Tagungsbeitrag zu:

Jahrestagung der DBG, Kommission VII

Titel der Tagung: Horizonte des Bodens Veranstalter: DBG

Termin und Ort der Tagung:

2.-7. September 2017, Göttingen

Berichte der DBG (nicht begutachtete Online-Publikation) http://www.dbges.de

Mobilisierbarkeit von Glucose-6-Phosphat und Orthophosphat aus Adsorptionskomplexen mit Ferrihydrit

Marc-O. Göbel¹, Friederike Adams¹, Jens Boy¹, Georg Guggenberger¹, Robert Mikutta²

Zusammenfassung

Die Mobilisierung von organischem Phosphor aus schwerverfügbaren Quellen wie mineral-organischen Assoziationen gewinnt im Zuge der Bodenentwicklung an Relevanz. Im Rahmen dieser Studie wurde die Mobilisierbarkeit von organischem Phosphor (in Form von Glucose-6-Phosphat) aus Adsorptionskomplexen mit Ferrihydrit exemplarisch untersucht und mit der Mobilisierbarkeit von Orthophosphat verglichen. Dabei zeigte sich, dass Glucose-6-Phosphat durch Auflösung der Adsorptionskomplexe mittels organischer Liganden (Oxalat, Ascorbat und Desferrioxamin B) in stärkerem Maße mobilisiert werden kann als Orthophosphat. Dies lässt sich vermutlich auf die bevorzugte Adsorption von Glucose-6-Phosphat an den äußeren Sorptionsplätzen des Ferrihydrits und eine damit einhergehende leichtere Zugänglichkeit für die organischen Liganden zurückführen.

Schlüsselworte: Bioverfügbarkeit, Eisenoxide, Organische Säuren, Phosphor, Siderophore

e-mail: goebel@ifbk.uni-hannover.de

1. Einleitung

Phosphor (P) ist ein essentielles Nährelement und liegt im Boden sowohl in anorganischer (Orthophosphat, OP) als auch organischer Form vor. Im Zuge der Bodenentwicklung kommt es durch Einbau von anorganischem P in organische Verbindungen zu einem Verlust leicht verfügbarer P-Quellen und zu einer relativen Anreicherung von organisch gebundenem P. Durch Adsorption organischer P-Verbindungen an schwach-kristallinen Eisen (Fe)-Oxiden wie Ferrihydrit entstehen mineral-organische P-Assoziationen, wodurch die P-Verfügbarkeit weiter abnehmen kann. Während das Bindungsverhalten von OP an Ferrihydrit und dessen Mobilisierbarkeit bereits intensiv untersucht wurden, existieren hinsichtlich organischer P-Verbindungen nur wenige Informationen.

Im Rahmen dieser Studie wurde daher die Mobilisierbarkeit von organischem P (in Form von Glucose-6-Phosphat, G6P) aus Ferrihydrit-P-Assoziationen exemplarisch untersucht und mit der Mobilisierbarkeit von OP verglichen. Hierzu wurden Versuche mit Ferrihydrit-G6P- und Ferrihydrit-OP-Adsorptionskomplexen durchgeführt und die P- und Fe-Freisetzung durch Auflösung mittels organischer Säuren (Oxalat und Ascorbat) und eines Siderophors (Desferrioxamin B, DFOB) analysiert.

2. Material und Methoden

Zur Präparation der Adsorptionskomplexe (Abb. 1) wurden 6.3 mmol Ferrihydrit in 500 mL 10 mM KCl suspendiert (pH 4) und für 16 h equilibriert. Der Suspension wurden 500 mL 0.2 mM NaH₂PO₄ (OP) bzw. 0.2 mM C₆H₁₂O₉PNa (G₆P) hinzugefügt und für 24 h geschüttelt. Anschließend wurde das Material gefriergetrocknet und charakterisiert (Elementgehalte, spezifische Oberfläche, Porenvolumen, elektrophoretische Mobilität, siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Chemisch-physikalische Eigenschaften der Adsorptionskomplexe

Adsorptions- komplexe	Fe	Р	С	Spezifische Oberfläche	Porenvolumen	Elektrophoret. Mobilität
	mg g ⁻¹	mg g ^{−1}	mg g ⁻¹	m ² g ⁻¹	mm ³ g ⁻¹	10 ⁻⁶ m ² s ⁻¹ V ⁻¹
Fh-OP	424.9	5.3	2.4	221.1	150	0.48
	± 0.9	± 0.1	± 0.1	± 2.4	± 1	± 0.07
Fh-G6P	362.9	4.7	16.3	229.7	160	2.51
	+22	+0.4	+01	+26	+6	+0.07

¹Institut für Bodenkunde. Leibniz Universität Hannover, Herrenhäuser Str. 2, D-30419 Hannover, Germany

²Bodenkunde und Bodenschutz, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Von-Seckendorff-Platz 3, 06120 Halle, Germany

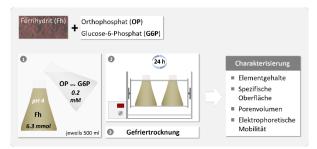


Abb. 1. Präparation der Adsorptionskomplexe

Für die Freisetzungsexperimente wurden die Adsorptionskomplexe (~0.2 g L⁻¹ Fe) in lichtundurchlässigen Glasgefäßen suspendiert (10 mM KCl + 4 µM NaN₃) (Abb. 2). Nach pH-Einstellung (pH 4, HCl) und Equilibrierung für 20 min wurden die entsprechenden Ligandenlösungen (Oxalsäure, Ascorbinsäure, Desferrioxamin B) hinzugegeben. Aliquote (10 mL) wurden nach 10, 20, 40, 60, 90, 120, 240 und 480 min entnommen und durch 0.2-µm Celluloseacetat-Filter filtriert. Nach jeder Aliquotenentnahme wurde der pH-Wert readjustiert. Die Fe- und P-Konzentrationen wurden mittels ICP-OES in dreifacher Wiederholung bestimmt.

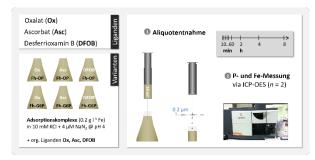


Abb. 2. Freisetzungsexperimente

3. Ergebnisse und Diskussion

Unabhängig von der Art der Adsorptionskomplexe (OP vs. G6P) zeigte Oxalat ein höheres P-Mobilisierungspotential als Ascorbat und DFOB (Abb. 3). Das hohe P-Mobilisierungspotential von Oxalat lässt sich durch die negative Ladung der dominanten Oxalat-Spezies bei pH 4 und die damit verbundene elektrostatische Anziehung zu den positiv geladenen Oberflächen erklären, wodurch die Auflösung der Adsorptionskomplexe begünstigt wird. Generell zeigte sich nur ein schwacher Zusammenhang zwischen P- und Fe-Freisetzung (Abb. 3), was mit der Re-Adsorption

von P an Ferrihydrit zu erklären ist. Um die potentielle P-Mobilisierbarkeit zu vergleichen und den Einfluss der Re-Adsorption zu minimieren, wurde die initiale (0–20 min) P-Freisetzung betrachtet. Hier zeigte sich eine stärkere Freisetzung von G6P im Vergleich zu OP.

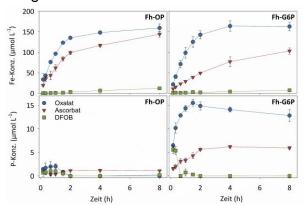


Abb. 3. Freisetzung von Eisen (oben) und Phosphor (unten) aus Ferrihydrit-Orthophosphat- (Fh-OP, links) und Ferrihydrit-Glucose-6-Phosphat- (Fh-G6P, rechts) Adsorptionskomplexen durch verschiedene Liganden (Oxalat, Ascorbat und Desferrioxamin B). Datenpunkte repräsentieren Mittelwerte (\pm SD; n=3)

4. Schlussfolgerungen

Ferrihydrit-assoziierter organischer Phosphor in Form von Glucose-6-Phosphat ist leichter durch organische Liganden mobilisierbar und damit potentiell besser bioverfügbar als Orthophosphat. Dies lässt sich vermutlich auf die präferenzielle Adsorption an den äußeren Sorptionsplätzen des Ferrihydrits und eine damit einhergehende bessere Erreichbarkeit für die organischen Liganden (v.a. Oxalat) zurückführen. Orthophosphat kann aufgrund seiner geringeren Molekülgröße leichter in das Innere des Ferrihydrits diffundieren und ist somit schlechter erreichbar für die organischen Liganden.

Literatur

Goebel, M.-O., Adams, F., Boy, J., Guggenberger, G., Mikutta, R. 2017. Mobilization of glucose-6-phosphate from ferrihydrite by ligand-promoted dissolution is higher than of orthophosphate. Journal of Plant Nutrition and Soil Science 180, 279-282.