweils 1 ml Sulfonsäurelösung zupipettieren. Kräftig mischen. Nun mit H<sub>2</sub>O<sub>dest.</sub> zur Eichmarke auffüllen und kräftig mischen. 15 Minuten stehen lassen. Nun die Absorption der drei Lösungen im Photometer messen.

**Beispieltabelle:**

Phosphatstandardlösung (ml)	Phosphorgehalt (µg)	Absorption	K
1,0	80	0,1805	443,21
3,0	240	0,5160	465,12
5,0	400	0,8520	469,48

K-Mittel: 459,27

K = Phosphorgehalt (µg) / Absorption als dimensionslose Zahl

Bestimmung des Phytatgehaltes der Proben:

2,0000 g einer Probe genau (!) in einen 250-ml-Erlenmeyerkolben einwiegen. Dann die 2,4%ige HCl (20 ml 2,4%ige HCl je Gramm Probematerial) zugeben, den Kolben verschließen und drei Stunden bei Raumtemperatur auf einem Schüttler kräftig rütteln.

In der Zwischenzeit wird die Elutionssäule vorbereitet. Zuerst die Säule mit 3 ml H<sub>2</sub>O<sub>dest.</sub> spülen. Nun wird sie mit einem Gemisch aus 0,5 g Austauscherharz und H<sub>2</sub>O<sub>dest.</sub> befüllt. Das Austauscherharz setzen lassen. Nun wird die Säule mit 15 ml hochmolarer NaCl gespült, anschließend mit 15 ml H<sub>2</sub>O<sub>dest.</sub>

Die Probe wird nun vom Schüttler genommen und über Vakuum (Wasserstrahlpumpe) über ein „WHATMAN-Nr 1“ Papierfilter filtriert. Die Probe sollte keinesfalls länger als eine Woche im Kühlschrank gelagert werden.

Es wird eine Blindprobe (Nullprobe) wie folgt zubereitet:

1 ml 2,4%ige HCl mit 1 ml Na<sub>2</sub>EDTA-NaOH-Reagens mischen und im Maßkölbchen auf 25 ml mit H<sub>2</sub>O<sub>dest.</sub> auffüllen und die gesamte Mischung auf die Säule geben. Elution und Weiterbehandlung wie eine „normale“ Probe.

Eine Probe wird wie folgt aufbereitet:

1 ml Filtrat in ein 25-ml-Maßkölbchen pipettieren. Nun 1 ml Na<sub>2</sub>EDTA-NaOH-Reagens zugeben, mischen und mit H<sub>2</sub>O<sub>dest.</sub> zur Eichmarke auffüllen. Umschütteln und den gesamten Inhalt des Maßkölbchens auf die Säule geben. Das Eluat verwerfen. Nun 15 ml H<sub>2</sub>O<sub>dest.</sub> auf die Säule geben und dieses Eluat ebenfalls verwerfen. Danach schwachmolare NaCl auf die Säule geben und das Eluat erneut verwerfen. Nun hochmolare NaCl auf die Säule geben und das Eluat im Aufschlussgefäß sammeln. Zu dieser Fraktion werden 0,5 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 3,0 ml HNO<sub>3</sub> ( beide konzentriert) gegeben. Drei Glasperlen in das Aufschlussgefäß geben.

Bevor die nächste Probe auf die Säule gegeben werden kann, muss die Säule mit 15 ml H<sub>2</sub>O<sub>dest.</sub> gespült werden. Nach einer Woche oder nach drei Proben muss das Austauschharz verworfen werden.

Der Aufschluss des Eluats (Probe) erfolgt in einem Aufschlussgefäß nach Kjeldahl (mit Hals) bei mittlerer Hitze. Die Lösung kochen bis gelber Brodem den Flaschenhals füllt. Nun bei kleiner Hitze noch fünf bis zehn Minuten weiterkochen lassen und dann vom Bunsenbrenner nehmen.

Ist die Lösung abgekühlt werden 10 ml H<sub>2</sub>O<sub>dest.</sub> zugegeben und unter Rühren erneut für etwa zehn Minuten erwärmt. Es müssen sich alle Salze lösen! Dann abkühlen lassen und die klare Lösung quantitativ in ein 50-ml-Maßkölbchen überführen. 2,0 ml Molybdatlösung zugeben und kräftig schütteln. Zur Eichmarke mit H<sub>2</sub>O<sub>dest.</sub> auffüllen, schütteln und 15 Minuten stehen lassen. Nun die Absorption dieser Probe im Photometer drei mal bei 640 nm messen und mit dem Mittelwert wird der Phytatgehalt wie folgt errechnet:

$$\text{Phytat (mg Phytat/g Probe)} = \text{K-Mittel} * A * 20 / (0,282 * 1000)$$

A: Absorption der Probe

Phytatgehalt entspricht 28,2 %P. Die Menge an Phytat in der Originalprobe wird als Hexaphosphat-Äquivalente berechnet.

Übersetzung aus:

HARLAND, B. F.; OBERLEAS, D.: (1977) A Modified Method for Phytate Analysis using an Ion-Exchange Procedure: Application to Textured Vegetable Proteins: Cereal Chem. 54 (4), S. 827 – 832  
Eine modifizierte Methode der Phytatanalyse unter Verwendung eines Ionenaustauschers: eine Anwendung für unterschiedliche pflanzliche Proteine.

#### Prinzip:

Es wurde eine verbesserte Methode der Phytatbestimmung entwickelt, wobei das Phytat über einen Anionenaustauscher fraktioniert wird. Das Harz wird mittels 0,05 M NaCl vom anhaftendem anorganischen Phosphat gereinigt. Das Phytat wird mit hochmolarer NaCl eluiert. Dieses Eluat wird anschließend aufgeschlossen, als anorganisches Phosphat gemessen und das Phytin-Hexaphosphat-Äquivalent berechnet. Diese Methode ist einfach, reproduzierbar und schnell.

#### Methode:

Eine Probe getrockneten Materials (5 g) wird bei Raumtemperatur über zwei Stunden mit 100 ml 1,2%iger HCl, oder wenn die Extrakte mit Eisen(ionen) ausfallen (hoher Fe-Gehalt der Probe) mit 1,2%iger HCl, die 10 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält, extrahiert. Der Extrakt wird vakuumfiltriert. Um eine Hydrolyse durch Schimmel oder bakterielle Enzyme zu vermeiden, sollte das Filtrat keinesfalls länger als eine Woche im Kühlschrank gelagert werden. Es werden für die Ionenaustauschermethode Glassäulen (0,7 \* 15 cm), ausgestattet mit einem 3-Wege-Hahn, verwendet. Die Säule wird mit Austauschharz AGI-X8, Chloridform, Körnung (Partikelgröße) 200 bis 400 mesh befüllt. Vor Gebrauch wird die Säule bis zur Chloridsättigung des Harzes mit hochmolarer NaCl gespült. Anschließend wird sie mit H<sub>2</sub>O<sub>dest.</sub> bis zur Salzfreiheit gespült. Die Probe wird vor dem Auftragen auf die Säule auf eine Anionenkonzentration unter 0,05 M (über 1 : 25) verdünnt. Der Probensammler wird gespült und die Säule mit 15 ml H<sub>2</sub>O<sub>dest.</sub> gewaschen, um so den größten Teil des anorganischen Phosphates zu eluieren. Das verbliebene anorganische Phosphat wird mit 15 ml einer 0,05 M NaCl eluiert. Das Phytat wird nun mit hochmolarer NaCl von der Säule eluiert und in einem Aufschlussgefäß (nach Kjeldahl) gesammelt. Es werden nun 0,5 ml konzentrierte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3,0 ml konzentrierte HNO<sub>3</sub> und einige Siedeperlen aus Glas zugegeben. Der Aufschluss wird solange fortgesetzt, bis nur die Schwefelsäure zurückbleibt (25 bis 30 Minuten, alle Salpetersäure abrauchen). Der Endpunkt ist erreicht, wenn sich eine weiße Wolke Broden abscheidet und in der im Aufschlussgefäß verbliebenen Schwefelsäure nach etwa fünf Minuten ein Niederschlag ausfällt. Der Endpunkt des Aufschlusses ist kritisch, denn bei zu kurzer Reaktionszeit ist das Phytin nur unvollständig zersetzt und diese Produkte reagieren nicht mit dem Farbreagens. Ein zu starker Aufschluss führt zur Sublimation von Phosphorverbindungen und es werden ebenfalls zu kleine Werten gemessen.

Nun werden 10 bis 15 ml H<sub>2</sub>O<sub>dest.</sub> in das Aufschlussgefäß gegeben und kräftig verrührt. Anschließend wird das Aufschlussgefäß für 15 Minuten in einem siedendem Wasserbad erhitzt, um so während des Aufschlusses eventuell entstandene Pyrophosphate zu hydrolysieren. Der Aufschluss wird nun quantitativ in einen Maßkolben überführt und es wird bis zur Eichmarke aufgefüllt. Die Phosphorbestimmung erfolgt nach der Methode von FISKE und SUBBAROW:

FISKE, C.H.; SUBBAROW, Y.: Colorimetric determination of phosphorus. J. Biol. Chem. 66: S. 375 (1925)

Es wird das Phytin-Hexaphosphat-Äquivalent berechnet.

### 7.1.5 Untersuchungen zur Trennung von anorganisch und organisch gebundenem Phosphor an Gülle mittels Ionenaustauscher

Prinzip:

An einem stark basischen Ionenaustauscher binden insbesondere die Phytine. Die gefriergetrocknete Gülle wird über einen längeren Zeitraum intensiv mit einer 2,4%igen Salzsäure gerührt. Dann wird filtriert. Ziel dieser Operation ist es, möglichst alle Phosphorverbindungen aus der Gülle herauszulösen. Das klare Filtrat wird mit Natrium-EDTA versetzt, um konkurrierende Verbindungen, insbesondere anorganische Phosphate, zu komplexieren. Nun wird über den Ionenaustauscher getrennt, wobei die Phytate am Austauscher verbleiben. Mit einer hinreichend starken Natriumchloridlösung werden die organischen Phosphate von Ionenaustauscher gelöst.

Variable Größen sind hierbei die Komplexstärke der EDTA und die Ionenstärke der Salzlösungen. Es werden alle Fraktionen mittels der "Differenzmethode" (Gesamtphosphat, anorganisches Phosphat) analysiert. Sind damit reproduzierbare und erfolgversprechende Ergebnisse erreicht, sollten zur Absicherung die Fraktionen, welche die organischen Phosphorverbindungen, insbesondere die Phytate, enthalten, zumindest einmal durch eine HPLC-Analyse (z. B. Chem. Fak. der Univ. Lpz.) untersucht werden.

#### Trennschema

<p>5 g Ionenaustauscher in H<sub>2</sub>O<sub>Dest.</sub> aufschlämmen, Säule befüllen</p> <p>↓</p> <p>solange mit H<sub>2</sub>O<sub>Dest.</sub> spülen, bis Säule blasenfrei und konstant läuft</p> <p>↓</p> <p>mit 150 ml 0,7 M NaCl spülen</p> <p>↓</p> <p>mit 150 ml H<sub>2</sub>O<sub>Dest.</sub> spülen</p> <p>↓</p> <p style="text-align: center;">←</p>	<p>2 g lyophilisierte Gülle genau einwiegen</p> <p>↓</p> <p>in 40 ml 2,4%iger HCl aufnehmen</p> <p>↓</p> <p>mindestens 3 h bei RT kräftig rühren (Magnetrührer)</p> <p>↓</p> <p>über Papierfilter "Whatmann 1" filtrieren</p> <p>↓</p> <p>den Filterkuchen bei 60 °C trocknen und auf P- Freiheit testen, dann verwerfen</p> <p>↓</p> <p>von den 40 ml klaren, gelblichen Filtrat je 10 ml genau abpipettieren</p> <p>↓</p> <p>1 - 10 ml Na<sub>2</sub>-EDTA (variable Größe!) zugeben und mit H<sub>2</sub>O<sub>Dest.</sub> auf 50 - 350 ml (variable Größe!) auffüllen</p> <p>↓</p> <p>diese Probe applizieren</p>
---	---

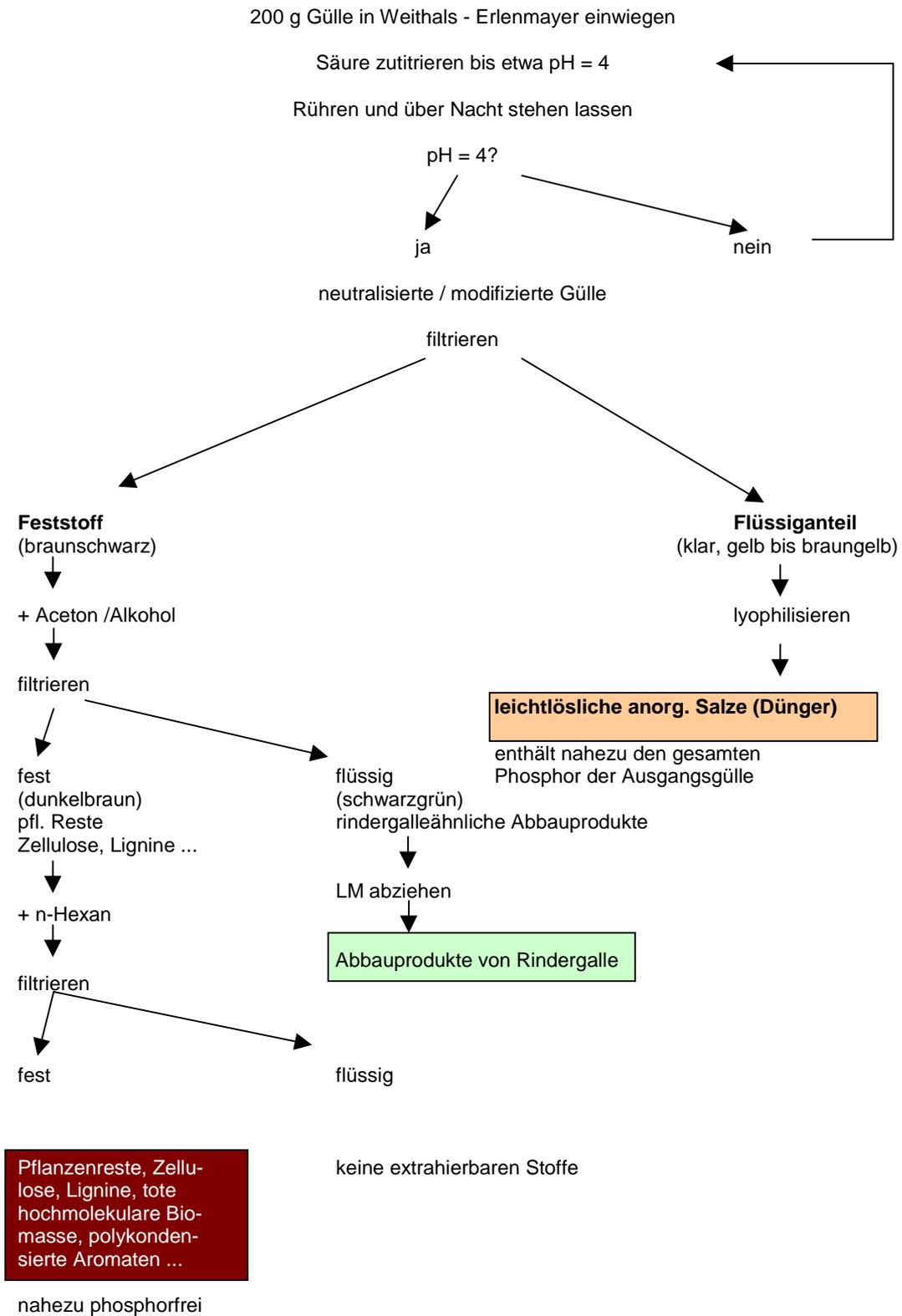
- |   |  |
|---|--|
| <p>1. Eluat auffangen</p> <p>↓</p> <p>spülen: 100 - 250 ml H<sub>2</sub>O<sub>Dest.</sub> aufgeben</p> <p>↓</p> <p>2. Eluat auffangen</p> <p>↓</p> <p>100 - 250 ml 0,1 M NaCl (variable Größe!) aufgeben</p> <p>↓</p> <p>3. Eluat auffangen</p> <p>↓</p> <p>100 - 250 ml 0,7 M NaCl (variable Größe!) aufgeben</p> <p>↓</p> <p>4. Eluat auffangen</p> | <p>anorganische Phosphate</p> <p>Nachlauf, wenig anorganisches Phosphat</p> <p>organische Phosphate und P-addukte</p> <p>die eigentliche "Phytatfraktion".</p> |
|---|--|

Die Säule mit 500 ml  $\text{H}_2\text{O}_{\text{Dest.}}$  spülen, ggf. aufschlämmen und neu setzen lassen, Säule fertig für die nächste Probe. Das Austauscherharz kann drei bis vier mal wiederverwendet werden, dann ist es zu verwerfen.



**Bildtafel 3:** Arbeiten zur Ionenaustauscherchromatographie

### 7.1.6 Arbeitsschema zur Neutralisierung und chemischen Modifizierung von Gülle



### 7.1.7 HPLC - Bestimmung von Phytinsäure - ein Literaturansatz

Die HPLC-Bestimmung erfolgt nach: WALTER, A. (2000): Zum Einfluss von Phytinsäure, Phytase, Calcium und Citronensäure auf die Verfügbarkeit von Calcium, Phosphor, Magnesium, Mangan, Zink, Blei und Cadmium - Untersuchungen in vitro und in vivo. Dissertation, Justus-Liebig-Universität Giessen. Die Probenvorbereitung und säulenchromatographische Aufbereitung erfolgt nach: HARLAND, B.F.; OBERLEAS, D. (1986): Anion-Exchange Method for Determination of Phytate in Foods: Collaborative Study. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 69: S. 667 - 669.

Prinzip:

Das Phytat wird mit verdünnter Salzsäure aus lyophilisierten Lebensmittelproben (stets Doppelproben!) gelöst. Der Extrakt wird mit einer EDTA-NaOH-Lösung vermischt und auf eine Ionenaustauschersäule aufgetragen. Das Phytat wird mit einer NaCl-Lösung eluiert.

HPLC der Phytatfraktion:

HPLC-Säule:	Merck Li Chrospher 100 RP - 8e (5µm), 250 mm * 4 mm
Vorsäule:	Merck Li Chrospher 100 RP - 8e (5µm), 4 mm * 4 mm
Eluent:	0,025 M KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
Fließrate:	1,0 ml/min
Säulendruck:	100 bar
Säulentemperatur:	20 °C
Injektionsvolumen:	20 µl
Detektion:	Brechungsindex (ERC - 7512), Differentialrefraktometer
Auswertung:	Eichkurve aufnehmen, lineare Regression

## 7.2 Abkürzungsverzeichnis:

CFA	Continuos Flow Analysis, ein Analyseverfahren auf Basis der Dialyse
eig. Verg.	Eigene Vergärung, Vergärung im Laborfermenter durchgeführt
g	Gramm
HPLC	High Performance Liquid Chromatography, Hochauflösende Flüssigchromatographie
ICP	Inductively Coupled Plasma, Atomemissionsspektroskopie
kg	Kilogramm
KWE	Kontinuierliche Wasser Extraktion nach SUNTHEIM
m <sup>3</sup>	Kubikmeter
mg	Milligramm
NMR	Nuclear Magnetic Resonance, Magnetische Kernresonanz
pH	Negativer, dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration, Maß für Basizität/Säurecharakter einer Lösung
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RG	Rindergülle
SG	Schweinegülle
TS	Trockensubstanz, der Begriff „Trockenmasse“ (TM) ist Synonym
unv.	unvergoren
verg.	vergoren
%	Prozent
% i TM	Prozent der Trockenmasse

### 7.3 Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen

#### Abbildungen:

- Abbildung 1: Nährstoffverfügbarkeit  
Abbildung 2: Nährstoffdynamik  
Abbildung 3: möglicher Phytatkomplex  
Abbildung 4: Hydrolyse der Phytinsäure  
Abbildung 5: Schematischer Gärprozess  
Abbildung 6: Schematischer Ablauf der anaeroben Methanbildung  
Abbildung 7: Vergleichende Übersicht der KWE-Untersuchungen von mineralischen und organisch-mineralischen -Düngern  
Abbildung 8: KWE nach SUNTHEIM an Schweinegülle  
Abbildung 9: Die einzelnen Phosphoranteile einer Gülleprobe können direkt aus der KWE nach SUNTHEIM abgelesen werden  
Abbildung 10: KWE nach SUNTHEIM an Rindergülle  
Abbildung 11: KWE nach SUNTHEIM der mit verschiedenen Säuren neutralisierten Rindergülleproben  
Abbildung 12: KWE nach SUNTHEIM der Rindergülle nach Fest-Flüssig-Trennung  
Abbildung 13: Lyophilisierte Rindergülle  
Abbildung 14: Untersuchungen von Schweinegülle an Bodensäulen  
Abbildung 15: Langzeituntersuchungen von Schweinegülle an Bodensäulen  
Abbildung 16: Langzeituntersuchungen von Rindergülle an Bodensäulen  
Abbildung 17: Mittlere Wuchshöhe (n = 16) Gefäßversuch Mais, Düngung mit Schweinegülle  
Abbildung 18: Mittlere Wuchshöhe (n = 16) Gefäßversuch Mais, Düngung mit Rindergülle

#### Tabellen:

- Tabelle 1: Mittlere Nährstoffgehalte von Gülle und Jauche  
Tabelle 2: Mittlere Nährstoffgehalte von Gülle und Jauche, umgerechnet  
Tabelle 3: Ausreichende Mineralstoffgehalte Zea mays  
Tabelle 4: Einige optimale Nährstoffverhältnisse Zea mays  
Tabelle 5: Normale Nährstoffverhältnisse Zea mays, bezogen auf ppm  
Tabelle 6: P/Zn-Grenzbereiche für Zea mays  
Tabelle 7: P-, Zn- und Fe-abhängige Nährstoffverhältnisse bei Zea mays  
Tabelle 8: Toxizitätsgrenzwerte für verschiedene Schwermetalle mg/kg TS  
Tabelle 9: Gesamt- und Phytatphosphorgehalte in Futtermitteln  
Tabelle 10: Ergebnisübersicht  
Tabelle 11: Schweinegülle unvergoren, lyophilisiert  
Tabelle 12: Bodenanalyse Gefäßversuch Schweinegülle  
Tabelle 13: Blühbeginn der Maispflanzen des Gefäßversuches mit Schweinegülledüngung  
Tabelle 14: Bodenanalyse Gefäßversuch Rindergülle  
Tabelle 15: Blühbeginn der Maispflanzen des Gefäßversuches mit Rindergülledüngung

## Impressum

- Herausgeber:** Sächsische Landesanstalt für Landwirtschaft  
August-Böckstiegel-Straße 1, 01326 Dresden  
**Internet:** [WWW.LANDWIRTSCHAFT.SACHSEN.DE/LFL](http://WWW.LANDWIRTSCHAFT.SACHSEN.DE/LFL)
- Autoren:** Dr. Volker Beer, Dr. habil. Lothar Suntheim
- Redaktion:** Sächsische Landesanstalt für Landwirtschaft  
Fachbereich Landwirtschaftliches Untersuchungswesen  
Gustav-Kühn-Straße 8  
04159 Leipzig  
Telefon: 0341/9174246                      Telefax: 0341/9174211
- Endredaktion:** Sächsische Landesanstalt für Landwirtschaft  
Thomas Freitag, Gisela Hauptmann  
Telefon: 0351/2612138                      Telefax: 0351/2612151  
e-mail: thomas.freitag@pillnitz.lfl.smul.sachsen.de
- Satz:** Christlich-Soziales Bildungswerk Sachsen e. V. Miltitz
- Auflagenhöhe:** 230 Exemplare
- Druck:** Sächsisches Digitaldruck Zentrum GmbH Dresden
- Bezug:** Sächsische Landesanstalt für Landwirtschaft  
Öffentlichkeitsarbeit  
August-Böckstiegel-Straße 1, 01326 Dresden-Pillnitz  
Fax: 0351/2612 151  
E-Mail: poststelle@pillnitz.lfl.smul.sachsen.de
- Schutzgebühr:** 12,78 EUR

Für alle angegebenen E-Mail-Adressen gilt:  
Kein Zugang für elektronisch signierte sowie für verschlüsselte elektronische Dokumente

### Verteilerhinweis

Diese Informationsschrift wird von der Sächsischen Staatsregierung im Rahmen ihrer verfassungsmäßigen Verpflichtung zur Information der Öffentlichkeit herausgegeben. Sie darf weder von Parteien noch von deren Kandidaten oder Helfern im Zeitraum von sechs Monaten vor einer Wahl zum Zwecke der Wahlwerbung verwendet werden. Dies gilt für alle Wahlen. Erlaubt ist jedoch den Parteien, diese Informationsschrift zur Unterrichtung ihrer Mitglieder zu verwenden.