

Aus der Sektion Pflanzenproduktion  
- Wissenschaftsbereich Agrochemie -  
der Martin-Luther-Universität Halle - Wittenberg

WILHELM RÖMER, ABDALLA ABD EL HADI, NABIL ALLAM und  
GÜNTHER SCHILLING

## Untersuchungen über das Verhalten substituierter Phosphoroxidtriamide und Phosphorsäureester in Pufferlösungen und Pflanzen

Eingegangen: 21. 12. 1977

### Zusammenfassung

Die folgenden verschiedenen Phosphorverbindungen wurden auf Hydrolysestabilität in Pufferlösungen (pH 4...8), Aufnehmbarkeit durch Pflanzen und Metabolisierbarkeit in ihnen geprüft:  $C_2H_5OP(O)(NH_2)_2$  [I],  $(C_2H_5O)_2P(O)NH_2$  [II],  $(C_2H_5O)_2P(O)ONH_4$  [III],  $(CH_3)_2NP(O)(NH_2)_2$  [IV],  $(CH_3NH)_3PO$  [V],  $[(CH_3)_2N]_2P(O)NH_2$  [VI] und  $[(CH_3)_2N]_3PO$  [VII]. Es ergab sich folgendes:

1. Die Hydrolysestabilität in 1 M Zitratpuffer wird bei allen Verbindungen mit steigendem pH-Wert größer, allerdings in unterschiedlichem Ausmaß. Mit einer wachsenden Zahl von Esterbindungen und Methylgruppen im Molekül erhöht sich die Stabilität bei niedrigeren pH-Werten, wobei eine symmetrische Verteilung der  $CH_3$ -Gruppen besonders stabilisierend wirkt. Hohe Stabilität besaßen II, III, V und VII, mittlere I und VI, geringe die Verbindung IV.
2. Alle Verbindungen werden von Pflanzen aufgenommen, ihre Metabolisierbarkeit ist parallel zur Hydrolysierbarkeit in Pufferlösungen abgestuft. In P-arm ernährten Pflanzen verlaufen Abbau und P-Einbau in pflanzeigene Verbindungen schneller als in P-reich angezogenen.
3. Für eine Verwendung als wenig fixierbare P-Dünger kommen nur I, IV und VI in Frage, weil nur sie ausreichend metabolisiert werden. IV dürfte jedoch im Boden zu instabil sein, bei I und VI ist dies zu prüfen.

### 1. Einleitung

Die schlechte Ausnutzbarkeit (10...30%) der herkömmlichen Phosphatdünger ist bekannt (KICK u. MINHAS, 1972; NAZAROV u. SKRIPKIN, 1974; WAKEFIELD u. a., 1971). Die wichtigste Ursache hierfür ist in der zu geringen P-Wanderung zur Wurzel infolge Ausfällung von nicht mobilen Bodenphosphaten (RICHTER u. MATZEL, 1976; TERMAN, 1971) zu suchen. Eine Möglichkeit zur Abhilfe wäre, P-Verbindungen als Düngemittel zu verwenden, die keiner derartig intensiven Fällung bzw. Sorption unterliegen. In dieser Hinsicht sind verschiedene Substanzen geprüft worden (zusammenfassende Literatur siehe WAKEFIELD u. a., 1971; WANEK u. a., 1971; MATZEL, 1976). Die Resultate waren jedoch uneinheitlich bezüglich der Düngewirkung. So wurden beispielsweise bei den Phosphor-nitridamiden Resultate erzielt, die eine Ebenbürtigkeit mit Orthophosphat zeigen, aber es gibt auch Stimmen, die von einer besseren bzw. einer wesentlich schlechteren Wirkung sprechen (KORICKAJA, 1968; ONDRACEK u. a., 1970; WAKEFIELD u. a., 1971; WANEK u. a., 1971; MÜLLER u. a., 1974; FIEDLER u. a., 1973). Um die Ursachen für diese unterschiedlichen Ergebnisse kennenzulernen und die prinzipielle Gangbarkeit des skizzierten Weges zu prüfen, waren in der vorliegenden und in einigen weiteren Arbeiten die Bezie-

hungen zwischen den Moleküleigenschaften solcher kovalenter Phosphorverbindungen<sup>1</sup> und ihrer Nährstoffwirksamkeit zu untersuchen.

Im nachfolgenden Beitrag stehen zunächst die Stabilität in Lösungen, die Aufnehmbarkeit durch Pflanzen und die Freisetzung von Orthophosphat in ihnen im Vordergrund. Bekanntlich wird Phosphor nur in der letztgenannten Form nährstoffwirksam (vgl. MENGEL, 1969).

## 2. Material und Methoden

### 2.1. Eingesetzte Präparate

Ausgehend vom Phosphoroxidtriamid,  $O=P(NH_2)_3$  (TAP), wurden zunächst die Amidgruppen schrittweise durch Äthylestergruppierungen ersetzt, so daß

- $C_2H_5OP(O)(NH_2)_2$  Diamidophosphorsäuremonoäthylester (MÄPDA),
- $(C_2H_5O)_2P(O)NH_2$  Monoamidophosphorsäurediäthylester (DÄPA) bzw. auch
- $(C_2H_5O)_2P(O)ONH_4$ , das Ammoniumsalz des Phosphorsäurediäthylesters (DÄP),

entstanden.

In einer zweiten Substitutionsreihe wurde der Wasserstoff der Amidgruppen durch Methylgruppen ersetzt, wodurch sich folgende Verbindungen ergaben:

- $(CH_3)_2NP(O)(NH_2)_2$  Dimethylamidophosphorsäurediamid (= 2fach methyl. TAP),
- $(CH_3NH)_3P(O)$  Tris-monomethylamidophosphat (= 3fach methyl. TAP),
- $[(CH_3)_2N]_2P(O)NH_2$  Bis-dimethylamidophosphorsäureamid (= 4fach methyl. TAP),
- $[(CH_3)_2N]_3P(O)$  Hexamethylamidophosphat (= 6fach methyl. TAP)

Die Darstellung von DÄPA und DÄP (auch in <sup>32</sup>P-markierter Form) erfolgte durch ALLAM (1971). Alle übrigen Verbindungen sind von der Forschungsgruppe Prof. Dr. LEHMANN/Dr. RIESEL (Bereich Anorganische Chemie der Technischen Universität Dresden) und, soweit sie <sup>32</sup>P-markiert eingesetzt wurden, von Dr. ECKERT im Zentralinstitut für Kernforschung Rossendorf synthetisiert worden. Den Genannten gilt auch an dieser Stelle unser herzlicher Dank.

## 2.2. Versuchsdurchführung

### 2.2.1. Prüfung des Verhaltens der verschiedenen P-Verbindungen in Pufferlösungen

Von den zu prüfenden Verbindungen sind jeweils Mengen, die 50 µg P enthielten, in 50 µl Wasser gelöst worden und in 5 ml 1 M Zitratpuffer mit pH-Werten von 4–8 eingebracht worden. Die Lösungen wurden 24 h bei 22°C gehalten. Nach dieser Zeit sind Proben entnommen und auf ihren Gehalt an Originalsubstanz und an Abbauprodukten geprüft worden (Analysen vgl. 2.3.).

### 2.2.2. Prüfung des Verhaltens der P-Verbindungen in intakten Pflanzen

Maispflanzen wurden in folgender Nährlösung (NL) angezogen: 411 ppm  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ , 143 ppm  $KNO_3$ , 71 ppm  $KCl$ , 143 ppm  $KH_2PO_4$ , 296 ppm  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , 6 ppm Fe als Fe-EDTA in destilliertem Wasser. Daneben kam eine NL ohne P zur Anwendung, um im Vergleich zu normal mit P versorgten Pflanzen solche mit niedrigem P-Gehalt<sup>2</sup> anzuziehen und den Einfluß des P-Er-

<sup>1</sup> Unter kovalenten P-Verbindungen werden in dieser Arbeit nichtionogene bzw. solche P-Verbindungen verstanden, die weniger dissoziierende Gruppen enthalten als Orthophosphate.

<sup>2</sup> Bei Versuchsbeginn (vgl. später) enthielten diese sechsmal weniger P in der Trockensubstanz als die normal mit P versorgten.

nährungsstatus auf die Abbauraten der kovalenten P-Verbindungen prüfen zu können. Die NL wurden wöchentlich gewechselt, das verdunstete Wasser ständig mit destilliertem H<sub>2</sub>O ergänzt und der pH-Wert der NL bei 5,4 gehalten.

Nach der Ausbildung des 3. bzw. 4. Blattes erhielten die Pflanzen 4 h lang <sup>32</sup>P-markierte Verbindungen in einer 1/10 konzentrierten NL (frei von Ca, Fe und Spurenelementen). Die P-Konzentration betrug 1 mM P/l, die spezifische Aktivität  $\sim 6 \cdot 10^5$  bis  $1 \cdot 10^6$  Imp/min je 1  $\mu$ M P<sup>3</sup>. Nach vorsichtigem Waschen der Wurzeln in destilliertem Wasser sind die mit <sup>32</sup>P gefütterten Pflanzen in die ursprüngliche NL zurückgebracht und 4,5 bzw. 7 Tage weiterkultiviert worden. Danach erfolgten die Ernte der Pflanzen (getrennt in Sprosse und Wurzeln) und die Analyse der <sup>32</sup>P-Verteilung in den verschiedenen P-Fractionen (analytische Einzelheiten vgl. 2.3.).

Daneben sind einige mehrmonatige Gefäßversuche mit Hafer durchgeführt worden, bei denen kovalente P-Verbindungen im Vergleich zu Orthophosphat über den Boden verabreicht wurden (methodische Einzelheiten vgl. ABD EL HADI u. a., 1978). Analysen des Strohens sollten Aufschluß über die Metabolisierung nach längerer Zeit geben (Untersuchung des Strohs vgl. 2.3.).

## 2.3. Analytische Aufarbeitung der Versuchsmaterialien

### 2.3.1. Pufferlösungen

Die entnommenen Proben wurden dünn-schichtchromatographisch aufgetrennt und untersucht, wie das für Pflanzenextrakte näher beschrieben wird.

### 2.3.2. Pflanzenmaterial

Die Analyse des Pflanzenmaterials lehnte sich an die von ALLAM (1971) verwendete Methode an. Extraktion und Vorreinigung: Die Frischmasse wurde in 80%igem heißem Methanol homogenisiert und 10 min unter Rückfluß gekocht. Anschließend erfolgten 2 weitere Extraktionen mit 50%igem Methanol und eine 20minütige Extraktion mit 5%iger Trichloressigsäure bei 0°C<sup>4</sup>. Die wässrigen Extrakte wurden vereinigt, auf pH = 8 eingestellt (nach TÖPELMANN (1974) der Punkt niedrigster Hydrolysegeschwindigkeit) und im Vakuum eingedunstet. Chloroform oder Hexan dienten anschließend zur Extraktion der Phospholipide, deren <sup>32</sup>P-Gehalt in den <sup>32</sup>P-Versuchen direkt mit dem Becherzählrohr ermittelt wurde. Daran schloß sich die Auftrennung der P-Fractionen der wässrigen Phase an.

Qualitative Analyse der Extrakte: Die wässrigen Lösungen (Pflanzenextrakte, Pufferlösungen) unterlagen der dünn-schichtchromatographischen Auftrennung (stationäre Phase: Zellose MN 300; Laufmittel: Äthylmethylketon:Dimethylformamid:Isopropylalkohol:NH<sub>3</sub>(OH) = 20:20:20:40 (v/v/v/v) nach BIBERACHER (1956)). Zur Ermittlung der Rf-Werte auf dem Dünn-schichtchromatogramm (DC) für die applizierte Originalsubstanz und für die Abbauprodukte wurde der wässrige Extrakt gemeinsam mit der jeweiligen authentischen Verbindung aufgetragen. Beim Einsatz <sup>32</sup>P-markierter Substanzen erfolgte die Bestimmung der Rf-Werte mittels Röntgenfilms (Autoradiogramm), bei Verwendung unmarkierter Substanzen durch Anfärben der P-Verbindungen mittels Sprühreagenzien (Lösung I = salzsaure, perchlorsaure Ammoniummolybdatlösung; Lösung II = Zinn-II-chloridlösung). Auf dem DC wurde nur getrennt zwischen Originalsubstanz (stets höchster Rf-Wert), Orthophosphat (blieb am Startpunkt) und den dazwischen liegenden, meist nicht näher identifizierten Abbauprodukten und niedermolekularen pflanzeigenen P-Verbindungen.

<sup>3</sup> Gemessen in einer wässrigen Lösung mit Becherzählrohr VA-Z-410 und Strahlungsmeßplatz VA-M-160 des VEB Meßelektronik Dresden.

<sup>4</sup> Bei den Strohproben wurde auf die Behandlung mit heißem Methanol verzichtet. Hier ist die pulverisierte Trockensubstanz zweimal mit kaltem Methanol mittels Homogenisators extrahiert worden. Eine Methodenüberprüfung ergab, daß zur gepulverten Substanz zugesetzte P-Verbindungen zu ca. 95% in der methanolischen Phase gefunden wurden.

Quantitative Bestimmungen: Auf den DC zur Bestimmung der Rf-Werte wurde parallel die Auftrennung der wässrigen Lösungen ohne Zusatz vorgenommen. Die interessierenden Rf-Bereiche (s. oben) sind vom DC entfernt, trocken verascht und mit der Sulfomolybdatmethode nach JACKSON (1958) auf ihren Gehalt an P bzw. mit dem Becherzählrohr auf  $^{32}\text{P}$  untersucht worden.

Der bei den methanolischen Extraktionen der Pflanzensubstanzen nicht gelöste Rückstand der Pflanzensubstanz unterlag der Trocknung, der nassen Veraschung und der anschließenden Messung der  $^{32}\text{P}$ -Radioaktivität in der Aschelösung.

Bilanz: Bei Zugabe einer P-Verbindung zu grüner Pflanzensubstanz wurden nach dem Durchlaufen des Trennungsganges ca. 90% hiervon in der betreffenden Analysenfraction wiedergefunden.

### 3. Ergebnisse

#### 3.1. Verhalten der kovalenten P-Verbindungen in Pufferlösungen wechselnden pH-Wertes

Tabelle 1 läßt zunächst erkennen, daß die Stabilität der geprüften Verbindungen offensichtlich mit steigendem pH-Wert wächst. Doch gibt es in dieser Hinsicht quantitative Unterschiede. So unterliegt MÄPDA mit nur einer Esterbindung im Molekül bei pH 4 und pH 5 in 24 h einer vollständigen Hydrolyse, während DÄPA und DÄP mit zwei derartigen Bindungen völlig unzersetzt bleiben. Anscheinend nimmt also die Stabilität mit der Zahl der Estergruppen im Molekül zu.

Tabelle 1

Zersetzung verschiedener P-Verbindungen in 1 M Zitratpuffer innerhalb von 24 h in Prozent der zugesetzten Substanz\*

P-Verbindung	pH-Wert				
	4	5	6	7	8
MÄPDA	100	100	61 ± 6	17 ± 4	6 ± 3
DÄPA	0	0	0	0	0
DÄP	0	0	n. b.**	n. b.	0
2fach methyl. TAP	100	100	100	100	29 ± 3
3fach methyl. TAP	20 ± 1	7 ± 2	7 ± 2	1 ± 1	4 ± 2
4fach methyl. TAP	100	100	97 ± 1	33 ± 1	10 ± 2
6fach methyl. TAP	7 ± 3	6 ± 2	5 ± 2	2 ± 2	2 ± 2

\* Alle Angaben für die Streuung entsprechen  $s = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$

\*\* n. b. = nicht bestimmt

Bei der Betrachtung der methylierten Derivate des TAP fällt eine noch stärkere Differenzierung auf. Generell kann man sagen, daß mit der Zunahme der Zahl von Methylgruppen die Hydrolysebeständigkeit ansteigt. Doch spielt auch ihre Verteilung im Molekül eine Rolle. So wirkt sich eine symmetrische Anordnung der Alkylgruppen offenbar stärker stabilisierend aus als eine unsymmetrische (das 4fach methylierte TAP ist weniger stabil als das 3fach methylierte TAP!).

Betrachtet man das Verhalten aller geprüften Substanzen im Zusammenhang, so lassen sie sich nach ihrer Stabilität in 3 Gruppen einordnen:

- hohe Stabilität: DÄPA, DÄP, 3fach und 6fach methyliertes TAP
- mittlere Stabilität: MÄPDA und 4fach methyliertes TAP
- geringe Stabilität: 2fach methyliertes TAP

### 3.2. Verhalten der kovalenten P-Verbindungen in der Pflanze

Tabelle 2 demonstriert zunächst für die 3 geprüften Ester, daß nach 7 Tagen ein erheblicher Abbau stattgefunden hat. Bei MÄPDA, also der Verbindung mit nur einer Estergruppierung, ist er bis zur völligen Zersetzung fortgeschritten, aber beim DÄP hat er erst einen Umfang von 15% im Sproß bzw. 25% in der Wurzel erreicht. DÄPA liegt hinsichtlich seines Verhaltens zwischen beiden. Wenn man DÄP, das 1. Abbauprodukt des DÄPA (ALLAM, 1971), mit in die Betrachtung einbezieht, so sind nach 7 Tagen ähnliche Mengen an offensichtlich schwer abbaubaren Phosphorsäureestern in den Sprossen vorhanden wie bei direkter Anwendung von DÄP. Die Diester unterliegen also einem wesentlich langsameren Abbau in der Pflanze als der geprüfte Monoester.

Tabelle 2

Prozentuale Verteilung des  $^{32}\text{P}$  auf die P-Fractionen in Sproß und Wurzel nach Applikation verschiedener  $^{32}\text{P}$ -markierter P-Verbindungen zu Maispflanzen

Tage nach der Applikation	P-Verbindung	Pflanzenorgan	Originalsubstanz	Nicht identif. Verbindung	Ortho-phosphat	P-Lipoide	Unlösliche P-Verbindungen (Rückstand)
4,5	4fach methyl. TAP	Sproß	8 ± 3	16 ± 3	61 ± 6	5 ± 3	10 ± 2
		Wurzel	5 ± 1	21 ± 2	56 ± 1	8 ± 2	10 ± 3
4,5	6fach methyl. TAP	Sproß	86 ± 4	6 ± 3	6 ± 5	1 ± 0	1 ± 0
		Wurzel	58 ± 4	11 ± 1	15 ± 4	5 ± 1	11 ± 3
7	DÄP	Sproß	85 ± 7	8 ± 2			7 ± 2
		Wurzel	75 ± 6	11 ± 3			14 ± 3
7	DÄPA	Sproß	35 ± 4	59 ± 5*		3 ± 0,1	3 ± 0,3
		Wurzel	0	82 ± 8**		3 ± 0,3	14 ± 0,1
7	MÄPDA	Sproß	0	7 ± 2	75 ± 5	5 ± 2	13 ± 3
		Wurzel	0	6 ± 2	71 ± 4	5 ± 2	18 ± 3

\* Davon ist die Hälfte DÄP. \*\* Davon sind 10% DÄP.

Von den alkylierten Verbindungen sind nur das 4- und 6fach methylierte TAP in die Untersuchungen einbezogen worden. Bei einer Metabolisierungsdauer von 4,5 Tagen zeigt sich bereits ein erheblicher Unterschied zwischen ihnen. Während das 4fach methylierte TAP weitestgehend abgebaut ist, befindet sich das 6fach methylierte TAP noch in großem Umfang in den Pflanzen und demonstriert damit seine hohe Stabilität im Organismus. Sie entspricht größenordnungsmäßig offenbar derjenigen der Diester.

Tabelle 3 enthält die Resultate der längerfristigen Gefäßversuche mit Hafer und zeigt interessanterweise prinzipiell gleichartige Tendenzen. Das 4fach methylierte TAP ist vollständig abgebaut worden. Gleiches gilt verständlicherweise für das 2fach methylierte Produkt. 3- und 6fach methyliertes TAP waren dagegen noch nach 3,5 Monaten Vegetationsdauer in merklicher Menge nachzuweisen. MÄPDA ordnet sich ebenfalls in die vom kurzfristigen Maisversuch bekannten Tendenzen ein.

Tabelle 3

Gehalte des Stroh von Haferpflanzen verschiedener Gefäßversuche an nicht abgebauten kovalenten P-Verbindungen, mit denen die Pflanzen gedüngt worden waren (260 mg P/Gefäß)

Substrat/pH	Verabreichte P-Verbindung	µg P/1 g Trockensubst. in Form von Originalsubst.	Relativer Anteil am Gesamt-P-Gehalt des Strohs
Quarzsand pH = 6,0	2fach methyl. TAP	0	25
	3fach methyl. TAP	464 ± 75	
	4fach methyl. TAP	0	
Schiefer- verwitterungsboden pH = 4,4	2fach methyl. TAP	0	20
	3fach methyl. TAP	104 ± 4	
	4fach methyl. TAP	0	
Löblehmboden (Schwarzerde) pH = 6,4	2fach methyl. TAP	0	26
	3fach methyl. TAP	343 ± 78	
	4fach methyl. TAP	0	
Löblehmboden (Schwarzerde) pH = 6,8	3fach methyl. TAP	166 ± 18*	9
	6fach methyl. TAP.	845 ± 130*	
	2fach methyl. TAP	0	
Muschelkalk- verwitterungsboden pH = 7,6	4fach methyl. TAP	0	24
	MÄPDA	Spuren	

\* Nur Blätter ohne Halm

Tabelle 4

Der Verlauf der Metabolisierung von DÄ<sup>32</sup>P, 6fach methyl. TA<sup>32</sup>P und KH<sub>2</sub><sup>32</sup>PO<sub>4</sub> durch unterschiedlich mit P ernährte Maispflanzen (prozentuale <sup>32</sup>P-Verteilung auf die verschiedenen P-Fractionen in den Sprossen nach gestaffelten Zeitspannen zwischen <sup>32</sup>P-Fütterung und Ernte)

	Ernte nach			
	7 Tagen		21 Tagen	
	P-reiche Pflanzen	P-arme Pflanzen	P-reiche Pflanzen	P-arme Pflanzen
DÄP-Originalsubstanz**	85	63*	64	49*
Abbauprodukte + Orthophosphat + P-Lipoide	8	14	20	23
Unlösliche P-Verbindungen	7	23*	16	28*
	4,5 Tagen		14 Tagen	
6fach methyl. TAP** (Originalsubstanz)	86	76*	79	55*
Abbauprodukte + Orthophosphat	12	13	17	13
P-Lipoide	1	2	2	6
Unlösliche P-Verbindungen (Rückstand)	1	9*	2	26*
			14 Tagen	
KH <sub>2</sub> <sup>32</sup> PO <sub>4</sub> -Fütterung***				
Orthophosphat + niedermolekulare P-Verbindungen			75	37*
P-Lipoide			7	25*
Unlösliche P-Verbindungen (Rückstand)			18	38*

\* Die Unterschiede zur jeweiligen Variante „P-reiche“ Pflanzen sind bei α = 5% gesichert.

\*\* Die <sup>32</sup>P-Aufnahme war bei beiden Varianten (P-reiche und P-arme Pflanzen) nicht signifikant verschieden.

\*\*\* Die <sup>32</sup>P-Aufnahme der P-armen Pflanzen lag signifikant (um 62%) höher als die der P-reichen.

Gruppirt man nach diesen Resultaten die geprüften Verbindungen entsprechend ihrer Metabolisierbarkeit in den untersuchten Pflanzen, so ergeben sich 2 Gruppen von Verbindungen:

- a) schwer metabolisierbare: DÄP, DÄPA, 3fach und 6fach methyliertes TAP  
 b) leicht metabolisierbare: 2fach und 4fach methyliertes TAP, MÄPDA

Daß es innerhalb dieser Gruppen noch Unterschiede geben wird, versteht sich von selbst. Offen bleibt zunächst, ob die Abbaugeschwindigkeit einer bestimmten Verbindung von den Umweltbedingungen abhängt, z. B. vom bereits vorhandenen P-Gehalt der Pflanzen. Tabelle 4 enthält daher die Resultate kurzfristiger Versuche, bei denen die Anzucht der Maispflanzen vor der Applikation der <sup>32</sup>P-markierten kovalenten P-Verbindungen in Nährlösungen mit unterschiedlichem Phosphatgehalt vorgenommen worden war. Es zeigt sich, daß DÄP und 6fach methyliertes TAP in P-frei ernährten Pflanzen stärker metabolisiert wurden als in P-reich angezogenen. Darüber hinaus ist der prinzipiell geringere Einbau von Phosphor aus diesen Verbindungen im Vergleich zu Orthophosphat in Phospholipoide und ungelöste P-Verbindungen (also insbesondere DNS) erkennbar, also eine geringere Nährstoffwirkung.

#### 4. Diskussion

Wenn die kovalenten P-Verbindungen ihren Zweck erfüllen sollen, müssen sie im Boden bis zur Aufnahme durch die Pflanzen stabil bleiben, aber dann im Organismus unter Orthophosphatbildung gespalten werden. Daher ist das Studium des Verhaltens in den Pufferlösungen als Indikator für die Stabilität im Boden (ohne Berücksichtigung des

Tabelle 5

Das Verhalten verschiedener kovalenter P-Verbindungen in 1 M Zitratpuffersystemen und in den Pflanzen

Verbindung	Abbau im Puffersystem unterhalb d. Neutralpunktes	Metabolisierbarkeit in Maispflanzen	Rückstände im Stroh
MÄPDA	mittel	relativ gut	Spuren
DÄPA	gering	gering	n. b.*
DÄP	gering	gering	n. b.
2fach methyl. TAP	hoch	n. b.	keine
3fach methyl. TAP	gering	gering	beträchtlich
4fach methyl. TAP	mittel	relativ gut	keine
6fach methyl. TAP	gering	gering	beträchtlich

\* n. b. = nicht bestimmt

Mikrobeneinflusses) ebenso wichtig wie die Ermittlung der Metabolisierbarkeit in der Pflanze. Stellt man die Ergebnisse der Hydrolysestudien in Pufferlösungen dem Verhalten in Pflanzen gegenüber, so muß eine gewisse Beurteilung der einzelnen Produkte möglich werden. Daten hierfür liefert Tabelle 5.

Auffallend ist die Parallelität im Verhalten aller Verbindungen in den Pufferlösungen und in den Pflanzen; d. h., die Verbindungen, die im Zitratpuffer einer leichten Hydrolyse unterliegen, werden offenbar auch in den Pflanzen rasch abgebaut. Hieraus ergibt sich zunächst, daß für die Beteiligung von Enzymen an der Spaltung in der Pflanze keine Hinweise vorliegen. Der Befund, daß P-frei angezogene Pflanzen sowohl hinzukommendes Orthophosphat stärker in pflanzeneigene Verbindungen einbauen (vgl. auch BIELESKI,

1968) als auch die Hydrolyse kovalenter P-Verbindungen schneller ablaufen lassen als P-reich ernährte, läßt sich ebenfalls ohne die Annahme einer enzymatischen Zerlegung erklären. Bei P-frei angezogenen Pflanzen mit ihrem vermutlich kleinen Pool an Orthophosphat (vgl. MICHAEL, 1939) in der Zelle werden hinzukommende Ionen dieser Art sicher sogleich in den Stoffwechsel einbezogen und in pflanzeigene organische Verbindungen (z. B. Phospholipoide und Nukleinsäuren) eingebaut. Bei Anwesenheit kovalenter P-Verbindungen fördert dies deren Hydrolyse, indem dem Hydrolysegleichgewicht immer wieder Orthophosphat entzogen wird. So müssen also enzymatische Prozesse nicht unbedingt an der Spaltung beteiligt sein. Allerdings läßt sich dies auch nicht ausschließen, zumal Phosphoamidasen in Pflanzenzellen nachgewiesen sind (MATTENHEIMER u. MÖLLER, 1957) und auch unspezifische Phosphatasen mitwirken könnten (PAMMENTER u. WOOLHOUSE, 1975). Bedeutsam für die Zersetzungsgeschwindigkeit in der Zelle sind dagegen sicher Effekte, die durch hohe Elektrolytkonzentrationen hervorgerufen werden (ALLAM, 1971; PATZIG, 1972; TÖPELMANN, 1974).

Wichtiger als solche Schlüsse auf den Abbaumechanismus in der Pflanze dürften die aus den Tabellen 5, 1 und 3 ableitbaren Konsequenzen für praktische Zwecke sein. So ist von vornherein klar, daß 3- und 6fach methyliertes TAP auf Grund ihrer geringen Metabolisierbarkeit nicht als Nährstoffspender in Frage kommen. In die gleiche Gruppe dürften die beiden Diester DÄP und DÄPA fallen, wenn hier auch noch keine Rückstandsuntersuchungen an Material langfristiger Vegetationsversuche vorliegen. Im übrigen gelten diese Aussagen selbstverständlich nur für die in dieser Arbeit geprüften Pflanzenarten uneingeschränkt. Doch finden sich Parallelen in der Literatur (FIEDLER u. REISSBRODT, 1974; REISSBRODT u. a., 1974).

Von der Metabolisierbarkeit her kommen dagegen MÄPDA, 2fach und 4fach methyliertes TAP für die P-Versorgung der Pflanzen in Frage. Allerdings wird hier die Stabilität im Boden zur Begrenzung werden; denn eine vorzeitige Hydrolyse im Nährmedium würde zu Orthophosphat mit allen ungünstigen Konsequenzen für die P-Ausnutzbarkeit führen. Aus diesem Grunde erscheint auch das besonders leicht hydrolysierbare 2fach methylierte TAP weniger geeignet als die anderen beiden Verbindungen. Doch müssen hierüber spezielle Untersuchungen angestellt werden, wobei Böden mit hohen pH-Werten wegen der dann größeren Stabilität der Verbindungen bessere Möglichkeiten eröffnen dürften als saure.

### Literatur

- ABD EL HADI, A.; RÖMER, W.; SCHILLING, G.: Die Nährstoffwirksamkeit von P-Verbindungen in Abhängigkeit von den Moleküleigenschaften und der Bodenzusammensetzung. Arch. Acker- u. Pflanzenbau u. Bodenkd., Berlin (1978) im Druck
- ALLAM, N.: Untersuchungen über Aufnahme und physiologisches Verhalten nichtorthophosphatartiger P-Verbindungen als Grundlage zur Entwicklung wenig fixierbarer P-Düngemittel. Jena, Friedrich-Schiller-Univ., Diss., 1971
- X BIBERACHER, G.: Die Papierchromatographie der Amido- und Imidophosphate. Z. anorg. allg. Chemie, Leipzig 285 (1956), S. 86—91
- BIELESKI, R. L.: Effect of phosphorus deficiency on levels of phosphorus compounds in Spirodela. Plant Physiol., Lancaster 43 (1968), S. 1309—1316
- FIEDLER, H. J.; HOFFMANN, F.; REISSBRODT, R.: Zur Düngewirkung von Phosphoroxidtriamid und Phosphornitridamiden bei Weidelgras. Wiss. Z. Techn. Univ. Dresden 22 (1973), S. 1129 bis 1132

- FIEDLER, H. J.; REISSBRODT, R.: Untersuchungen zur Aufnahme von Phosphoroxidtriamid und Phosphornitridamiden durch Mais in Wasserkultur. *Biochem. Physiol. Pflanzen (BPP)*, Jena 165 (1974), S. 185—196
- JACKSON, M. L.: Soil chemical analysis. Englewood Cliffs 1958
- KICK, H.; MINHAS, R. S.: Die Verfügbarkeit der durch langjährige Düngung im Boden angereicherten Phosphate. *Landwirtsch. Forsch., Frankfurt/M., Sonderh.* 27/1 (1972), S. 184—191
- KORICKAJA, T. D.: Die Aufnehmbarkeit und Effektivität des Triamides der Orthophosphorsäure und des Phosphornitridamides. (russ.) *Agrochimija, Moskva* (1968) 8, S. 5—12
- MATTENHEIMER, H.; MÖLLER, K. M.: Nachweis von Phosphoramidase—Aktivität in Amöben. *Die Naturwissenschaften, Berlin (West)* 44 (1957), S. 14—15
- MATZEL, W.: Value of compounds containing co-valent P—N as phosphatic fertilizers. *Phosphorus in Agric., London* 67 (1976), S. 19—25
- MENGEL, K.: Phosphor. *Handbuch der Pflanzenernährung und Düngung*. Bd. I/1, 1969, S. 379 bis 394
- MICHAEL, G.: Phosphorsäurefraktionen in Haferkorn und Spinatblättern in Abhängigkeit von verschiedener Phosphorsäuredüngung. *Bodenkd. u. Pflanzenernähr., Weinheim* 14 (1939), S. 148—171
- MÜLLER, G.; MATZEL, W.; KUNDLER, P.: Eignung von PN-Verbindungen als konzentrierte Düngemittel. 2. Mitt.: Die Düngewirkung von PN-Verbindungen. *Arch. Acker- u. Pflanzenbau u. Bodenk., Berlin* 18 (1974), S. 25—31
- NAZAROV, J. I.; SKRIPKIN, V. N.: Über die Koeffizienten der P-Ausnutzung durch Pflanzen. (russ.) *Agrochimija, Moskva* (1974) 12, S. 20—25
- ONDRACEK, L.; REZAC, Z.; MOUDRY, F.; HAMPL, J.; WANEK, W.: The agrochemical effectiveness of some phosphorus-nitrogen-compounds with direct P-N-bond. *Biol. Plantarum, Praha* 12 (1970), S. 159—166
- PAMMENTER, N. W.; WOOLHOUSE, H. W.: The utilization of P—N compounds by plants. II. The role of extracellular root phosphatases. *Ann. Bot., Oxford* 39 (1975), S. 347—361
- PATZIG, D.: Untersuchungen zum Hydrolyseverhalten der N-Alkylderivate der Phosphorsäureamide sowie des Diimidotriphosphorsäurepentamids. Dresden, Techn. Univ., Diss., 1972
- REISSBRODT, R.; RICHTER, W.; FIEDLER, H. J.: Untersuchungen zur Aufnahme kovalenter PN-Verbindungen durch Mais (Wasserkulturversuche). Vortrag. Tagung der Bodenkundlichen Gesellschaft der DDR in Tharandt 1974
- RICHTER, W.; MATZEL, W.: Mineralogische Identifizierung von Umsetzungsprodukten des Düngemittelposphates im Boden. *Arch. Acker- u. Pflanzenbau u. Bodenk., Berlin* 20 (1976), S. 545—554
- TERMAN, G. L.: Phosphate fertilizer sources: Agronomic effectiveness in relation to chemical and physical properties. *The Fertiliser Soc. of London, Proc.* 123 (1971), S. 1—39
- TÖPELMANN, W.: Zur Hydrolyse einiger substituierter Phosphorsäureamide. Vortrag. Tagung der Bodenkundlichen Gesellschaft der DDR, Kommission II: Phosphor-Stickstoff-Düngemittel, Tharandt 1974
- WAKEFIELD, Z. T.; ALLEN, S. E.; McCULLOUGH, J. F.; SHERIDAN, R. C.; KOHLER, J. J.: Evaluation of phosphorus nitrogen compounds as fertilizers. *Agric. Food Chem.* 19 (1971), S. 99—103
- WANEK, W.; ONDRACEK, L.; HAMPL, J.: Kovalente Stickstoff-Phosphor-(5)-Verbindungen als Nährstoffquelle für Pflanzen. *Z. Pflanzenernähr. u. Bodenk., Weinheim* 128 (1971), S. 169 bis 180

Anschrift der Verfasser

Dr. WILHELM RÖMER, Dr. ABDALLA ABD EL HADI, Dr. NABIL ALLAM, Prof. Dr. sc. GÜNTHER SCHILLING  
Sektion Pflanzenproduktion — Wissenschaftsbereich Agrochemie —  
(Physiologie und Ernährung der Kulturpflanzen)  
der Martin-Luther-Universität Halle—Wittenberg  
401 Halle, Adam-Kuckhoff-Straße 17b