

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Abschlussbericht zum Verbundprojekt

InnoSoilPhos

Innovative Solutions to sustainable **Soil Phosphorus** management

Zuwendungsempfänger:	Universität Rostock	Förderkennzeichen:	031B1061A
Vorhabenbezeichnung:	BonaRes (Modul A): InnoSoilPhos – Innovative Lösungen für ein nachhaltiges Management von Phosphor im Boden		
Koordination	Peter Leinweber		
Laufzeit des Vorhabens:	01.05.2021 – 30.04.2024		

Arbeitspaket WP 2-4: Redox-gesteuerte Mobilisierung und Verfügbarkeit von Phosphor (P) in grundwasserbeeinflussten landwirtschaftlich genutzten Böden behandelt mit Knochenkohle und einem neuartigen P-Dünger

Zuwendungsempfänger: Professor Dr. Jörg Rinklebe (Bergische Universität Wuppertal (BUW)) - Förderkennzeichen 031B1061F

Arbeitspaket	Verantwortlich	Arbeitsgruppe / Lehrstuhl
WP 2-4	Professor Dr. Jörg Rinklebe	Boden- und Grundwasser-Management

Berichtszeitraum: 01.05.2021 – 30.04.2024

Autoren: Dr. Christoph Weihrauch, Dr. Sabry M. Shaheen, Prof. Dr. Jörg Rinklebe

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 031B1061F gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

**Kurzbericht zum Verbundprojekt
“InnoSoilPhos”**
Innovative Solutions to sustainable Soil Phosphorus management
Phase 3
031B1061A

Arbeitspaket WP 2-4

Das Gesamtziel der dritten Projektphase besteht darin, einen neuartigen Dünger zu entwickeln und den P-Düngemitteleinsatz zu optimieren, um einerseits die Pflanzenernährung sicherzustellen und andererseits den potenziellen P-Verlust, insbesondere unter reduzierenden Bedingungen zu minimieren. Die spezifischen Ziele sind 1.) die Bewertung der Redox-induzierten Freisetzungsdynamik von P in Ackerböden, die mit neuartigen P-Düngern behandelt wurden, im Vergleich zu handelsüblichen P-Düngern und unbehandelten Böden, und 2.) die Klärung der Freisetzung von P aus mit neuartigen P-Düngern behandelten Böden unter dynamischen Redoxbedingungen.

Die Ziele des Projektes wurden durch zwei Aufgaben erreicht. Das Ziel der ersten Aufgabe war die Klärung und Quantifizierung der Redox-induzierten Freisetzungsdynamik von P in landwirtschaftlichen Böden, die mit roher Knochenkohle (BC), schwefelmodifizierter Knochenkohle (BCplus) und einem handelsüblichen P-Dünger (Triple-Superphosphat (TSP)) behandelt wurden, im Vergleich zum unbehandelten Boden (Kontrolle). Hierbei wurden Proben aus zwei landwirtschaftlich genutzten Böden entnommen (in Zusammenarbeit mit den Projektpartnern aus WP 4.2). Die behandelten und unbehandelten Böden wurden für die Durchführung von Redox-Experimenten in biogeochemischen Mikrokosmen verwendet. Es zeigte sich, dass die Zugabe aller P-Dünger die durchschnittlichen Konzentrationen von gelöstem P während des gesamten Versuchs um 75 % (TSP), 62 % (BC^{plus}) und 29 % (BC) im Vergleich zum Kontrollboden erhöhte. Das Ziel der Bereitstellung von verfügbarem P durch die Zugabe von Düngern wurde somit erreicht. Dabei war die P-Mobilisierung unter anoxischen Bedingungen höher als unter oxischen Bedingungen. Die P-Freisetzung bei Redoxwerten (E_H) unter +200 mV nahm in folgender Reihenfolge zu: TSP > BCplus > BC > Kontrolle, während die P-Freisetzung bei einem E_H von mehr als +200 mV in der folgenden Reihenfolge zunahm: BC^{plus} > BC > TSP > Kontrolle. TSP mobilisierte unter reduzierenden Bedingungen mehr P als BC und BC^{plus} und umgekehrt unter stark reduzierenden/oxischen Bedingungen. Unter stark anoxischen Bedingungen war die P-Mobilisierung bei BC^{plus} größer als bei BC-behandeltem Boden, was sich jedoch unter stark oxischen Bedingungen umkehrte. Daraus kann man schließen, dass BC und BC^{plus} die durchschnittliche P-Mobilisierung im Vergleich zu TSP verringerten. BC stellt möglicherweise das geringste Risiko für P-Verluste unter reduzierenden Bedingungen dar. BC^{plus} birgt möglicherweise das geringste Risiko für P-Verluste unter oxischen Bedingungen. Die untersuchten P-Dünger können nicht abwechselnd eingesetzt werden, sind aber für unterschiedliche Redoxbedingungen (Bodenfeuchtigkeitsbedingungen) geeignet.

Das Ziel der zweiten Aufgabe war, die redox-induzierte Freisetzungsdynamik von P aus zwei landwirtschaftlich genutzten Böden, die mit neuartigen Dünger behandelt wurden, aufzuklären und zu quantifizieren,. Als Vergleich (Kontrolle) wurden beide Böden ohne Behandlung mit neuartigen Düngern genutzt.

Hierbei wurden Proben aus zwei landwirtschaftlich genutzten Böden entnommen (in Zusammenarbeit mit den Projektpartnern aus WP 4.2). Die Böden stammen aus der Nähe von Dummerstorf und Prohn (Mecklenburg-Vorpommern). Beide wurden mit einem neuartigen Dünger behandelt und in Lysimeterexperimenten genutzt. Jeder der beiden Böden wurde einmal mit und einmal ohne Behandlung mit neuartigem Dünger für die geplanten Simulationsversuche unter variierenden Redoxbedingungen mittels biogeochemischer Mikrokosmen verwendet. Die Behandlung mit neuartigem Dünger und die anschließende Inkubation stimulierte die P-Freisetzung unter variablen

Redoxbedingungen bei beiden getesteten Böden im Mikrokosmenexperiment. Dabei wurde über das gesamte Experiment eine durchschnittliche Steigerung der P-Mobilisierung zwischen 56 und 67% gegenüber den unbehandelten Kontrollböden erreicht. Beim Boden aus Prohn konnte die P-Freisetzung durch Zugabe des neuartigen Düngers um 14–177% gesteigert werden, beim Boden aus Dummerstorf um 21–184%. Die Höchstwerte an aus den behandelten Böden freigesetztem P fanden sich um 0 mV (reduzierende Bedingungen), vermutlich im Zusammenhang mit der Reduktion und Auflösung von Fe-Mn-Hydroxiden und der Mobilisierung von daran sorbiertem P. Das war am ausgeprägtesten im Boden aus Dummerstorf, der sich durch hohe Gehalte an pedogenen Fe-Oxiden auszeichnete. In diesem Boden war die P-Freisetzung über einen großen Redoxbereich (-200 bis +300 mV) erhöht. Im stärker Fe-verarmten Boden aus Prohn zeigte sich nach Behandlung mit dem neuartigen Dünger hingegen eine deutlich geringere und kurzfristig erhöhte P-Mobilisierung (bei 0 und +300 mV). Der ökologische Effekt der Behandlung von Böden mit neuartigem Dünger sollte daher gezielt geprüft werden. Zukünftig wäre es lohnenswert, den Effekt der Hefe im neuartigem Dünger genauer zu erforschen, bspw. durch einen Vergleich der Effekte von Bone char^{plus} und neuartigem Dünger auf die P- und Schadstoffmobilisierung aus dem Boden unter variablen Redoxbedingungen. Dabei sollte auch die mikrobielle Gemeinschaft der Böden untersucht werden.

Die Ergebnisse dieses Arbeitspakets 2-4 stellen ein wichtiges Hilfsmittel für die Praxis dar, um ein nachhaltiges Management von P in wasserbeeinflußten landwirtschaftlich genutzten Böden zu implementieren und zu optimieren. Die Ergebnisse könnten auch eine Hilfe für die Entscheidungsträger in den betreffenden Untersuchungsgebieten sein, um neue Praktiken für die Anwendung von neuartigen Düngemitteln auf Ackerböden bei variierenden Feuchtebedingungen zu entwickeln, um die Effizienz von P-Düngemitteln zu verbessern und auch um potenzielle P-Verluste zu verringern.

I) Arbeitspaket WP 1:

Redox-gesteuerte Mobilisierung und Verfügbarkeit von Phosphor (P) in grundwasserbeeinflussten landwirtschaftlich genutzten Böden behandelt mit Knochenkohle und einem neuartigen P-Dünger

I.1 Arbeitsplan

Die Ziele des Projektantrages werden durch zwei Arbeitsaufgaben (Tasks) erreicht. In der Arbeitsaufgabe 1 (Task 1) wurden Proben aus landwirtschaftlich genutzten Böden aus den Feldversuchen der Projektpartner (WP2.2) gewonnen. Dabei wurden die Proben folgender Varianten entnommen: schwefelarme und -reiche Knochenkohle, kommerzieller P-Dünger (z.B. Triple-Superphosphat) sowie der unbehandelte Boden. Anhand dieser Bodenproben wurden die geplanten Simulationsversuche mittels biogeochemischer Mikrokosmen durchgeführt.

I.2 Arbeitsaufgabe 1

I.2.1 Ziel

Das Ziel dieser Aufgabe (Task) ist es, die redox-induzierte Freisetzungsdynamik von Phosphor (P) in landwirtschaftlich genutzten Böden behandelt mit schwefelarmer (BC) und schwefelreicher Knochenkohle (BC^{plus}), mit einem kommerziellen P-Dünger (Triple-Superphosphat (TSP)) im Vergleich zum unbehandelten Boden (Control) aufzuklären und zu quantifizieren.

I.2.2 Standort und Methoden

I.2.2.1 Untersuchungsstandort (Aufgabe 1)

Die Untersuchungsfläche „Kiebitzbreite“ ($51^{\circ}55' N, 10^{\circ}39' O$) befindet sich auf 206 m über NN ca. 1 km nördlich von Stapelburg am Nordrand des Harzes (Sachsen-Anhalt). Das Klima ist warm-gemäßigt (Jahresmitteltemperatur: $8,8^{\circ}C$) und ganzjährig humid (Jahresniederschlag: 795 mm). Das Gelände ist sehr schwach bis schwach geneigt ($1-3^{\circ}$) und nach Südwesten exponiert. Bei den Böden handelt es sich um Braunerden, Pseudogleye sowie Misch- und Übergangsformen zwischen beidem, die sich aus schotterhaltigem periglazären Lösslehm gebildet haben. Im Untergrund stehen quartäre, fluviatile Schotter, Kiessande und Gerölle der Mittelterrasse an, die dem Saale-Komplex zugeordnet werden (0,3–0,126 Mio. Jahre vor heute). Die untersuchte Fläche wird landwirtschaftlich genutzt, wurde allerdings vor 2014 über viele Jahre nicht mit Phosphordüngern behandelt. Nach einem Wechsel der Besitzverhältnisse wurden im Mai 2015 aufgrund des geringen Gehalts an pflanzenverfügbarem Phosphor im Oberboden 44 kg/ha Diammoniumphosphat verabreicht. Seit 2016 erhält die Fläche nur noch sekundäre Phosphordünger als Phosphorquelle. Diese werden jährlich kurz vor der Aussaat im Herbst zugeführt. Die Düngermengen wurden gemäß den Ertragserwartungen der Landwirte und den Düngerempfehlungen von Sachsen-Anhalt für das jeweils folgende Jahr berechnet. Die Fläche wurde von 2017 bis 2021 mit einer Fruchfolge von Winterraps (41,2 kg P/ha), Winterweizen (36,3 kg P/ha), Winterweizen (34,5 kg P/ha), Wintergerste (38,0 kg P/ha) und Winterraps (37,3 kg P/ha) bewirtschaftet.

I.2.2.2 Dünger, Bodeneigenschaften und Behandlungsvarianten

Das Team von Frau Dr. Panten (WP 2.2) hat Feldversuche angelegt, um das Potential als Phosphordünger von schwefelarmer (BC) und schwefelreicher Knochenkohle (BC^{plus}), mit einem kommerziellen P-Dünger (Triple-Superphosphat (TSP)) im Vergleich zum unbehandelten Boden (control) für landwirtschaftlich genutzte Böden zu untersuchen (Panten and Leinweber, 2020). Die Gesamtgehalte von Nährstoffen und Spurenelementen der verwendeten Phosphordünger (Tabelle 1) wurden vom Team von Frau Dr. Panten (WP 2.2) gemessen und zur Verfügung gestellt. TSP zeigt im Vergleich zu BC und BC^{plus} höhere Gehalte von P, Mg und den weiteren Spurenelementen (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, U, and Zn).

Tabelle 1: Elementzusammensetzung verwendeter Phosphordünger in den externen Feldversuchen, bestimmt im *aqua regia* Extrakt (Daten aus: Panten und Leinweber, 2020)

Dünger	P	Ca	K	Mg	Na	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	U	Zn
	-----[g kg ⁻¹]-----						-----[mg kg ⁻¹]-----						
TSP	198	160	1	7	3	4,2	12,4	202	18	25	1,7	110	371
BC	150	327	1	6	8	0,8	uN	<1	1	<1	1,0	uN	84
BC ^{plus}	114	247	1	4	7	1,2	uN	<1	1	1	1,2	uN	68

uN: unter der Nachweisgrenze; BC: Schwefelarme Knochenkohle (BC); BC^{plus}: Schwefelreiche Knochenkohle; TSP: Triple-Superphosphat

Dr. Panten und ihr Team haben Bodenproben der Kontrollvarianten und der Behandlungsvarianten entnommen. Professor Rinklebe hat diese aus Braunschweig persönlich abgeholt. Diese Bodenproben wurden dann im Labor der BUW aufbereitet (getrocknet, < 2mm gesiebt) und dann für die weiteren Redoxversuche verwendet. Die laboranalytische Bodencharakterisierung erfolgte im Labor der BUW. Diese Arbeiten laufen teilweise noch (z.B. für die Bodenart).

Tabelle 2 zeigt, dass alle untersuchten Bodenproben einen neutralen pH-Wert um 7,3 und einen geringen Versalzungsgrad (niedrige elektrische Leitfähigkeit) aufweisen (Tabelle 2). Die Böden zeigen einen Gesamtgehalt an Kohlenstoff von 1,56 bis 1,70 %. Die Kontrollvariante weist dabei den geringsten Gesamtgehalt an Kohlenstoff von 1,56 % auf. Die Zugabe der Dünger erhöhte den Gesamtgehalt an Kohlenstoff in TSP auf 1,7 %, in BC und BC^{plus} auf 1,63 % (Table 2). Die Kontrollvariante weist den höchsten Gesamtgehalt an Karbonat von 1,69 % auf. Die Zugabe der Dünger erniedrigte den Gesamtgehalt an Karbonat in TSP auf 1,25 %, in BC und BC^{plus} auf 1,39 bzw. 1,52 % (Table 2). Die Kontrollvariante weist hohe Gehalte (g kg⁻¹) an Al (23,37) und Fe (14,03) und niedrige Werte an S (0,36) auf. Die Zugabe der Dünger verursachte keine größeren Veränderungen (Tabelle 2).

Tabelle 3 zeigt die Gehalte an Spurenelementen in den Bodenproben nach Mikrowellenextraktion und Messungen mittels ICP-OES (Horiba Ivon). Die Gehalte an Ag, As, Mo, Sb, Se, Sn, and Tl liegen unterhalb der Nachweisgrenze. Der Gehalt (mg kg⁻¹) an Cd (0.87-1.03) und Pb (80.0-85.5) überschreitet die Vorsorgewerte der Bundesbodenschutzverordnung (BBodSchV 1999).

Die Zugabe von TSP erhöhte die Gehalte von Cd und Co, während die Zugabe von BC den Gehalt an Cu und Zn im Vergleich zur Kontrollvariante erniedrigte (Tabelle 3).

Tabelle 2: Eigenschaften der Bodenproben

Behandlung	pH-Wert	Elektrische Leitfähigkeit (EC) [dSm^{-1}]	Kohlenstoff Gesamtgehalt [%]	Carbonat Gesamtgehalt [%]	Al Gesamtgehalt [g kg^{-1}]	Fe Gesamtgehalt [g kg^{-1}]	Mn Gesamtgehalt [g kg^{-1}]	S Gesamtgehalt [g kg^{-1}]
Kontrolle	7,26	0,152	1,56	1,69	23,37	14,03	0,457	0,361
TSP	7,26	0,096	1,70	1,25	22,02	13,02	0,686	0,343
BC	7,28	0,107	1,63	1,39	22,75	12,89	0,497	0,364
BC ^{plus}	7,33	0,103	1,63	1,52	23,25	13,74	0,525	0,356

Tabelle 3: Gehalte an Spurenelementen in den Bodenproben

Variante	Ag	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Tl	V	Zn
	----- mg kg ⁻¹ -----														
Kontrolle	uN	uN	0,87	5,75	29,01	13,85	uN	15,99	84,81	uN	uN	uN	uN	31,45	163,49
TSP	uN	uN	1,03	6,19	27,53	13,35	uN	14,86	85,56	uN	uN	uN	uN	30,94	130,52
BC	uN	uN	1,01	5,23	28,48	12,87	uN	15,14	81,47	uN	uN	uN	uN	31,38	147,23
BC ^{plus}	uN	uN	0,98	5,73	29,88	12,79	uN	15,49	80,02	uN	uN	uN	uN	31,15	134,71

uN: unter der Nachweisgrenze

I.2.2.3 Redoxexperimente mittels eines biogeochimisches Mikrokosmenseystems (MC)

I.2.2.3.1 Vorversuche (Aufgabe 2)

Wie geplant wurde ein automatisiertes biogeochimisches Mikrokosmenseystem (MC) eingesetzt, um die Überflutung des Bodens im Labor durch die Kontrolle der Redoxbedingungen zu simulieren. Diese spezielle Ausrüstung ermöglichte es uns, das E_H auf vordefinierte Bedingungen einzustellen, was die Simulation verschiedener oxischer/anoxischer Zyklen ermöglicht, die in natürlichen wasserbeeinflussten Böden auftreten können. Das Glasgefäß wurde mit 210 g der Bodenprobe und 1680 mL Leitungswasser gefüllt, um eine Bodensuspension zu erzeugen. Pulverisiertes Weizenstroh und Glukose (jeweils 10 g) wurden dem Boden der MC zugesetzt, um als Kohlenstoffquellen für Mikroorganismen zu dienen. Die Suspension in jedem MC wurde kontinuierlich gerührt, um eine Homogenität zu generieren. Das System ist mit einem Rührer, einer Platin(Pt)-Elektrode, einer pH-Elektrode und einer Temperaturelektrode ausgestattet. Diese Sensoren ermöglichen die kontinuierliche Messung von E_H , pH und Temperatur im zehn Minuten Takt. Das System ist mit einem automatischen Gasregulierungssystem mit Ventilen ausgestattet, das eine automatische Steuerung der E_H -Werte durch Zugabe von Stickstoff zur Senkung der E_H -Werte oder von Sauerstoff/ synthetischer Luft zur Erhöhung der E_H -Werte ermöglicht. Die gesamte Experimentalzeit betrug 450 h. Die technischen Details dieses Aufbaus sind in Yu und Rinklebe (2011) beschrieben. Dieses Experimentalssystem wurde bereits häufiger von der Arbeitsgruppe für diverse Studien erfolgreich eingesetzt (Shaheen et al., 2021; Shaheen et al., 2022; Zhang et al., 2021; Frohne et al., 2011; Shaheen et al., 2014; Rinklebe et al., 2016, 2020).

Diese erzielten Ergebnisse geben Aufschluss über die Kapazität und die Kinetik des Redoxpotentials und liefern somit essentielle Informationen, die für die präzise Planung und sachgerechte Durchführung des Hauptexperimentes benötigt wurden.

I.2.2.3.2 Hauptexperiment (Aufgabe 3)

Für das Redox-Experiment wurden sechzehn Mikrokosmen (MCs) verwendet, jeweils vier unabhängige Wiederholungen des Kontrollbodens und des mit Triple-Superphosphat (TSP), Knochenkohle (BC) oder Knochenkohle^{plus} (BC^{plus}) behandelten Bodens. Jeder MC war mit einem Glasgefäß ausgestattet, das mit 210 g aufbereiteter Bodenprobe und 1,68 l Leitungswasser (Verhältnis Boden:Wasser = 1:8) gefüllt und mit einem luftdichten Deckel verschlossen war. Außerdem wurden 10 g Glukose und 10 g gemahneltes Weizenstroh in die MCs gefüllt, um organischen Kohlenstoff als Nahrungsquelle für Mikroorganismen bereitzustellen. Jeder MC war mit einem Rührer und drei Elektroden ausgestattet: einer Platin-Eh-Elektrode mit einer 3 M Silber-Silberchlorid(Ag/AgCl)-Referenzelektrode (EMC 33), einer pH-Elektrode (EGA 153) und einer Temperaturelektrode (Pt 100) (alle hergestellt von Meinsberger Elektroden, Ziegra-Knobeldorf, Deutschland). Nach Beginn der Inkubation wurden die Bodenproben zwei Stunden lang bis zur ersten Probenahme jedes MC reagieren gelassen. Danach wurden die MC mit Stickstoff gespült, um sie in stark reduzierende Bedingungen zu bringen (Zielwert: -200 mV). Dann wurde der Eh-Wert durch Spülen mit synthetischer Luft oder, bei höherem Eh-Wert, mit reinem Sauerstoff in Schritten von 100 mV bis zu oxischen Bedingungen (Ziel: +500 mV) erhöht. Die Suspensionen in den MCs wurden durchgängig automatisch gerührt, und ein Datenlogger zeichnete alle zehn Minuten die Eh- und pH-Werte sowie die Temperatur der Suspension in jedem MC auf. Das Redox-Experiment dauerte 767 Stunden. Die Loggerdaten von Eh (gemessen mit der Ag-AgCl-Elektrode) wurden anhand der während des Experiments aufgezeichneten Temperaturdaten auf die Standard-Wasserstoffelektrode umgerechnet (Wolkersdorfer, 2008).

Die erste Probe (70 mL) wurde zwei Stunden nach Beginn der Inkubation entnommen. Die weiteren Probenahmen (70 mL) erfolgten, nachdem sich jedes angestrebte Redox-Fenster für mindestens 48 Stunden etabliert hatte (-200, -100, 0, +100, +200, +300, +400, +500 mV). Die Suspensionsproben wurden 15 Minuten lang bei 5.000 U/Min. zentrifugiert. Der Überstand wurde in einer anaeroben

Arbeitsstation (Whitley A35 Anaerobic Work Station, Don Whitley Scientific, Shipley, UK) mit 0,45- μm -Membranfiltern (Whatman Inc., Maidstone, UK) filtriert.

Analysen von P und kontrollierender Faktoren (Fe, Mn, Ca, S, DOC) in der Flüssigphase (Aufgabe 4)

Die flüssigen Filtrate wurden in Teilproben aufgeteilt, um die Konzentrationen von gelöstem P, Fe, Mn, Ca, Mg und S mit der optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES; Ultima 2, Horiba Jobin Yvon, Unterhaching, Deutschland) zu messen. Darüber hinaus wurde die Konzentration von reduziertem Eisen (Fe^{2+}) bei 510 nm (Harvey et al., 1955) mit einem Spektralphotometer (DR 6000, Hach Lange, Düsseldorf, Deutschland) gemessen. Die Konzentrationen von gelöstem Sulfat (SO_4^{2-}), Chlorid (Cl^-) und Nitrat (NO_3^-) wurden mit einem Ionenchromatographen (IC; Eco IC, Metrohm, Filderstadt, Deutschland) bestimmt. Der gelöste organische Kohlenstoff (DOC), der gelöste anorganische Kohlenstoff (DIC), der gelöste Gesamtkohlenstoff (TC) und der gelöste Gesamtstickstoff (TN) wurden mit einem C/N-Analysator (multi N/C 2100 S, Analytik Jena, Jena, Jena, Deutschland) gemessen. Die spezifische UV-Extinktion (SUVA) wurde spektrophotometrisch gemessen (Weishaar et al., 2003).

Geochemische Fraktionen und P-Freigabe in Bodenfeststoffen, die unter reduzierenden oder oxidierenden Bedingungen entnommen wurden (Aufgabe 5)

Die Phosphorfraktionen in der Festphase, die unter verschiedenen Redoxbedingungen aus den Böden gewonnen wurden, wurden extrahiert und analysiert. Die Boden-P-Fraktionen wurden nach der sequentiellen Fraktionierungsmethode von Hedley et al. (1982) mit einigen Modifikationen (Baumann et al., 2020) quantifiziert. Dazu wurden 0,50 g gefriergetrocknete Böden in ein 50-mL-Polyethen-Zentrifugenröhrchen eingewogen und dann 30 mL 0,5 M NaHCO_3 mit einem pH-Wert von 8,5 hinzugefügt, um NaHCO_3 -P zu extrahieren. Die Röhrchen wurden 24 Stunden lang bei 25 °C über Kopf geschüttelt und die flüssige Phase durch Zentrifugation (4000 U/Min., 10 Minuten) separiert. Dieses Extraktionsverfahren wurde für die Reste in den Röhrchen nacheinander mit 0,1 M NaOH und 1 M H_2SO_4 wiederholt, was zu NaOH-P und H_2SO_4 -P führte. Im Anschluss wurden die Bodenrückstände durch Mikrowellenaufschluss mit „umgekehrtem Königswasser“ (konz. HCl + konz. HNO_3 ; 1:3) extrahiert, um den Residual-P zu bestimmen. Parallel wurden von jeder Probe zwei Teilproben direkt per Mikrowelle und „umgekehrtem Königswasser“ extrahiert, um den Gesamt-P zu quantifizieren. Die P-Konzentrationen in den Extrakten wurden mit der optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES; Ultima 2, Horiba Jobin Yvon, Unterhaching, Deutschland) gemessen. Die Wiederfindung des Extraktionsverfahrens (Gesamt-P vs. Summe der P-Fraktionen) war jedoch nicht akzeptabel. Daher wurden diese Daten nicht in den Bericht aufgenommen.

I.3 Zentrale Ergebnisse

I.3.1 Veränderungen von Eh und pH

In den ersten 24 Stunden des Versuchs nahm Eh in allen MCs schnell ab (Abb. 1). Dies kann auf den Sauerstoffverbrauch während des mikrobiellen Abbaus der zugesetzten C-Quellen (Glukose, Weizenstroh) zurückgeführt werden. In dieser Phase des Versuchs sank auch der pH-Wert von 7,3 auf 5,78, was wahrscheinlich auf die Bildung von CO_2 und organischen Säuren während des Abbaus der C-Quellen zurückzuführen ist. Die niedrigsten pH-Werte wurden für TSP, BC^{plus} und die Kontrolle gemessen (5,78, 5,79 bzw. 5,8).

Nach 69,1 Stunden Inkubation wurde das erste Redox-Fenster erreicht (-200 mV), was in allen MCs zu einem Anstieg des pH-Werts führte. Der höchste pH-Wert ergab sich für BC (6,15). Vermutlich stieg der pH-Wert zusammen mit Eh an, da die getesteten Böden im Feld gekalkt worden sind und noch Karbonat enthielten (Tabelle 1).

Mit dem kontrollierten sukzessiven Anstieg von Eh begann der pH-Wert wieder zu sinken, und zwar auf etwa +100 mV (Kontrolle, TSP, BC^{plus}) oder +200 mV (BC). In dieser Phase wurde jedoch der niedrigste

pH-Wert für BC^{plus} (5,09), TSP (5,16) und BC (5,19) festgestellt, während der pH-Wert der Kontrolle relativ hoch blieb (5,75) (Abb. 3). TSP und BC^{plus} erreichten den niedrigsten pH-Wert bereits nach etwa 332 Stunden Inkubationszeit. Die Auflösung von TSP unter Flutung kann ein Absinken des pH-Wertes begünstigen, da die resultierende Lösung stark sauer ist (infolge der Ansäuerung bei der TSP-Produktion). Nach dem erwähnten Absinken des pH begann der pH-Wert diskontinuierlich zu steigen. Die höchsten pH-Werte wurden schließlich für TSP (8,46) und BC^{plus} (8,3) ermittelt. In der Endphase des Experiments sank der pH-Wert bei Eh >400 mV (Kontrolle) oder Eh >450 mV (TSP, BC, BC^{plus}) leicht ab (Abb. 3). Generell entwickelte sich der pH in diesem Experiment jedoch relativ entkoppelt von Eh, was auf die starke Pufferung durch aktives Karbonat zurückgeführt wird.

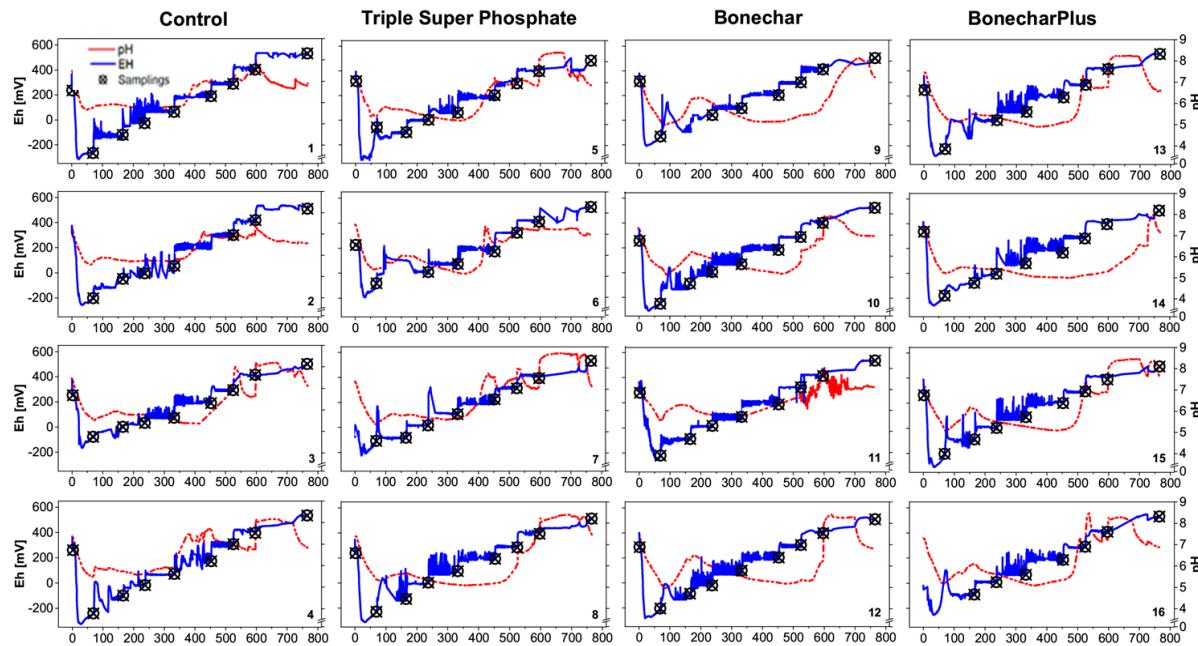


Abbildung 1: Entwicklung des standardisierten Redoxpotentials (E_H) und des pH in der Bodenlösung des mit TSP, BC oder BC^{plus} behandelten Bodens und des Kontrollbodens unter verschiedenen Redoxbedingungen.

I.3.2 P-Mobilisierung aus mit TSP, BC oder BC^{plus} behandeltem Boden unter variablen Redoxbedingungen

Bei allen Varianten (TSP, BC, BC^{plus}) veränderte sich die P-Mobilisierung mit den wechselnden Redoxbedingungen (Abb. 2). Die Zugabe der P-Dünger erhöhte die durchschnittlichen Konzentrationen an gelöstem P während des gesamten Versuchs um 75 % (TSP), 62 % (BC^{plus}) und 29 % (BC) im Vergleich zum Kontrollboden (Abb. 4). Die P-Mobilisierung war unter anoxischen/sauren Bedingungen höher als unter oxischen/alkalischen Bedingungen (Abb. 4; Abb. 5).

Die P-Freisetzung bei Eh unterhalb von +200 mV nahm in folgender Reihenfolge zu: TSP > BC^{plus} > BC > Kontrolle, während die P-Freisetzung bei Eh oberhalb von +200 mV in der folgenden Reihenfolge zunahm: BC^{plus} > BC > TSP > Kontrolle (Abb. 3).

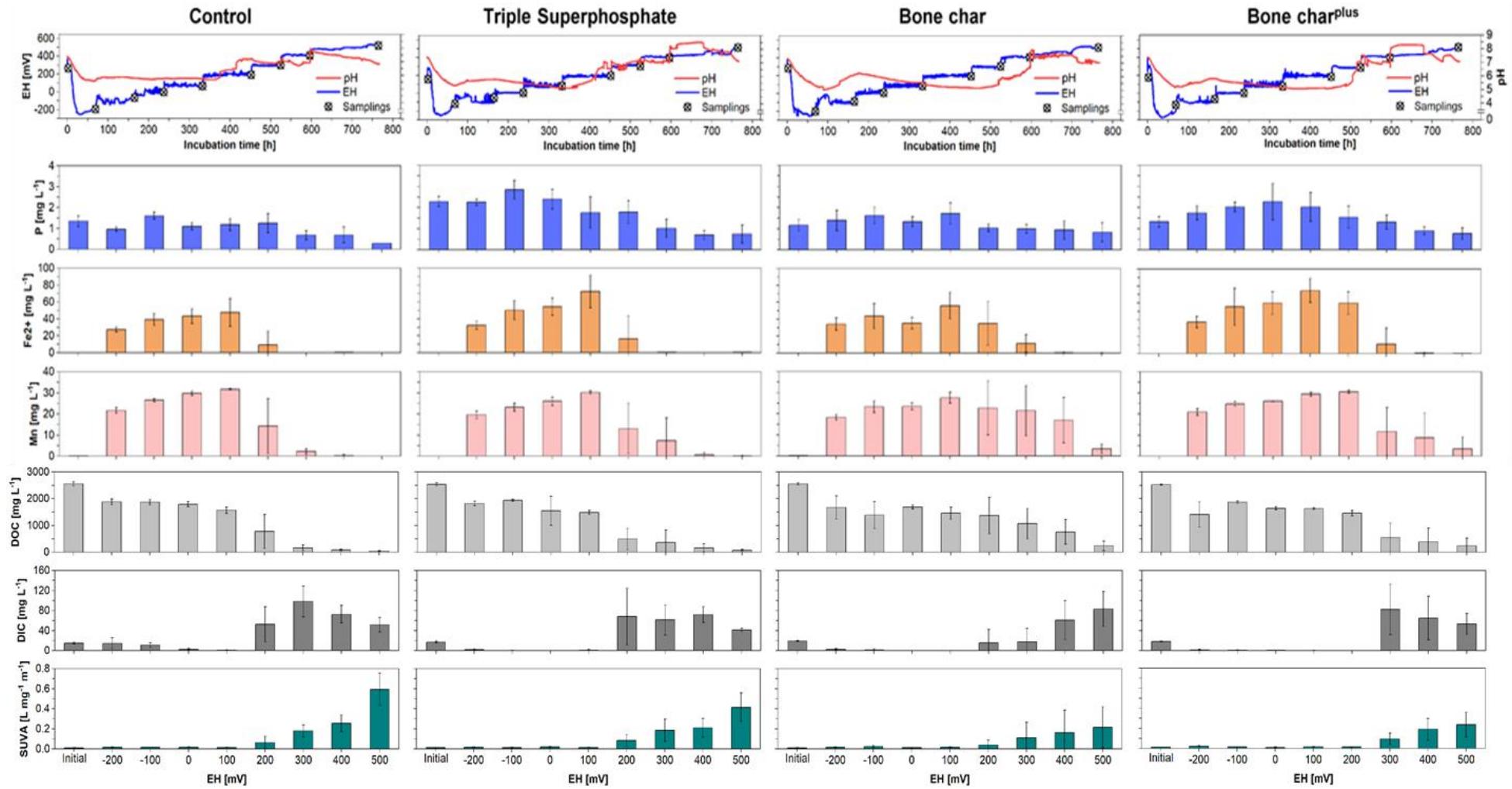


Abbildung 2: Zeitliche Entwicklung des durchschnittlichen E_H und pH und der Konzentrationen von gelöstem P, Fe, Mn, sowie DOC, DIC und SUVA in der Bodenlösung des mit TSP, BC oder BC^{plus} behandelten Bodens und der unbehandelten Kontrolle unter variablen Redoxbedingungen (Mittelwerte aus 4 Replikaten).

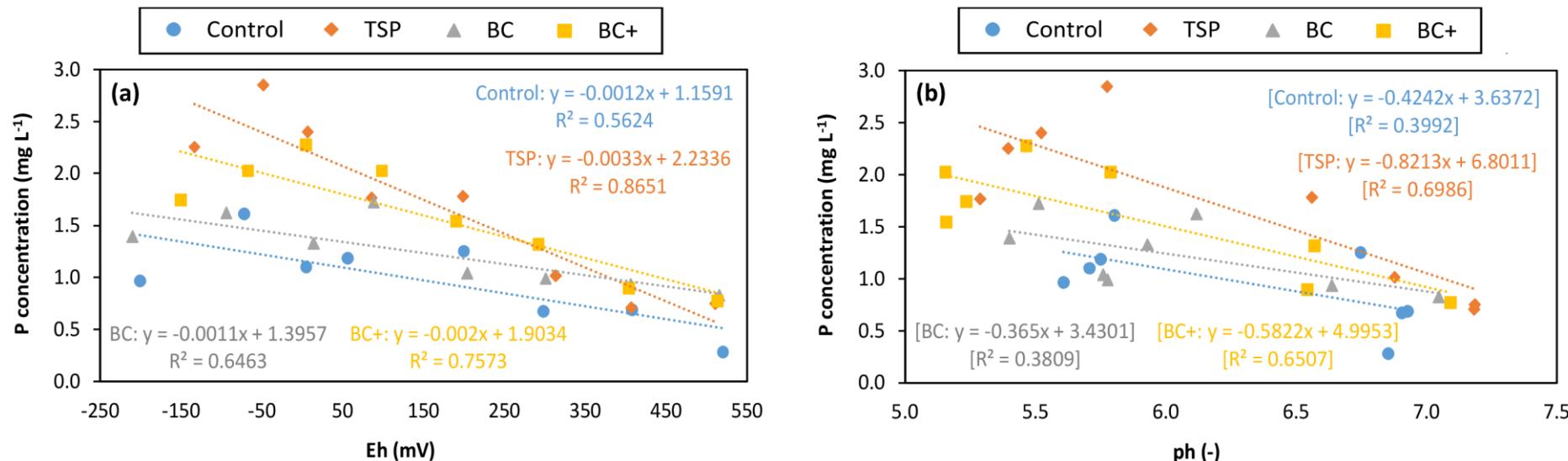


Abbildung 3: Beziehungen zwischen den Konzentrationen von gelöstem P und Eh (a) oder pH (b) im mit TSP, BC oder BC^{plus} (BC+) behandelten Boden und der unbehandelten Kontrolle.

TSP mobilisierte unter reduzierenden Bedingungen mehr P als BC und BC^{plus} (Abb. 4). Unter stark anoxischen Bedingungen war die P-Mobilisierung aus BC^{plus} größer als aus BC-behandeltem Boden, aber dies kehrt sich unter stark oxischen Bedingungen um (Abb. 6). Die Daten zeigen, dass die P-Mobilisierung aus BC^{plus} redoxsensitiv ist und ein Maximum bei einem Eh-Wert von -150 bis +300 mV aufweist. Die Daten deuten darauf hin, dass die P-Freisetzung auf die redoxinduzierte Auflösung von Fe-Mn-Mischoxiden und die Co-Mobilisierung von assoziiertem P sowie auf die Zersetzung organischer Substanzen zurückzuführen ist.

I.4 Schlussfolgerungen

Das Experiment ergab, dass BC und BC^{plus} die durchschnittliche P-Mobilisierung unter variablen Redoxbedingungen im Vergleich zu TSP verringern. BC könnte das geringste Risiko für P-Verluste unter reduzierenden Bedingungen darstellen. BC^{plus} birgt möglicherweise das geringste Risiko für P-Verluste unter oxischen Bedingungen. Eine starke P-Freisetzung könnte zu Zeiten geringer Pflanzenaufnahme (z.B. im Herbst, zur Schneeschmelze) wegen des erhöhten Risikos von P-Verlusten in die Gewässer umweltkritisch werden. Die getesteten Materialien sollten daher nicht austauschbar auf Böden eingesetzt werden, die häufigen oder längeren Überschwemmungen ausgesetzt sind. Die Studie zeigt, dass alternative Düngemittel nicht nur unter terrestrischen, sondern auch unter variablen Redox-Bedingungen bewertet werden sollten, die im Zuge des Klimawandels regional häufiger werden könnten. In diesem Sinne könnten Ackerböden in Überschwemmungsgebieten mit einem flachen, häufig wechselnden Grundwasserspiegel kritisch für den Einsatz von BC^{plus} und TSP sein.

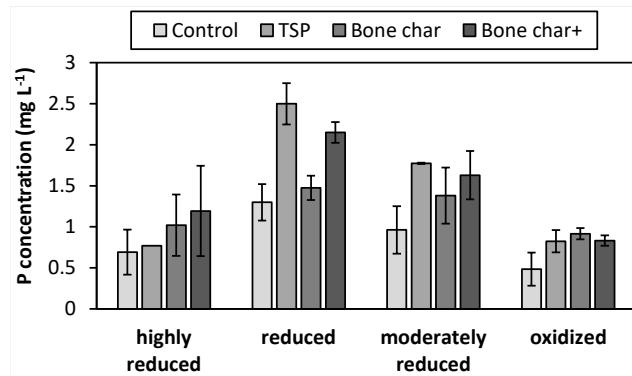


Abbildung 4: Durchschnittliche Konzentrationen an gelöstem P im mit TSP, BC (Bone char) oder BC^{plus} (Bone char+) behandelten Boden und der unbehandelten Kontrolle unter unterschiedlichen Redoxbedingungen.

II) Arbeitspaket WP 2:

Freisetzungsdynamiken von Phosphor aus smarten Düngern unter dynamischen Redoxbedingungen in landwirtschaftlich genutzten Böden

II.1 Arbeitsplan

Die Ziele des Projektantrages werden durch zwei Arbeitsaufgaben (Tasks) erreicht. In der Arbeitsaufgabe 2 (Task 2) wurden Proben aus zwei landwirtschaftlich genutzten Böden entnommen (in Zusammenarbeit mit den Projektpartnern aus WP 4.2). Die Böden stammen aus der Nähe von Dummerstorf und Prohn (Mecklenburg-Vorpommern). Beide wurden mit sogenanntem „smartem Dünger“ behandelt und in Lysimeterexperimenten genutzt. Jeder der beiden Böden wurde einmal mit und einmal ohne Behandlung mit „smartem Dünger“ für die geplanten Simulationsversuche variierender Redoxbedingungen mittels biogeochemischer Mikrokosmen verwendet.

II.2 Arbeitsaufgabe 1

II.2.1 Ziel

Das Ziel dieser Aufgabe (Task) ist es, die redox-induzierte Freisetzungsdynamik von Phosphor (P) aus zwei landwirtschaftlich genutzten Böden aufzuklären und zu quantifizieren, die mit „smartem Dünger“ behandelt wurden. Als Vergleich (Kontrolle) werden beide Böden ohne Behandlung mit „smartem Dünger“ genutzt.

II.2.2 Standort und Methoden

II.2.2.1 Untersuchungsstandort (Aufgabe 1)

Die Versuchsfläche bei Prohn (N 54.363900, O 13.031570) befindet sich auf 7 m über NN ca. 4 km nordwestlich von Stralsund (Mecklenburg-Vorpommern). Das Klima ist warm-gemäßigt (Jahresmitteltemperatur: 9,5°C) und außer im September ganzjährig humid (Jahresniederschlag: 726 mm). Das Gelände ist sehr schwach bis schwach geneigt (1–3°) und nach Südost exponiert. Bei dem beprobteten Boden handelt es sich um einen landwirtschaftlich genutzten Podsol, dessen Unterboden durch Tiefpflügen in den Pflughorizont eingemischt ist. Der Boden ist aus Grundmoränenmaterial (Geschiebelehm, Geschiebemergel) entstanden.

Die Versuchsfläche bei Dummerstorf liegt ca. 8 km südöstlich von Rostock (Mecklenburg-Vorpommern).

Das Klima ist warm-gemäßigt (Jahresmitteltemperatur: 9,5°C; Jahresniederschläge: 730 mm). Es wurde eine Catena aus drei Bodenprofilen an einem sehr schwach geneigten Hang beprobt (Oberhang: N 54.005280, E 12.252500, 42 m über NN; Mittelhang: N 54.004112, E 12.252461, 41 m über NN; Unterhang: N 54.003261, E 12.252568, 39 m über NN). Es handelt sich um Übergangsformen zwischen Pseudogleyen und Braunerden,

die sich aus Geschiebedecksand oder periglaziärem Lehm über Geschiebelehm entwickelt haben. Die Fläche wird landwirtschaftlich genutzt. Die Böden wurden im Rahmen von Shaheen et al. (2021) und Baumann et al. (2020) untersucht und bereits publiziert. Für das durchzuführende Redoxexperiment wurden die Oberböden des Ober- und Mittelhangstandorts gemischt und homogenisiert.

II.2.2.2 Eigenschaften der Böden und des „smarten Düngers“

Das Team von Prof. Leinweber (WP 2.2) hat einen „smarten Dünger“ hergestellt, indem die Knochenkohle^{plus} (WP 2.2) mit handelsüblicher Bäckerhefe vermischt und in Gelatinekapseln eingeschlossen wurde. Die Gesamtgehalte von Nährstoffen und Spurenelementen des „smarten Düngers“ (Tabelle 4) wurden im umgekehrten Königswasser-Extrakt gemessen. Das Material ist insbesondere reich an P, S und Ca, während Spurenelemente und potentielle Schadstoffe (z.B. Cd, Cr, Cu, V) nur in geringen Gehalten vorliegen.

Tab. 4: Zusammensetzung des „smarten Düngers“ nach Extraktion mit umgekehrtem Königswasser (Werte in mg/kg). Dargestellt sind Mittelwerte mit Standardabweichung (nach Doppelbestimmung).

Elemente	Knochenkohle ^{plus} mit Hefe	Gelatine-Kapsel	Smarter Dünger
Al	<NWG ^a	<NWG	<NWG
Ca	16916 ± 80	410 ± 37	17326
Cd	0.226 ± 0.029	0.181 ± 0.024	0.407
Co	<NWG	<NWG	<NWG
Cr	4.96 ± 0.53	2.26 ± 0.26	7.22
Cu	1.03 ± 1.58	1.72 ± 0.24	2.75
Fe	156 ± 102	62.1 ± 4.3	218.1
K	3073 ± 5	45.8 ± 6.5	3119
Mg	3212 ± 9	50.6 ± 3.1	3263
Mn	6.06 ± 0.63	0.812 ± 0.005	6.87
Ni	1.30 ± 0.03	1.04 ± 0.10	2.34
P	119799 ± 1276	182 ± 22	119981
Pb	<NWG	<NWG	<NWG
S	220973 ± 7938	3110 ± 93	224083
V	2.35 ± 0.25	2.70 ± 0.10	5.05
Zn	58.7 ± 1.2	21.1 ± 5.9	79.8

^a NWG = Nachweisgrenze.

Das Team von Prof. Leinweber hat die inkubierten unbehandelten und die mit „smartem Dünger“ behandelten Bodenproben getrocknet, homogenisiert und gesiebt (<2 mm) und zum Projektpartner nach Wuppertal versandt. Die analytische Bodencharakterisierung erfolgte im Labor der BUW.

Die beiden getesteten unbehandelten Böden gehören derselben Bodenartengruppe an (lehmiger Sand) (Tabelle 5). Sie unterscheiden sich um eine ca. pH-Stufe. Die Behandlung mit „smartem Dünger“ senkte den pH nur im Boden aus Prohn (um 0,3 pH-Stufen) und erhöhte die elektrische Leitfähigkeit in beiden Böden deutlich (vermutlich durch das enthaltene Sulfat). Sowohl die unbehandelten als auch die behandelten Proben waren carbonatfrei. Ihr Gesamtkohlenstoffgehalt ist ähnlich (1,5–1,6) und wurde durch Zugabe des „smarten Düngers“ nicht deutlich verändert. Während die Böden vergleichbare Gehalte an oxalatlöslichem Fe haben, unterscheiden sie sich stark im dithionitlöslichen Fe. Der Boden aus Prohn enthält deutlich weniger pedogene Fe-Oxide, was auf die Auflösung und Verlagerung von Fe-Oxiden im Zuge der Podsolierung zurückgeführt wird. Auch die Pufferwirkung von Fe-Oxiden bei pH-Werten <3.0 kann dafür eine Ursache gewesen sein, bevor der Boden landwirtschaftlich genutzt wurde. Der heutige pH von 6.6 ist vermutlich durch landwirtschaftliche Aufkalkung erreicht worden.

Durch die unterschiedlichen Fe-Gehalte ergeben sich für den behandelten und unbehandelten Boden aus Prohn deutlich erhöhte $\text{Fe}_{\text{ox}}:\text{Fe}_{\text{d}}$ Verhältnisse. Während die Gehalte amorpher Fe-Oxide (Fe_{ox}) zwischen den vier Bodenproben ähnlich sind, unterscheiden sich die Gesamtmengen pedogener Oxide (Fe_{d}) deutlich.

Daher ergeben sich für die Bodenproben aus Prohn rechnerisch deutlich geringere Mengen an kristallinen pedogenen Fe-Oxiden (Differenz Fe_d minus Fe_{ox}), was auf die Auflösung dieser kristallinen Oxide im Zuge der Podsolierung und Pufferung zurückgeführt werden kann. Der wesentliche versuchsrelevante Unterschied zwischen den Böden aus Prohn und Dummerstorf liegt folglich in ihren unterschiedlichen Gehalten an pedogenen Fe-Oxiden, die in Böden zentral für die P-Sorption sind und die sich bei variablen Redoxbedingungen auf das Redoxpotenzial (und den pH) auswirken.

Tab. 5: Eigenschaften der vier im Mikrokosmenexperiment verwendeten Bodenproben.

Eigenschaften	Prohn	Prohn + smarter Dünger	Dummerstorf	Dummerstorf + smarter Dünger
Textur	SI	SI	SI	SI
pH (-)	6.6 ± 0.3	6.3 ± 0.0	7.3 ± 0.0	7.3 ± 0.0
EC ^a ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	206 ± 18	409 ± 2	141 ± 6	357 ± 1
CaCO_3 (g/kg) ^b	0	0	0	0
TC ^c (%)	1.6 ± 0.0	1.6 ± 0.1	1.5 ± 0.0	1.5 ± 0.0
Fe_{ox} (mg/kg)	1455 ± 67	1304 ± 105	1498 ± 11	1295 ± 10
Fe_d (mg/kg)	1464 ± 49	1461 ± 56	2347 ± 237	2326 ± 301
$\text{Fe}_{ox} : \text{Fe}_d$	0.99	0.89	0.64	0.56
PSC (mmol/kg) ^d	47.2	42.9	40.3	36.3

^a EC = elektrische Leitfähigkeit.

^b Nach Schnelltest mit 10% HCl.

^c Gesamtkohlenstoff.

^d Phosphor-Sorptionskapazität (Fe-Al-basiert).

Tabelle 6 zeigt, dass die unbehandelten Proben aus Dummerstorf gegenüber denen aus Prohn einen deutlich höheren Pseudo-Gesamtgehalt an Al (+108%), Ca (+190%), Co (+24.900%), Cr (+142%), Cu (+163%), Fe (+111%), K (+128%), Mg (+130%), Mn (+455%), Ni (+185%), V (+1.222%) und Zn (+271%) aufweisen. Die Gesamt-Gehalte an Pb (+21.5%), S (+15%) und P (+8%) unterscheiden sich hingegen weniger stark.

Die Zugabe des „smarten Düngers“ und anschließende Inkubation führte beim Boden aus Prohn zu einer starken Erhöhung der Gehalte an S (+454%), P (+98%) und Ca (+62%), zu einer geringeren Erhöhung des Cr-Gehalts (+27%) und zu einer schwachen Erhöhung der übrigen Elemente (+4–13.6%). Auch für Co ergab sich rechnerisch eine starke Zunahme (+6.867%) nach der Düngung, allerdings basierend auf nur einem Messwert für die unbehandelte Probe. Wie die Elementgehalte des „smarten Düngers“ (Tabelle 1) zeigen, liegen diese Veränderungen nicht an einer direkten Zuführung von Schwermetallen mit dem Dünger, sondern vermutlich an durch den Dünger im Boden ausgelösten Prozessen. Lediglich der Zn-Gehalt (-21%) sank nach Zugabe des „smarten Düngers“ und anschließende Inkubation. Die V- und Cd-Gehalte lagen in der behandelten und unbehandelten Probe aus Prohn unterhalb der Nachweisgrenze.

Beim Boden aus Dummerstorf hatten der „smarte Dünger“ und anschließende Inkubation eher einen gegenteiligen Effekt. Zwar erhöhten die Zugabe und Inkubation auch deutlich den S-Gehalt (+269%). Der Ca (+0.5%) und P-Gehalt (+2%) stiegen jedoch nur sehr geringfügig. Stattdessen ergab sich ein deutlicher Anstieg des Pb-Gehalts (+40%). Die Gehalte der übrigen Elemente sanken nach Zugabe des „smarten Düngers“ und anschließender Inkubation hingegen. Die Abnahme war geringfügig für Al, Cr, Cu, Fe und Ni (<10%). Stärker sanken die Gehalte an Co und V (beide -18%) sowie Zn (-26%). Am stärksten verringerten sich jedoch die Gehalte an Mn (-49%), Mg (-42%) und K (-39%).

Tab 6: Pseudo-Gesamtelementgehalte der vier im Mikrokosmenexperiment verwendeten Bodenproben (in mg/kg) nach Extraktion mit umgekehrtem Königswasser in der Mikrowelle. Dargestellt sind Mittelwerte mit Standardabweichung (nach Doppelbestimmung).

Elemente	Prohn + smarter Dünger	Dummerstorf + smarter Dünger	
Al	5153 ± 348	5556 ± 34	10718 ± 944
Ca	899 ± 28.2	1464 ± 199	2611 ± 303
Cd	<NWG ^a	<NWG	<NWG
Co	0.015	1.03 ± 0.29	3.74 ± 1.34
Cr	4.79 ± 0.85	6.10 ± 2.40	11.6 ± 1.37
Cu	3.03 ± 0.16	3.37 ± 0.25	7.96 ± 0.49
Fe	3481 ± 9	3634 ± 203	7343 ± 774
K	398 ± 18	452 ± 23	909 ± 48
Mg	686 ± 10	773 ± 39	1577 ± 51
Mn	62.0 ± 0.6	66.1 ± 1.0	344 ± 227
Ni	1.62 ± 0.24	1.81 ± 0.28	4.61 ± 0.56
P	380 ± 2	754 ± 251	409 ± 46
Pb	4.18 ± 0.57	4.70 ± 1.04	5.08 ± 1.18
S	95.1 ± 1.7	527 ± 209	109 ± 3
V	<NWG	<NWG	8.17 ± 2.39
Zn	14.7 ± 2.3	11.6 ± 1.7	54.5 ± 24.2

^a NWG = Nachweisgrenze

II.2.3 Redoxexperiment mittels eines biogeochemisches Mikrokosmensystems (MC)

II.2.3.1 Vorversuch (Aufgabe 2)

Wie geplant, wurde ein automatisiertes biogeochemisches Mikrokosmensystem (MC) eingesetzt, um die Überflutung der Böden im Labor durch die Kontrolle der Redoxbedingungen zu simulieren. Diese spezielle Ausrüstung ermöglichte es uns, das E_H auf vordefinierte Bedingungen einzustellen, was die Simulation verschiedener oxischer/anoxischer Zyklen ermöglicht, die in natürlichen wasserbeeinflussten Böden auftreten können.

Jedes Glasgefäß wurde mit 150 g der entsprechenden Bodenprobe (Prohn unbehandelt, Dummerstorf unbehandelt) und 1200 mL Leitungswasser gefüllt, um eine Bodensuspension zu erzeugen. Pulverisiertes Weizenstroh (10,714 g) und Glukose (7,143 g) wurden den MC zugesetzt, um als Kohlenstoffquellen für Mikroorganismen zu dienen. Die Suspension in jedem MC wurde kontinuierlich gerührt und dadurch homogenisiert. Jedes System ist mit einem Rührer, einer Redox-Elektrode, einer pH-Elektrode und einer Temperatur-Elektrode ausgestattet. Diese Sensoren ermöglichen die kontinuierliche Messung von E_H , pH und Temperatur im Zehnminutentakt. Das System verfügt zudem über ein automatisches Gasregulierungssystem mit Ventilen, das eine Steuerung der E_H -Werte durch Zugabe von Stickstoff zur E_H -Senkung oder von Sauerstoff/synthetischer Luft zur E_H -Erhöhung ermöglicht. Der Vortest dauerte ca. 240 h.

II.2.3.2 Hauptexperiment (Aufgabe 3)

Für das Redox-Experiment wurden zwölf Mikrokosmen (MCs) verwendet, jeweils vier unabhängige Wiederholungen des unbehandelten und mit „smartem Dünger“ behandelten Bodens aus Prohn und jeweils zwei Wiederholungen für den unbehandelten und den behandelten Boden aus Dummerstorf. Jeder MC war mit einem Glasgefäß ausgestattet, das mit 210 g aufbereiteter Bodenprobe und 1,68 l Leitungswasser (Verhältnis Boden:Wasser = 1:8) gefüllt und mit einem luftdichten Deckel verschlossen war. Außerdem wurden 10 g Glukose und 15 g gemahlenes Weizenstroh in die MCs gefüllt, um organischen Kohlenstoff als Nahrungsquelle für Mikroorganismen bereitzustellen. Jeder MC war mit einem Rührer und drei Elektroden ausgestattet: einer Platin-Eh-Elektrode mit einer 3 M Silber-Silberchlorid(Ag/AgCl)-Referenzelektrode (EMC 33), einer pH-Elektrode (EGA 153) und einer Temperaturelektrode (Pt 100) (alle hergestellt von Meinsberger Elektroden, Ziegra-Knobeldorf, Deutschland).

Nach Beginn der Inkubation wurden die Bodenproben zwei Stunden lang bis zur ersten Probenahme jedes MC reagieren gelassen. Danach wurden die MC mit Stickstoff gespült, um reduzierende Bedingungen zu erzeugen (Zielwert: -200 mV). Dann wurde der Eh-Wert durch Spülen mit synthetischer Luft oder, bei höherem Eh-Wert, mit reinem Sauerstoff in Schritten von 100 mV bis zu oxischen Bedingungen (Ziel: +500 mV) erhöht. Die Suspensionen in den MCs wurden durchgängig automatisch gerührt, und ein Datenlogger zeichnete alle zehn Minuten die Eh- und pH-Werte sowie die Temperatur der Suspension in jedem MC auf. Das Redox-Experiment dauerte 624 Stunden. Die Loggerdaten des Eh (gemessen mit der Ag-AgCl-Elektrode) wurden anhand der während des Experiments aufgezeichneten Temperaturdaten auf die SHE umgerechnet (Wolkersdorfer, 2008).

Die erste Probe (70 mL) wurde zwei Stunden nach Beginn der Inkubation entnommen. Die weiteren Probenahmen (70 mL) erfolgten, nachdem sich jedes angestrebte Redox-Fenster für mindestens 48 Stunden etabliert hatte (-200, -100, 0, +100, +200, +300, +400, +500 mV). Die Suspensionsproben wurden 15 Minuten lang bei 5.000 U/Min. zentrifugiert. Der Überstand wurde in einer anaeroben Arbeitsstation (Whitley A35 Anaerobic Work Station, Don Whitley Scientific, Shipley, UK) mit 0,45- μ m-Membranfiltern (Whatman Inc., Maidstone, UK) filtriert.

Analysen von P und kontrollierenden Faktoren (Fe^{2+} , Mn, Ca, Sulfat, DOC, DIC, TN) in der Flüssigphase (Aufgabe 4)

Die flüssigen Filtrate wurden in Teilproben aufgeteilt, um die Konzentrationen von gelöstem P, Fe^{2+} , Mn, Ca, Sulfat, DOC, DIC und TN mit der optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES; Ultima 2, Horiba Jobin Yvon, Unterhaching, Deutschland) zu messen. Darüber hinaus wurde die Konzentration von reduziertem Eisen (Fe^{2+}) bei 510 nm (Harvey et al., 1955) mit einem Spektralphotometer (DR 6000, Hach Lange, Düsseldorf, Deutschland) gemessen. Die Konzentrationen von gelöstem Sulfat (SO_4^{2-}), Chlorid (Cl^-) und Nitrat (NO_3^-) wurden mit einem Ionenchromatographen (IC; Eco IC, Metrohm, Filderstadt, Deutschland) bestimmt. Der gelöste organische Kohlenstoff (DOC), der gelöste anorganische Kohlenstoff (DIC), der gelöste Gesamtkohlenstoff (TC) und der gelöste Gesamtstickstoff (TN) wurden mit einem C/N-Analysator (multi N/C 2100 S, Analytik Jena, Jena, Deutschland) gemessen. Die spezifische UV-Extinktion (SUVA) wurde spektrophotometrisch erfasst und anhand des DOC berechnet (Weishaar et al., 2003).

Geochemische Fraktionen und P-Verfügbarkeit in Bodenfeststoffen, die unter reduzierenden oder oxidierenden Bedingungen entnommen wurden (Aufgabe 5)

Die Phosphorfraktionen in der Festphase wurden im Rahmen von Work Package 1.5 mittels sequentieller Fraktionierung nach Hedley et al. (1982) und Modifikationen nach Baumann et al. (2020) im Labor der BUW untersucht. Die Wiederfindung der Daten nach Addition der Fraktionen und Vergleich mit dem Gesamtgehalt war jedoch unzureichend (>130%). Aus diesem Grund wurde von Aufgabe 5 in Work Package 2 Abstand genommen. Während des Mikrokosmenexperiments war aufgefallen, dass beide mit „smartem Dünger“ behandelten Böden eine Tendenz zur Mobilisierung von Spurenelementen und Schwermetallen zeigten. Daher wurden anstelle der geochemischen P-Fraktionen die Konzentrationen an Al, Co, Cr, Ni, V und Zn sowie weiterer Nährstoffe (Ca, Mg, K) in den während des Mikrokosmenexperiments entnommenen Suspensionsproben per ICP-OES bestimmt.

II.3 Ergebnisse

II.3.1 Veränderungen von Eh und pH

In den ersten 50 Stunden des Versuchs nahm das Eh in allen MCs schnell ab (Abb. 5). Es wurden minimale Eh-Werte von -269 mV (Prohn), -231 mV (Prohn + „smarter Dünger“), -493 mV (Dummerstorf) und -469 mV (Dummerstorf + „smarter Dünger“) erreicht. Das Sinken des Redoxpotenzials in dieser Experimentalphase kann auf den Sauerstoffverbrauch während des mikrobiellen Abbaus der zugesetzten C-Quellen (Glukose, Weizenstroh) zurückgeführt werden. Parallel dazu sank auch der pH-Wert von 7,3–7,5 auf 4,9 (Prohn; Prohn + „smarter Dünger“), von 6,8 auf 5,5 (Dummerstorf) und von 7,0 auf 5,1 (Dummerstorf + „smarter Dünger“).

Das ist wahrscheinlich auf die Bildung von CO_2 und organischen Säuren während des mikrobiellen Abbaus der C-Quellen zurückzuführen. Nach 48 Stunden Inkubation wurde das erste Redox-Fenster erreicht (-200 mV).

Mit dem kontrollierten sukzessiven Anstieg des Eh sank der pH verlangsamt weiter und pegelte sich nach 97,7 h Inkubationszeit (Erreichen des zweiten Redox-Fensters, -100 mV) auf den niedrigsten Werten ein. Bei den Proben aus Prohn lagen diese niedrigsten pH-Werte bei 4,2 (Prohn) und 4,4 (Prohn + „smarter Dünger“) und wurden im Lauf des Experiments nicht mehr deutlich überschritten. Das kann auf die Pedogenese des Bodens aus Prohn zurückgeführt werden, der vermutlich durch die Auswaschung von Basen, puffernden Silikaten und Sesquioxiden im Zuge der Podsolierung einen großen Teil seiner Pufferkapazität verloren hat. Beide Proben aus Dummerstorf verzeichneten 4,9 als geringsten pH-Wert. Auf diesem Niveau stabilisierte sich der pH-Wert bis zur Beprobung des sechsten Redox-Fensters (+300 mV) nach 407,8 h Inkubationszeit, um danach mit dem Redoxpotenzial anzusteigen. Dabei erhöhte sich der pH bis zum Erreichen des siebten Redox-Fensters (+400 mV) nach 503,5 h Inkubationszeit zuerst auf 6,4 und stieg dann stufenweise auf sein Maximum von 8,2 an, das er am Ende des Experiments erreichte. Bei der mit „smartem Dünger“ behandelten Probe aus Dummerstorf erhöhte sich der pH-Wert nach Erreichen des sechsten Redox-Fensters (+300 mV) auf 5,8 und stieg danach bis zum Ende des Experiments langsam und kontinuierlich auf einen Maximalwert von 6,9 an. Möglicherweise verhinderte das mit dem „smartem Dünger“ zugeführte Sulfat in der Probe einen stärkeren pH-Anstieg. Dennoch zeigt sich bei beiden Proben aus Dummerstorf in dieser letzten Experimentalphase eine verstärkte Freisetzung von gelöstem anorganischen Kohlenstoff (DIC; Abb. 5). Das kann darauf hindeuten, dass Carbonate als Puffersubstanzen gelöst wurden. Möglicherweise handelte es sich dabei um stabilere Fe-Carbonate, da der Carbonattest mit 10% HCl keine sicht- oder hörbare Reaktion bewirkt hatte.

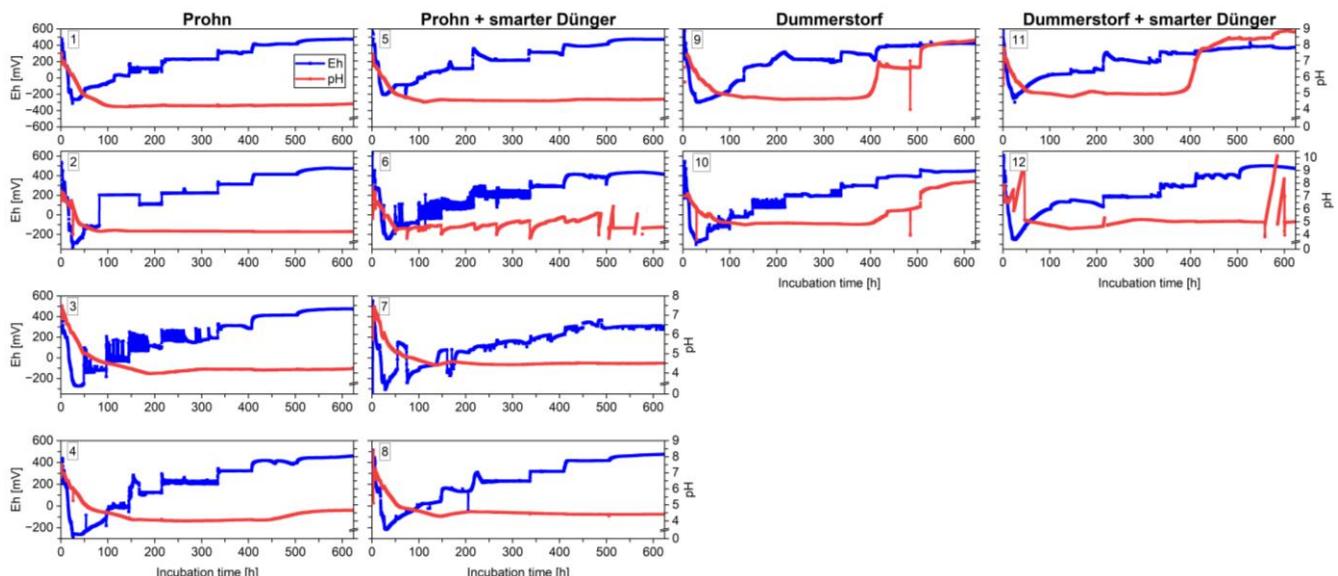


Abbildung 5: Für die einzelnen Mikrokosmen aufgezeichnete Entwicklung des standardisierten Redoxpotentials (Eh) und des pH in der Bodenlösung der unbehandelten und mit „smartem Dünger“ behandelten Böden aus Prohn und Dummerstorf unter verschiedenen Redoxbedingungen.

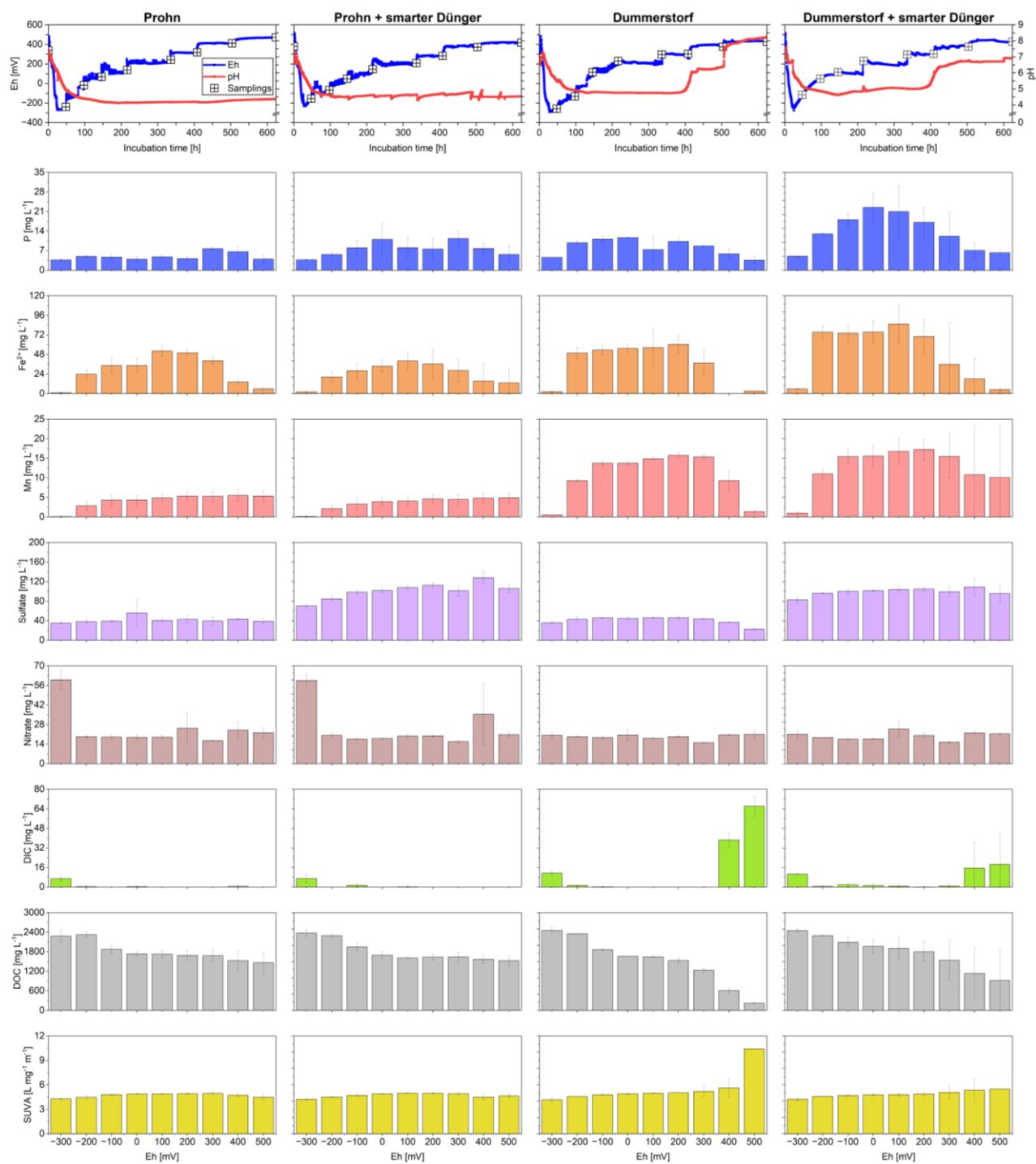


Abbildung 6: Zeitliche Entwicklung des durchschnittlichen Eh und pH und der Konzentrationen von gelöstem P, Fe^{2+} , Mn, Sulfat, Nitrat, DIC, DOC und SUVA in der Bodenlösung der unbehandelten und mit „smartem Dünger“ behandelten Böden aus Prohn und Dummerstorf unter variablen Redoxbedingungen (Mittelwerte aus 4 Replikaten [Prohn] oder 2 Replikaten [Dummerstorf]).

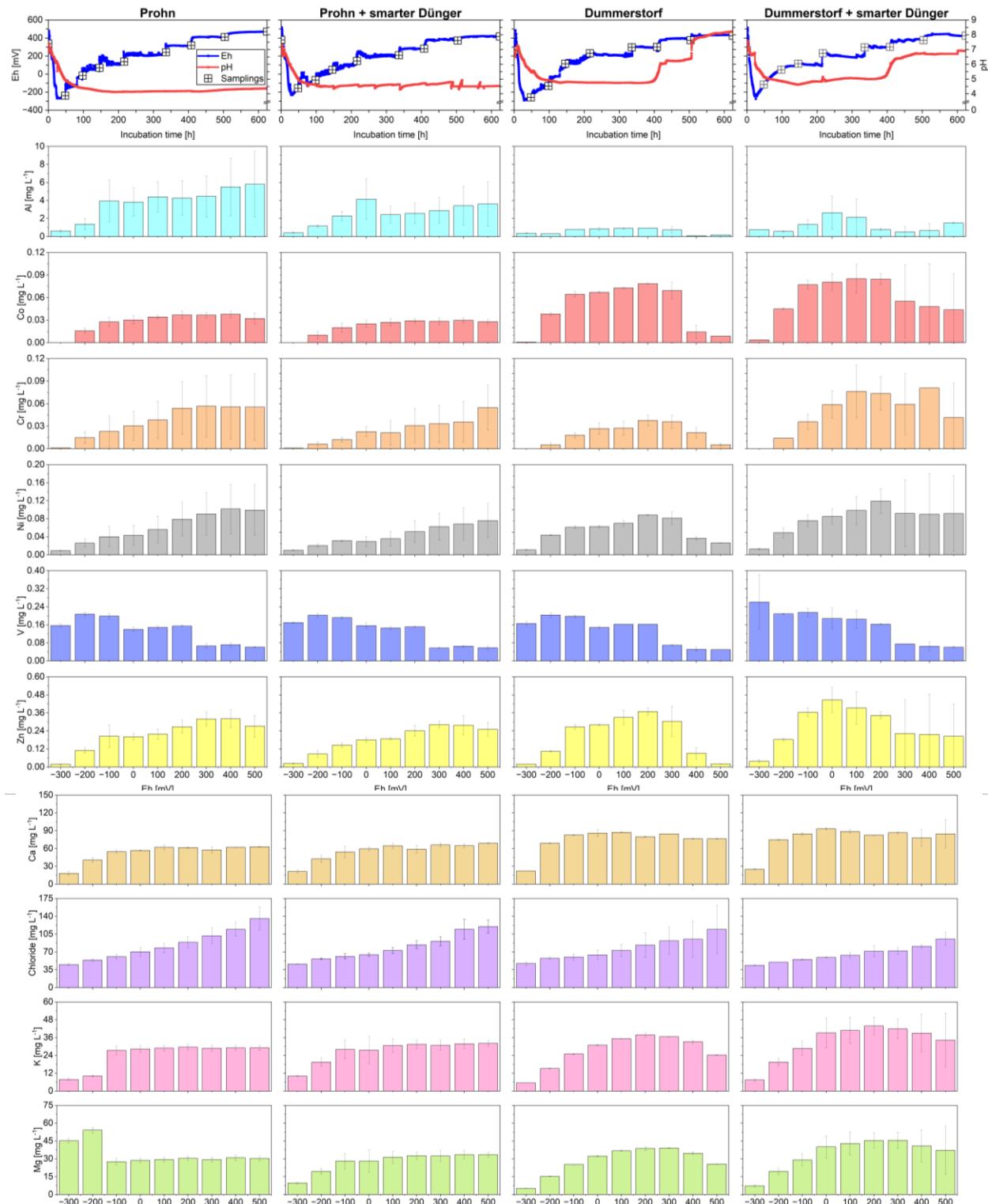


Abbildung 7: Zeitliche Entwicklung des durchschnittlichen Eh und pH und der Konzentrationen von gelöstem Al, Co, Cr, Ni, V, Zn, sowie Ca, Chlorid, K und Mg in der Bodenlösung der unbehandelten und mit „smartem Dünger“ behandelten Böden aus Prohn und Dummerstorf unter variablen Redoxbedingungen (Mittelwerte aus 4 Replikaten [Prohn] oder 2 Replikaten [Dummerstorf]).

II.3.2 P-Mobilisierung aus mit „smartem Dünger“ behandelten Böden unter dynamischen Redoxbedingungen

Die durchschnittliche P-Mobilisierung im gesamten Experiment sank in der Reihenfolge Dummerstorf + „smarter Dünger“ (Mittelwert: 13,61 mg P/L), Dummerstorf (8,14 mg P/L), Prohn + „smarter Dünger“ (7,77 mg P/L), Prohn (4,97 mg P/L). Der „smarte Dünger“ förderte also in beiden Böden die P-Freisetzung deutlich (Prohn: +56%; Dummerstorf: +67%). Auch die Freisetzung von K und Mg konnte erhöht werden (Abb. 6).

Beim Boden aus Prohn konnte die P-Freisetzung durch Zugabe des „smartem Düngers“ um 14–177% gesteigert werden, mit einem Schwerpunkt im Redoxbereich zwischen -100 und +200 mV (Mittelwert: $+100 \pm 45\%$). Auch unter oxidierenden Bedingungen ($Eh > +300$ mV) war die Erhöhung der P-Mobilisierung gegenüber dem unbehandelten Kontrollboden noch deutlich (Mittelwert: $+35 \pm 13\%$). Die geringste Steigerung ergab sich bei -200 mV (+14%).

Für den unbehandelten Boden aus Prohn ergab sich kaum Variabilität in der P-Mobilisierung während des Experiments (Standardabweichung: 1,3 mg P/L). Das deutet darauf hin, dass der freigesetzte P vermutlich vornehmlich nicht mit Fe und Al assoziiert gewesen ist, da beide Elemente vergleichsweise stark freigesetzt wurden (Abb. 6, 7). Möglicherweise lag P im Boden vor allem in organischer Form vor. Organischer P könnte während des Experimentalverlaufes nur allmählich mineralisiert werden. Die höchste P-Freisetzung zeigte sich bei +300 mV ($7,72 \pm 1,8$ mg P/L) und +400 mV ($6,63 \pm 2,0$ mg P/L). Das könnte im Zusammenhang mit verstärkter Mineralisierung von organischen Substanzen unter höherer Sauerstoffkonzentration stehen, worauf auch die hohen DOC-Konzentrationen hindeuten (Abb. 6).

Der mit „smartem Dünger“ behandelte und inkubierte Boden aus Prohn zeigte eine stärkere P-Mobilisierung zwischen -100 und +200 mV (Mittelwert: $8,71 \pm 0,3$ mg P/L). Das wird auf die reduktive Auflösung von Fe-Mn-Oxiden und die Freisetzung von daran gebundenem P zurückgeführt. Die höchsten P-Konzentrationen wurden bei 0 mV ($11,04 \pm 5,6$ mg P/L) und bei +300 mV ($11,38 \pm 2,4$ mg P/L) erzielt. Bei 0 mV stiegen auch die Al-Konzentrationen in der Lösung stark an (Abb. 7). Das könnte darauf hindeuten, dass Al nun zur Pufferung des niedrigen pH aktiviert und mobilisiert worden ist. Dabei könnten zuvor an Al-Oxide sorbierte P-Ionen mit freigesetzt worden sein. Bei +300 mV könnte die verstärkte Mineralisierung organischer Substanzen zur stärkeren P-Mobilisierung geführt haben, worauf auch die erhöhten TN-Konzentrationen hindeuten könnten.

Beim Boden aus Dummerstorf stieg die P-Freisetzung durch Zugabe des „smartem Düngers“ während des Redoxexperiments um 21–184%, ebenfalls mit einem Schwerpunkt im Redoxbereich zwischen -100 und +200 mV (Mittelwert: $+101 \pm 49\%$). Unter oxidierenden Bedingungen ($Eh > +300$ mV) war die P-Mobilisierung gegenüber dem unbehandelten Kontrollboden geringer, aber immer noch deutlich erhöht (Mittelwert: $+45 \pm 22\%$). Die geringste Steigerung ergab sich bei +400 mV (+21%), während die P-Freisetzung bei +500 mV wieder um +73% über der des Kontrollbodens lag.

Beim unbehandelten Boden aus Dummerstorf wurden erhöhte P-Konzentrationen zwischen -200 und +300 mV erfasst (Mittelwert: 9,86 mg P/L). Die höchsten Werte traten bei 0 mV ($11,7 \pm 0,1$ mg P/L) und bei +200 mV auf ($10,35 \pm 1,2$ mg P/L). Bei 0 mV war wahrscheinlich die Reduktion und Auflösung von Fe-Oxiden mit zeitgleicher Freisetzung des daran sorbierten P die Ursache für die relativ hohe P-Mobilisation. Darauf deuten auch die hohen Fe^{2+} -Konzentrationen hin (Abb. 4). Bei +200 mV wurde neben der gestiegenen P-Konzentration auch eine erhöhte Nitrat-Konzentration festgestellt (Abb. 7). Nitrat könnte P (als Phosphat-Anion) von Bindungsplätzen verdrängt haben. Nach +200 mV sanken die P-Konzentrationen sukzessive auf ihr Minimum ($3,63 \pm 1,3$ mg P/L), welches bei +500 mV verzeichnet wurde. Dies kann auf den parallel dazu gestiegenen pH zurückgeführt werden, welcher wahrscheinlich die P-Bindung an Fe- und Al-Oxide förderte.

Die mit „smartem Dünger“ behandelte Probe aus Dummerstorf zeigte die stärkste P-Freisetzung während des Experiments. Dies erklärt sich vermutlich aus der großen Menge pedogener Fe-Oxide (Fe_d ; Tab. 2), welche zum Rückhalt größerer P-Mengen im Boden beigetragen haben können, und der Zugabe

des P-haltigen „smarten Düngers“. Allerdings war der Gesamt-P-Gehalt der Probe nicht deutlich erhöht, zeigte jedoch eine hohe Standardabweichung (Tab. 3). Zudem förderte das im „smartem Dünger“ enthaltene Sulfat vermutlich den niedrigeren pH und damit stärkere P-Mobilisierung im Vergleich zur unbehandelten Probe aus Dummerstorf.

Die erhöhte P-Freisetzung aus dieser Probe fand in einem breiten Redoxbereich zwischen -200 und +300 mV statt. Die Maximalwerte wurden zwischen 0 und +200 mV erreicht. Das kann vermutlich durch die Reduktion und Auflösung von Fe-Mn-Oxiden erklärt werden, wobei vormals mit ihnen assoziierter P freigesetzt wurde. Dafür sprechen auch die zeitgleich erhöhten Konzentrationen an Fe²⁺ und Mn. Anders als bei den Proben aus Prohn sinken bei den Proben aus Dummerstorf die DOC-Konzentrationen gegen Ende des Experimentes (Abb. 6), womöglich im Zusammenhang mit dem steigenden pH. Die P-Freisetzung im Zuge der Mineralisierung organischer Substanzen könnte dann also weniger relevant gewesen sein.

II.4 Schlussfolgerungen

Die Behandlung mit „smartem Dünger“ und anschließende Inkubation regte bei beiden getesteten Böden während der im Mikrokosmenexperiment simulierten variablen Redoxbedingungen die P-Freisetzung an. Dabei wurde über das gesamte Experiment eine durchschnittliche Steigerung der P-Mobilisierung zwischen 56 und 67% gegenüber den unbehandelten Kontrollböden erreicht. Beim Boden aus Prohn konnte die P-Freisetzung durch Zugabe des „smartem Düngers“ um 14–177% gesteigert werden, beim Boden aus Dummerstorf um 21–184%. Die Höchstwerte an aus den behandelten Böden freigesetztem P ergaben sich um 0 mV (reduzierende Bedingungen), vermutlich im Zusammenhang mit der Reduktion und Auflösung von Fe-Mn-Mischoxiden und der Mobilisierung von daran sorbiertem P. Das war am ausgeprägtesten im Boden aus Dummerstorf, der sich durch hohe Gehalte an pedogenen Fe-Oxiden auszeichnete. In diesem Boden war die P-Freisetzung über einen breiten Redoxbereich (-200 bis +300 mV) erhöht. Im stärker Fe-verarmten Boden aus Prohn zeigte sich nach Behandlung mit „smartem Dünger“ hingegen eine deutlich geringere und kurzfristig erhöhte P-Mobilisierung (bei 0 und +300 mV).

Neben den genannten positiven Effekten des „smartem Düngers“ auf die P-Mobilisierung muss jedoch auch angemerkt werden, dass eine Behandlung mit dem Material die Schadstofffreisetzung in beiden Böden beeinflusste. Im behandelten Boden aus Prohn wurden während des gesamten Experiments im Durchschnitt -22% Co, -37% Cr, -29% Ni, -3% V und -15% Zn festgestellt. Es ergab sich also eine Tendenz zur Immobilisierung von Schwermetallen. Im behandelten Boden aus Dummerstorf ergab sich im Mikrokosmenexperiment hingegen im Durchschnitt eine erhöhte Mobilisierung von Schadstoffen (+87% Co, +212% Cr, +69% Ni, +13% V, +149% Zn). Der ökologische Effekt der Behandlung von Böden mit „smartem Dünger“ sollte daher gezielt geprüft werden.

Zukünftig wäre es lohnenswert, den Effekt der Hefe im „smartem Dünger“ genauer zu erforschen, bspw. durch einen Vergleich der Effekte von Bone char^{plus} und „smartem Dünger“ auf die P- und Schadstoffmobilisierung aus demselben Boden unter variablen Redoxbedingungen. Dabei sollte auch die mikrobielle Gemeinschaft der Böden quantitativ untersucht werden. Im aktuellen Experiment konnte kein dezidierter Effekt der Hefe erkannt werden.

Zeit- und Arbeitsplan

Die Arbeiten wurden planmäßig abgeschlossen und die Ziele von WP 2.1–2.5 wurden erreicht (Abb. 8).

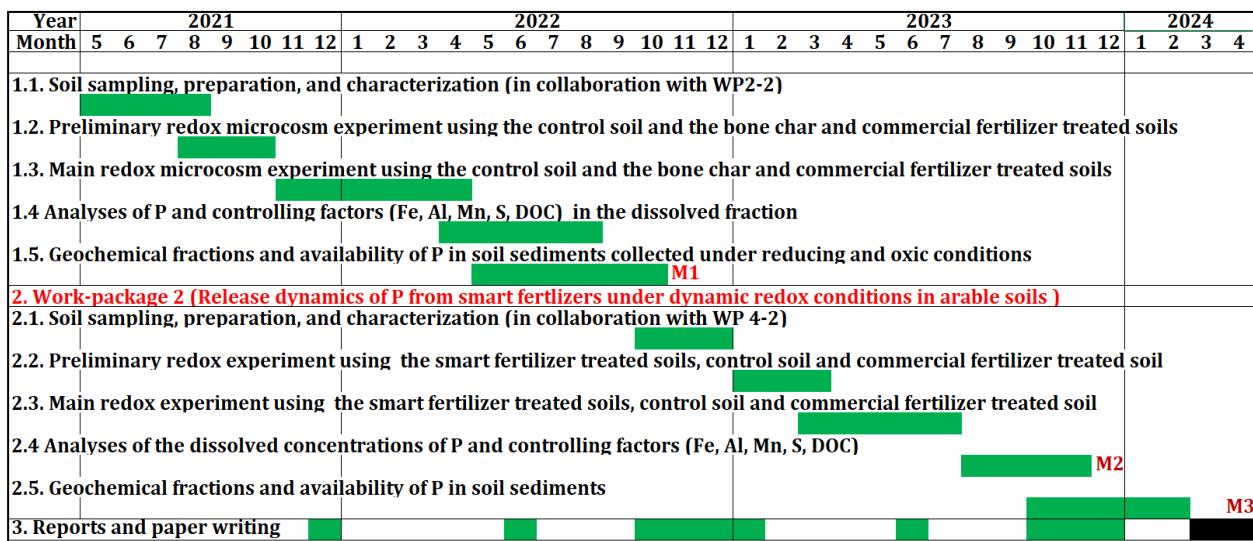


Abbildung 8: Zeitplan und Etappenziele.

Literaturliste

- Baumann, K., Nastah, S., Shaheen, S.M., Rinklebe, J., Leinweber, P., 2020a. Phosphorus cycling and spring barley crop response to varying redox potential. *Vadose Zone J.* 19. <https://doi.org/10.1002/vzj2.20088>
- Baumann, K., Shaheen, S.M., Hu, Y., Gros, P., Heilmann, E., Morshedizad, M., Wang, J., Wang, S.-L., Rinklebe, J., Leinweber, P., 2020. Speciation and sorption of phosphorus in agricultural soil profiles of redoximorphic character. *Environ. Geochem. Health* 42, 3231–3246. <https://doi.org/10.1007/s10653-020-00561-y>
- Frohne, T., Rinklebe, J., Diaz-Bone, R. A., Du Laing, G., 2011. Controlled variation of redox conditions in a floodplain soil: Impact on metal mobilization and biomethylation of arsenic and antimony. *Geoderma*. 160, 414–424.
- 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. Am. J.* 46, 970–976. <https://doi.org/10.2136/sssaj1982.03615995004600050017x>
- Rinklebe, J., Shaheen, S. M., Yu, K., 2016. Release of As, Ba, Cd, Cu, Pb, and Sr under pre-definite redox conditions in different rice paddy soils originating from the U.S.A. and Asia. *Geoderma*. 270, 21–32.
- Rinklebe, J., Shaheen, S. M., El-Naggar, A., Wang, H., Du Laing, G., Alessi, D. S., Ok, Y. S., 2020. Redox-induced mobilization of Ag, Sb, Sn, and Tl in the dissolved, colloidal and solid phase of a biochar-treated and un-treated mining soil. *Environ. Int.* 140, 105754.
- Shaheen, S. M., Rinklebe, J., Frohne, T., White, J. R., DeLaune, R. D., 2014. Biogeochemical factors governing cobalt, nickel, selenium, and vanadium dynamics in periodically flooded Egyptian North Nile Delta rice soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 78, 1065.
- Shaheen, S.M., Wang, J., Baumann, K., Wang, S.-L., Leinweber, P., Rinklebe, J., 2021. Redoxinduced mobilization of phosphorus in groundwater affected arable soil profiles. *Chemosphere*, 275, 129928 doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129928.
- Shaheen, S.M.; Wang, J.; Baumann, K.; Ahmed, A.A.; Hsu, L.-C.; Liu, Y.; Wang, S.; Kühn, O.; Leinweber, P.; Rinklebe, J., 2022. Stepwise redox changes alter the speciation and mobilization of phosphorus in hydromorphic soils. *Chemosphere* 288, 132652.
- Weishaar, J., Aiken, G., Bergamaschi, B., Fram, M., Fujii, R., Mopper, K., 2003. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4702–8. <https://doi.org/10.1021/es030360x>
- Wolkersdorfer, C., 2008 . Water Management at Abandoned Flooded Underground Mines: Fundamentals, Tracer Tests, Modelling, Water Treatment (Mining and the Environment)., 465 pp. Springer, ISBN 978-3-540-77331-3; <https://www.wolkersdorfer.info/en/redoxprobes.html>
- Yu, K., Rinklebe, J., 2011. Advancement in soil microcosm apparatus for biogeochemical research. *Ecol. Eng.* 37, 2071–2075. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2011.08.017>
- Zhang, T., Wu, X.S., Shaheen, S.M., Rinklebe, J., Bolan, N.S., Ali, E.F., Li, G.X., Tsang, D. C.W., 2021. Effects of microorganism-mediated inoculants on humification processes and phosphorus dynamics during the aerobic composting of swine manure. *J. Hazard Mater.* 416, 125738.