

Vorräte und Mobilisierung von Spurenelementen im Boden und deren Funktionen für Boden und Pflanze

Univ.Lek.DI Hans Unterfrauner
(Fachseminare 2010)

1.) Einleitung

Seit Mitte des 20. Jhdts. rücken die als Mikronährstoffe bezeichneten Spurenelemente mehr und mehr in den Blickpunkt des Interesses von Acker-, Garten-, Obstbau und Forstwirtschaft sowie Tierernährung, -haltung und Veterinärmedizin, da sich mit steigender Intensivierung der landwirtschaftlichen Produktion die Beobachtungen über auftretende Mikronährstoffmangel häufen.

Ertragsausfälle schwanken von wenigen % bis zu Totalausfällen. Die Qualität der Ernteprodukte wird vermindert (Bergmann 1993, Schnug 1985).

Als Spurenelemente gelten: **Cl, Fe, Mn, Zn, B, Cu, Mo** und **Ni** (geordnet nach Gehalt in der Pflanze). Kationen (positiv geladen) sind: **Fe, Mn, Zn, Cu, Ni**; Anionen (negativ geladen) sind: **B, Mo, Cl**.

Je nach geologischem Ausgangsmaterial zur Bodenbildung besitzen diese unterschiedliche Gehalte an Spurenelementen. Die Verfügbarkeit hängt ab:

- Stadium der Verwitterung (schwach verwitterte Böden haben eine hohe Kapazität, aber geringe Verfügbarkeit, stark verwitterte Böden sind oft verarmt)
- Säurezustand (zB bei sauren Böden höhere Mengen an pflanzenverfügbarem Zn, bei basischen Böden, höhere Mengen an pflanzenverfügbarem Mo)
- Redoxpotential (zB Luftmangel mobilisiert Fe, Mn)
- Pflanzeigene Strategie (zB spezielle Wurzelbildungen- und Ausscheidungen bei Fe Mangel)

Tabelle 1: Mittlere KöWa-Gehalte (mg/kg) verschiedener Gesteine und häufiger Bereich von Böden (A-Horizont), Schachtschabel 2002

Gestein/Boden	Mn	Cu	Zn	B	Mo	Co	Cr	Ni
kontinentale Kruste	800	35	70	10	1,5	18	88	45
ultrabasische Gesteine	1600	10	50	2	0,3	150	1600	2000
Basalte	1400	90	100	5	1	50	170	130
Glimmerschiefer	700	25	80	50	1,5	13	75	25
Granit	325	15	50	15	1,8	4	12	7
Tonstein	850	45	95	100	1,3	20	90	70
Sandstein	50	5	15	35	0,2	0,3	35	2
Kalkstein	700	4	25	20	0,4	2	11	15
Löß	500	13	45	60	1,2	8	35	20
Geschiebelehm/Mergel	500	11	40	50	1	6	30	18
häufiger Bereich in Böden	40-1000	2-40	10-80	5-80	0,2-5	1-40	5-100	3-50

Vor allem in Böden mit niedriger bis mittlerer Austauschkapazität (2,5 bis 12,5 mmolc/100g Boden) wird bei hohen NPK Düngergaben das Spurenelement-Depot stark überlastet und gestört, sodass es zur Ausbildung vielseitiger Schadsymptome kommen kann.

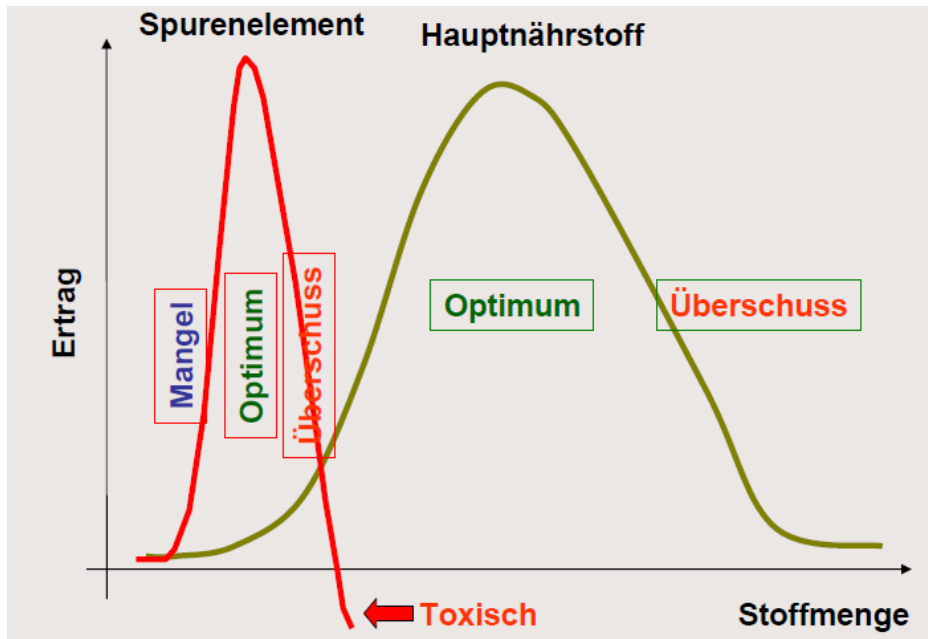


Abbildung 1: Wirkungsgrad der Spurenelemente (Unterfrauner 2009)

Spurenelemente haben im Gegensatz zu Hauptnährstoffen einen hohen Wirkungsgrad und ein sehr enges Wirkungsspektrum im Optimalbereich. Sind die Konzentrationen zu niedrig herrscht Mangel, wird die Konzentration in geringen Mengen erhöht, steigt die Ertragswirksamkeit steil an, ebenso steil zeigt die Kurve nach unten, wenn eine bestimmte Konzentration überschritten wird (Überschuss).
 Achtung: Bei vielen Spurenelementen können Überschüsse toxisch wirken!

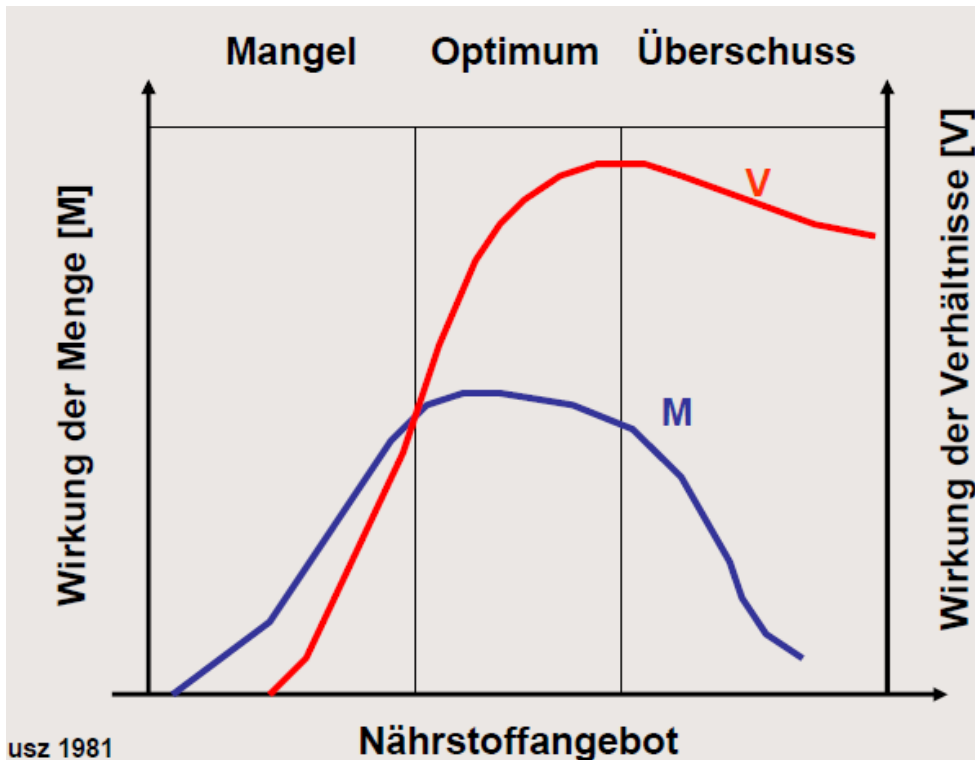


Abbildung 2: Wirkung der Mengen und Verhältnisse (Husz 1981)

In den Zellen laufen etwa 2000 enzymatische Reaktionen ab, wovon ein Großteil Spurenelemente als Baustein oder Katalysator benötigen. Je nach dem, in welchem Mengenverhältnis die Spurenelemente und Hauptnährstoffe in den Zellen angereichert sind können diese sich gegenseitig verdrängen oder

ergänzen, stimulierend oder blockierend wirken und so die gesamten biochemischen Prozesse der Zelle normal oder abnormal ablaufen lassen.

Tabelle 2: Beispiele für normale Verhältnisse zur Blüte (Dennise, 1971)

Fruchtart	N/Zn	P/Zn	Ca/B	Fe/Mn	S/Zn	S/Mn	K/Mn	Fe/Cu	Fe/Cu+Zn
Mais	1000	100	300	2	80	30	400	12,5	3,5
Sojabohne	900	90	500	1	100	40	200	8	2,0
Sudangras	800	125	400	2	80	50	400	10	2,5
Weizen	750	140	600	0,5	100	30	350	4	1,0
Luzerne	1000	130	750	1,5	70	50	550	6	2,0
Zuckerrübe	1200	110	350	1,5	130	30	225	13	3,0

Tabelle 3: Spurenelement – intensive Gemüsearten (Pflanzen mit hohem Bedarf)

B	Cu	Mn	Mo	Zn
Rote Rüben	Rote Rüben	Rote Rüben	Blumenkohl	(rote Rüben)
Blumenkohl	Salat	Salat	Salat	(Tomaten)
Rosenkohl	Spinat	Spinat	Spinat	(Zwiebeln)
Kopfkohlarten	Karotten	Gurken		
Kohlrabi	Zwiebeln	Rettich		
Sellerie		Radieschen		
		Zwiebeln		

2.) Bor [B]

Ist für alle Pflanzen ein essentielles Element, für Tiere und Menschen ist die Lebensnotwendigkeit nicht nachgewiesen.

2.1 Vorkommen

Die mittleren Borgehalte verschiedener Gesteine liegen bei 2 bis 100mg/kg (siehe Tabelle 1). Magmatische Gesteine (zB Glimmer, Turmalin) weisen niedrige (2 bis 15mg/kg B), Sedimentgesteine, insbesondere tonreiche Sedimente mariner Herkunft (Illit, Smektit), meist höhere B Gehalte auf (bis > 200mg/kg). Meerwasser hat einen hohen B Gehalt (4,6mg/l). Gebiete Europas, welche im Laufe der Erdentwicklung von Meerwasser bedeckt waren, besitzen höhere B Vorräte als zB der Zentralaplenbereich.

Der B Gehalt im Boden korreliert häufig mit dem Ton und Humusgehalt, da B an Tonminerale und organische Substanzen angelagert wird. Der B Gehalt im Boden liegt häufig zwischen 5 und 80mg/kg.

2.2 Verwitterung

Bei der Verwitterung der Gesteine wird Bor vorwiegend als **Borsäure [H₃BO₃]** freigesetzt, ist eine schwache Säure und wie ihre Salze leicht löslich.

In der Bodenlösung liegt B unterhalb pH_{H₂O} 7 ausschliesslich als ungeladene Borsäure vor. Ungeladene Teilchen werden im Boden nicht „festgehalten“ und unterliegen der Auswaschung. Bei höheren pH Werten verschiebt sich das Gleichgewicht von Borsäure in Richtung **Borate [B(OH)₄]**. Borate sind negativ geladene Moleküle, die mit steigendem pH Wert fixiert werden können.

Mangel: bei sauren Böden durch Auswaschung
bei alkalischen Böden durch Fixierung

Mobilisierung: Kalkung saurer Böden
bei neutralen/alkalischen Böden Maßnahmen, welche die Säureproduktion steigern (zB Steigerung der mikrobiologischen Aktivität)

2.3 Bedeutung für den Boden

Gering, vorwiegende Bedeutung für die Pflanzen.

2.4 Pflanzenaufnahme

Erfolgt vorwiegend als **Borsäure** über die Pflanzenwurzel. Als Schleppkraft zur Wurzel dient der Wasserstrom, weshalb die Regulierbarkeit des Aufnahmeprozesses gering ist. Der B Gehalt der Bodenlösung wird deshalb als Kriterium für die B Versorgung herangezogen (ausreichende Konzentration: 0,02 bis 0,25mg/l).

2.5 Bedeutung für die Pflanzen

Die B Gehalte der Pflanzen schwanken zwischen 2 und 100mg/kg Trockensubstanz.

Der B Transport ist in der Pflanze an den Transpirationssog gebunden. Es findet keine Umlagerung von den alten in junge Organe statt. B ist in der Pflanze wenig beweglich. B fördert die Bildung von Zellulose, Hemizellulose und Pektinen aus Glukose, fördert die Bildung von Lignin aus der Phosphorglukonsäure und verhindert damit die Bildung schädlicher Phenole (führen zur Schwarzfärbung). Ausreichende B Versorgung fördert stabile Zellwände und den Transport von Assimilaten aus den Blättern in die Speicherorgane. Beim Bor ist die Spanne zwischen ausreichender Versorgung und Überschuss sehr gering, so dass leicht Überdosierungen erfolgen können. Werden z. B. bei festgestelltem B-Mangel mehrere Jahre hintereinander B-haltige Düngemittel verabreicht, so kann es leicht zu B- Überschußschäden kommen, selbst bei B-anspruchsvollen Pflanzen, vor allem auf leichten Böden. Nach LEH (1978) sollten daher im Gemüsebau innerhalb einer Fruchtfolge nur Blumenkohl, Kohlrabi, Kohlrüben, Kopfkohl, Karotten und Sellerie mit B gedüngt werden.

Tabelle 4: Empfindlichkeit verschiedener Pflanzenarten gegenüber Bor (zB. Chapmann 1966, Katalymow 1969)

gering Schäden ab 4mg/l in Bodenlösung	mäßig Schäden ab 1mg/l in Bodenlösung	stark Schäden ab 0,3mg/l in Bodenlösung
Rote Rübe	Erbse	Bohnen
Kohlrübe	Tomate	Gurken
Blumenkohl	Sellerie	Birne
Rosenkohl		Apfel
Weißkohl		Weinreben
Kohlrabi		Hopfen
Rettich		Kirsche
Salat		Erdbeeren
Karotten		
Porree		
Zwiebel		
Spargel		
Paprika		
Spinat		

3. Molybdän [Mo]

Molybdän ist für Pflanze, Tier und Mensch ein lebensnotwendiges Spurenelement. Zu hohe Konzentrationen führen bei Wiederkäuern zu toxischen Wirkungen (Mölybdänose-Symptom Durchfall).

3.1 Vorkommen

Die mittleren Mo Gehalte der kontinentalen Kruste liegen bei ca. 1,5mg/kg. In den Gesteinen reicht er von 0,2 bis 1,8mg/kg (siehe Tabelle 1). Sandstein und sandige Lockersedimente sind meist arm an Mo. Hohe Gehalte weisen Sedimente auf, welche organische Substanzen enthalten (zB Bitumenschiefer, bis 2000mg/kg). Meist liegt Mo als Gitterbestandteil von Silikaten vor (zB höhere Gehalte bei Olivin, Biotit, geringere Gehalte in Feldspaten). In Böden liegt der Mo Gehalt oft zwischen 0,2 und 5mg/kg.

3.2 Verwitterung

Bei der Verwitterung gelangt Mo als **Molybdat [MoO₄]** in die Bodenlösung und wird von Fe und Al Oxiden und Hydroxiden spezifisch gebunden. Hier ist das MoO₄ zunächst austauschbar, es geht aber recht schnell in einen nicht austauschbaren Zustand über. Die Konzentrationen in der Bodenlösung liegen meist zwischen 2 und 10µg/l. Die Bindung ist umso stärker, je tiefer der pH Wert ist. Dadurch steigt Mo Mangel bei fallenden pH Werten. Mit Zunahme des pH Wertes wird Mo mobilisiert.

Mangel: bei niedrigen pH Werten

Mobilisierung: Kalkung saurer Böden
Zufuhr frischer organischer Substanz

3.3 Bedeutung für den Boden

Mo ist ein wichtiger Bestandteil vielfältiger Enzyme von Organismen der Bodenfauna und Bodenflora. Zum Beispiel wird die Phytase Aktivität, ein Enzym welches für die Aufspaltung organischer Phosphorverbindungen in pflanzenverfügbare Formen verantwortlich ist, von Mo maßgeblich beeinflusst.

3.4 Pflanzenaufnahme

Die Aufnahme erfolgt vorwiegend als **Molybdat [MoO₄]**. Sulfat [SO₄] kann den Prozess kompetitiv hemmen. Bei Mo Überversorgung sollen deshalb SO₄ haltige Dünger verabreicht werden. Andererseits führt SO₄ Überschuss zu Mo Mangel. Die Beweglichkeit in der Pflanze ist eingeschränkt, deshalb sind Wurzeln Mo reicher als Sprosse, der Gehalt im Stengel höher als jener im Blatt.

3.5 Bedeutung für die Pflanzen

Der Bedarf der Pflanzen an Mo ist geringer als an anderen Spurenelementen. Die Pflanzengehalte liegen zwischen 0,5 und 5mg/kg Trockensubstanz. Bedürftigkeit siehe Tabelle 3.

Eine der wichtigsten Funktionen nimmt Mo als Bestandteil von Enzymen ein, wo es oft mit Fe (Eisen) vergesellschaftet ist. Das wichtigste Enzym ist **Nitratreduktase**. Die Nitratreduktase überführt das durch die Pflanzenwurzel aufgenommene Nitrat [NO₃] in Nitrit [NO₂]. Die weitere Reduktion zu NH₃ erfolgt durch das Fe im Enzym. Aus dem NH₃ können Eiweißverbindungen aufgebaut werden. Forschungen ergaben, dass bei Mo Gehalten von 3000 Atomen pro Zelle die Nitratreduktase ausreichend gebildet wird, bei Gehalten von <1700 Atomen pro Zelle, reichert sich Nitrat in den Pflanzen an, dieses ist für die Pflanzen giftig und wird in den Blattvakuolen „entsorgt“. Solche Pflanzen weisen Stickstoffmangel auf, obwohl sich viel Stickstoff in der Pflanze befindet. Dies ist auch der Grund, weshalb Keimlinge bei ausschliesslicher Nitrat Ernährung kümmern (Nitratreduktase wird erst mit zunehmender Entwicklung der keimenden Pflanze gebildet). Der Mo Bedarf der Pflanzen ist ebenso bei der Ernährung mit Nitrat höher, als bei der Ernährung mit Ammonium [NH₄]. Von besonderer Wichtigkeit ist Mo für die N Bindung von Knöllchenbakterien!

Währenddem Mo Toxizität bei Pflanzen erst bei hohen Mo Konzentrationen auftritt (> 800ppm in der Trockensubstanz), ist die Verträglichkeit bei Wiederkäuern viel niedriger (5-10ppm)!

4. Zink [Zn]

Zink ist für Pflanze, Tier und Mensch ein lebensnotwendiges Spurenelement. Bei sehr hohen Gehalten kann Zn toxisch auf Pflanzen und Mikroorganismen wirken. Beim Menschen ist chronische Zinktoxizität als Folge einer hohen Zinkaufnahme nicht bekannt.

4.1 Vorkommen

Die mittleren Zn Gehalte der Gesteine liegen zwischen 15 und 100mg/kg. Sandstein enthält in der Regel wenig, Tonstein dagegen viel Zn. In Magmatischen Gesteinen liegt Zn als ZnS vor, in Silikatischen Gesteinen im Kristallgitter gebunden.

Im Boden schwanken die Gehalte häufig zwischen 10 und 80mg/kg.

4.2 Verwitterung

Die Löslichkeit von Zn wird vor allem durch den pH Wert beeinflusst.

Zn ist vor allem an die organische Substanz gebunden (40 bis 60%), an Fe, Mn und Al Oxide und Hydroxide adsorbiert und in Gitter von Tonmineralen und anderen Silikaten festgelegt.

Bei pH Werten < 5 geht Zn vermehrt in Lösung, die Zn Gehalte in der Bodenlösung steigen stark an (häufig sind Werte zwischen 0,001 und 0,8mg/l).

Mangel: bei neutralen/alkalischen Böden
bei hohen Kalkgehalten
bei hohen Phosphorgehalten (hoher P Düngung)

Mobilisierung: Maßnahmen, welche die Säureproduktion erhöhen (zB Steigerung der mikrobiologischen Aktivität)
Reduktion der P Düngung

4.3 Bedeutung für den Boden

Zink nimmt eine wichtige Stellung vieler Enzymreaktionen im Eiweißstoffwechsel und den Nucleinsäurestoffwechsel ein.

4.4 Pflanzenaufnahme

Von den Pflanzen wird Zink vorwiegend als **Zn-Ion [Zn²⁺]** aufgenommen, wobei auf Grund der geringen Zn -Gehalte der Bodenlösung und der geringen Beweglichkeit der Zn Ionen im Boden, der unmittelbare Kontakt zwischen Wurzel und Bodenpartikeln eine wesentliche Rolle spielt. Das Zn-Aufnahmevermögen der einzelnen Pflanzenarten ist sehr unterschiedlich. Unter gleichen Kulturbedingungen nahmen z. B. Mais 60%, Tomaten dagegen nur 30% des angebotenen Zinks auf.

Die Zn-Gehalte der Pflanzen betragen ein Mehrfaches der Gehalte an Mo und Cu; sie liegen etwa zwischen 20 und 100ppm und werden im Allgemeinen als normal angesehen, wobei 20 ppm als "kritischer Zn-Gehalt" bzw. 15 " 20 ppm als "kritischer Zn-Bereich" angesehen werden.

Wichtig sind die Verhältnisse zu Cu und Fe (siehe Tabelle 2).

Die Beweglichkeit von Zn in der Pflanze ist gering, jedoch besser als bei B und Mo. Die Zn Gehalte sind deshalb in jungen Organen geringer als in älteren. Bei hohen N/Zn Verhältnissen in der Pflanze wird die Zn Beweglichkeit durch die Bildung unbeweglicher Zn Eiweiskomplexe weiter reduziert.

4.5 Bedeutung für die Pflanzen

Bedürftigkeit siehe Tabelle 3. Ein seit langem bekanntes und im Stoffwechsel wichtiges Enzym ist die Zn haltige Kohlensäure-Anhydrase mit 0,33% Zn (auf 1 Molekül Eiweiß kommen 2 Zn Atome). Weiters ist es Bestandteil von Enzymen im Eiweiß- und Nucleinsäurestoffwechsel.

5. Mangan [Mn]

Mangan ist ein für alle Lebewesen essentielles Element. Seine Funktionen hängen mit seinem Vorkommen in Enzymen zusammen.

5.1 Vorkommen

Der mittlere Mn Gehalt der Erdkruste beträgt 800mg/kg und der verschiedenen Gesteine zwischen 50 und 1600mg/kg (siehe Tabelle 1). Die Mn Gehalte der Böden liegen meist zwischen 40 und 1000mg/kg. Sandige Böden gelten als besonders Mn arm, Böden aus vulkanischen Gesteinen als besonders Mn reich.

In Böden liegt Mn vorwiegend als Manganoxid sowie in Silikaten und Carbonaten gebunden vor. Zudem kann es an Fe-Oxide und organische Komplexe gebunden sein.

5.2 Verwitterung

Im Verlauf der Verwitterung wird Mn stärker verlagert und ausgewaschen als zB Fe. Insbesondere können saure Böden und Böden in denen häufig reduktive Bedingungen (zB Wasserstau, Verdichtung) an Mn verarmt sein. In der Bodenlösung kommt Mn als Ion oder organischer Komplex vor. Die Mobilität von Mn ist stark pH Wert abhängig. Die Erniedrigung um 1 pH Einheit bewirkt eine 100fache Zunahme von Mn in der Bodenlösung.

Der Mn Gehalt der Bodenlösung beträgt unter „normalen“ Bedingungen 0,001 bis 3mg/l.

Mangel: bei versauerten Böden
bei staunassen Böden

Mobilisierung: Maßnahmen, welche die Säureproduktion erhöhen (zB Steigerung der mikrobiologischen Aktivität)
Ausgeglichene Humuswirtschaft
Verdichten des Saatbeetes

5.3 Bedeutung für den Boden

Mn ist ein wichtiger Bestandteil vieler Enzyme für die Bodenflora und Bodenfauna. Eine wichtige Rolle nimmt es als Elektronenakzeptor/Donator bei wechselnden Luftverhältnissen im Boden für Bakterien ein.

5.4 Pflanzenaufnahme

Bedürftigkeit siehe Tabelle 3.

Pflanzen nehmen Mn als **Mn²⁺ Ion** auf. Dieser Prozess kann durch hohe Konzentrationen an Mg, Ca, Cu und Fe gehemmt werden. Der Transport in der Pflanze erfolgt hauptsächlich mit dem Transpirationsstrom, die Mobilisierung aus älteren Organen ist beschränkt. Daher tritt Mangel zuerst an jungen Blättern auf.

Im Vergleich zu anderen Makro- und Spurenelementen können die Mn-Gehalte der Pflanzen sowohl von Art zu Art als auch bei den gleichen Pflanzenarten je nach Standortbedingungen in sehr weiten Grenzen schwanken. Dies ist auf die überaus stark pH-abhängige Mn Verfügbarkeit sowie auf die durch unterschiedliche Redoxpotentiale der Pflanzenwurzeln und saure Wurzelausscheidungen der Pflanzen selbst zurückzuführen. Mn-reiche Pflanzen können 50 bis 60 mal mehr Mn enthalten als Mn-arme.

Auf Blättern gespritztes Mn wird nicht in andere Organe verlagert, weshalb mehrere Spritzungen notwendig sind.

Tabelle 5: Mn Konzentrationen versch. Pflanzen die in der selben Nährlösung gewachsen sind (0,55ppm Mn)

Pflanzenart	Mn im Spross	Pflanzenart	Mn im Spross
Tomaten	242	Spinat	922
Wicken	384	Erbsen	1367
Hafer	741	Salat	1378
Buchweizen	878	Sonnenblumen	1521

5.5 Bedeutung für die Pflanzen

Wichtiger Enzymbestandteil, die Photosynthese hängt direkt vom Mn Versorgung ab. Bei einigen Prozessen können sich Mg (Magnesium) und Mn ersetzen. Bei Mn Mangel sind sowohl die grünen, als auch die gelben Blattfarbstoffe reduziert.

Eine typische Krankheit ist die Dörrfleckenkrankheit. Die Zeigerpflanze dafür ist Hafer.

6. Eisen [Fe], Kupfer [Cu], Nickel [Ni] und Chlorid [Cl]

Diese Spurenelemente können im Rahmen dieser Veranstaltung leider nicht behandelt werden. Ihre essentielle Bedeutung für viele Prozesse des Stoffwechsels sind nachgewiesen.

Literatur (Auswahl):

- Bergmann, W. (1993): Ernährungsstörungen bei Kulturpflanzen, Entstehung, visuelle und analytische Diagnose. Gustav Fischer Verlag Jena-Stuttgart.
- Husz, G. (1981): Bodenuntersuchungssysteme, Erläuterung und Darstellung der wissenschaftlichen Grundlagen des Bodenuntersuchungssystem nach Husz unter Hervorhebung der Unterschiede und Vorteile gegenüber der wichtigsten In- und ausländischen Verfahren. Forschungsauftrag ZI.24.000/56-II13/81.
- Scheffer/Schachtschabel (2002): Lehrbuch der Bodenkunde, 15. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag.
- Schilling, G. (2000): Pflanzenernährung und Düngung. Verlag Eugen Ulmer.