

# Abschlussbericht

Förderkennzeichen:	SAS-2015-IOW-LWC		
Zuwendungsempfänger:	Universität Rostock, Agrar- und		
	Umweltwissenschaftliche Fakultät, Professur für		
	Bodenkunde, Prof. Leinweber		
Kooperationspartner:	Universität Rostock (AUF), Leibniz-Institut für		
	Katalyse e.V., Leibniz-Institut für		
	Ostseeforschung		
Vorhabensbezeichnung:	<sup>31</sup> P-NMR-Spektroskopie: Weiterentwicklung der		
	Methoden und Anwendung auf P-Verbindungen		
	und -Flüsse in der Umwelt (P-NMR)		
Laufzeit des Vorhabens:	15.06.2017 – 30.06.2018		
Autoren:	Julia Prüter, Thomas Leipe, Dirk Michalik, Peter		
	Leinweber		

Hinweis: Der Bericht sollte eine Länge von 8 bis 10 Seiten nicht überschreiten!



# Inhaltsverzeichnis

Kapitel	Seite
1 Zusammenfassung und Schlussfolgerung	1
2 Einleitung und Ziele des Projektes	1
3 Material und Methoden	3
4 Ergebnisse	6
5 Diskussion	10
6 weitere Leistungen aus dem Projekt*	12
7 Literaturverzeichnis	12
Danksagung	13
Anhang	-

\* z.B. Beiträge auf Konferenzen, Publikationen (mit Status), Drittmittelanträge (mit Status)



# 1 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Phosphor (P) ist ein unverzichtbares Nährelement für lebende Organismen sowohl in terrestrischen als auch aquatischen Ökosystemen. Ein Überschuss kann allerdings schwerwiegende Umweltprobleme auslösen, wie zum Beispiel die Eutrophierung von Süßwasser und marinen Ökosystemen. Die Freisetzung von P aus Sedimenten in die Wassersäule hängt von der P-Speziierung, dem Vorkommen und der Labilität der verschiedenen P-Formen ab. Deshalb war es das Hauptziel dieses Projektes, die Methode der <sup>31</sup>P kernmagnetischen Kernresonanz-Spektroskopie (<sup>31</sup>P-NMR) zu nutzen, um eine möglichst genaue Charakterisierung eines Probensatzes von Sedimenten entlang eines Transektes von norddeutschen Küstengewässern bis in die zentrale Ostsee zu erreichen.

Die Ergebnisse der <sup>31</sup>P-NMR Spektroskopie zeigen, dass die Vielfalt der verschiedenen Mono- und Diester-P-Verbindungen mit zunehmender Entfernung von der Küste abnimmt und dass hohe Anteile an stabilerem Orthophosphat insbesondere in größeren Wassertiefen vorhanden sind. Es ergibt sich ein Trend von labilen hin zu weniger aber dafür stabileren P-Verbindungen vielen mit abnehmendem terrestrischen und zunehmendem aquatischen Einfluss in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der komplementären Methoden der Ρ Fraktionierung sequenziellen und der synchrotron-basierten Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES). Diese Informationen können die Entwicklung von Maßnahmen zur Verringerung überschüssiger P-Einträge in aquatische Umgebungen unterstützen und damit einen grundlegenden Beitrag zum Umweltschutz leisten.

#### 2 Einleitung und Ziele des Projektes

P als essentielles Nährelement für Lebewesen und als unverzichtbarer Bestandteil von Düngern in der landwirtschaftlichen Produktion ist einer der Hauptfaktoren für die Eutrophierung von Süßwasser und marinen Ökosystemen. Die Eutrophierung ist weltweit eines der gravierendsten Umweltprobleme, da zahlreiche negative Auswirkungen wie z.B. verringerte Fischerträge, eine Verschlechterung der Qualität von Trinkwasser (Meissner & Leinweber 2004), exzessive Algenblüten sowie Veränderungen in der Artenzusammensetzung die Folge sein können (Nausch 2011).



Die beiden Hauptwege, auf denen P in aquatische Ökosysteme gelangt, sind externe Einträge z.B. aus der Landwirtschaft und die Phosphorfreisetzung aus Sedimenten am Gewässergrund (Bai et al. 2009). Das Ausmaß des Beitrags von sedimentbasierten P-Einträgen zur Eutrophierung hängt vom Vorkommen unterschiedlicher P-Spezies, ihrer Verteilung und Stabilität ab (Ahlgren et al. 2005; Zhang et al. 2008; Shinohara et al. 2012). Zu Gesamt-P Gehalten in Sedimenten und landwirtschaftlich genutzten Böden gibt es bereits zahlreiche Untersuchungen (z.B. Anderson und Delaney 2000; Strokal und Kroeze 2013; Stevenson und Cole 1999; Tunney et al. 2003), allerdings sind P-Bindungsprozesse und Prozesse der Mobilisierung noch nicht hinreichend bekannt, um sie nachhaltig steuern zu können (Koch et al. 2018).

Die <sup>31</sup>P Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) ermöglicht eine direkte Charakterisierung besonders von organischen P-Verbindungen auf molekularer Ebene. Allerdings ist die NMR-Spektroskopie im Vergleich mit anderen analytischen Methoden nicht sehr empfindlich und operiert häufig an bzw. unterhalb der Nachweisgrenze. Eine z.T. drastische Verlängerung der Meßzeit führt allerdings nicht dazu, diesen Nachteil zu kompensieren und kann auch nur innerhalb eines überschaubaren Zeitraumes erfolgen. Auf der einen Seite ist der Intensitätszuwachs der Signale in den Messungen nach mehreren Tagen beschränkt. Auf der anderen Seite können extrem lange Meßzeiten zu Veränderungen innerhalb der Probenzusammensetzung führen. Eine Erhöhung der Gesamtkonzentration der NMR-Proben ist leider nur innerhalb eines geringen Bereiches möglich, da sich ansonsten die Viskosität der Lösungen erhöht und das Signal zu Rausch Verhältnis auf Kosten der Linienbreiten stagniert, bzw. sogar verringert. In den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren liegen die Signale der zu untersuchenden Spezies, besonders die im Bereich der Orthophosphat-Monoester, eng beieinander (Vestergren et al. 2012). In Sediment- und Bodenproben treten außerdem häufig hohe Anteile von Eisen oder Mangan auf, welche für die Probenvorbereitung für die <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie co-extrahiert werden müssen, da sie ansonsten die Qualität der <sup>31</sup>P-NMR-Spektren beeinträchtigen können, indem sie unter anderem die Auflösung der Spektren durch eine Erhöhung der Linienbreiten verschlechtern (Cade-Menun 2005). Die Durchführung von sogenannten Spiking-Experimenten, um spezifische P-Verbindungen zu identifizieren, wird dadurch stark erschwert. Eine Maßnahme, die Qualität der Spektren zu verbessern, besteht darin, überschüssige Metallionen durch eine zusätzliche Sulfid-Behandlung in den extrahierten Proben auszufällen (Vestergren et al. 2012). Der hohe Sulfid-

2



Überschuss hält reduzierende Bedingungen während der Probenvorbehandlung aufrecht und soll störende paramagnetische Fe-Verbindungen weitgehend vollständig ausfällen (Vestergren et al. 2012), was mit der früheren einfachen NaOH/EDTA-Extraktion nur unvollständig gelingt. Außerdem werden dadurch auch zusätzlich weitere Begleitstoffe entfernt was sich positiv auf die Viskosität auswirkt. Ziel des vorliegenden Projektes war es, die von Vestergren et al. (2012) vorgeschlagenen methodischen Verbesserungen der Probenvorbehandlung der <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie zu erproben und ihre Wirkung nachzuweisen. Im Erfolgsfalle sollte dann ein Transekt von Sedimentproben aus küstennahen Gewässern und der Ostsee mithilfe der verbesserten <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie untersucht sowie gemeinsam mit chemischen Fraktionierungen und der Röntgenabsorptions-Nahkantenspektroskopie (P-XANES) Analyse eine möglichst gute Charakterisierung des P-Status der Proben erreicht werden. Die übergeordnete wissenschaftliche Fragestellung besteht in der Erkenntnis von P-Umsetzungen während des Transfers von terrestrischen in aquatische Ökosysteme.

#### **3 Material und Methoden**

Die Sedimentproben aus Flussmündungen in M-V, dem Bodden bis in das zentrale Ostseebecken (Abb. 1) wurden in Kooperation mit Dr. T. Leipe vom Leibniz Institut für Ostseeforschung Warnemünde (IOW) ausgewählt und analysiert. Die genauen Koordinaten und Ursprünge der Sedimente sind in Tabelle 1 aufgelistet. Die <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie zur Untersuchung der vorkommenden organischen P-Verbindungen in den Proben wurde in Kooperation mit Dr. D. Michalik am Institut für Chemie der Universität Rostock bzw. Leibniz-Institut für Katalyse (LIKAT) durchgeführt.

Die organischen P-Verbindungen sind vor Durchführung der <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie zuerst aus den Sedimentproben zu extrahieren. Dafür werden 1,5 g der trockenen, gemahlenen Probe für 16 Stunden in 30 mL Extraktionslösung, bestehend aus 0,25 M NaOH und 0,05 M Na<sub>2</sub>EDTA, geschüttelt. Anschließend werden die Proben zentrifugiert und der Überstand bei -80°C lyophilisiert. Nach der Gefriertrocknung folgt eine Na<sub>2</sub>S-Behandlung der Proben, um störende paramagnetische Ionen aus den NaOH/Na<sub>2</sub>EDTA Extrakten zu entfernen. Dazu werden 0,1 g gefriergetrocknetes Material in einer Mischung aus 30 % NaOD und D<sub>2</sub>O gelöst. Zu dieser Lösung werden 0,5 g Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O Pulver hinzugegeben und erneut für 16 Stunden



geschüttelt. Anschließend werden die Proben ultrazentrifugiert und 0,4 mL des Überstandes werden in 5 mm NMR-Röhrchen überführt. Die <sup>31</sup>P-NMR Spektren wurden z.T. unter quantitativen Bedingungen mit einem AVANCE 500 Spektrometer der Firma Bruker im Institut für Chemie der Universität Rostock aufgenommen und anschließend mit der Bruker Standardsoftware TopSpin bearbeitet und ausgewertet. Die Intensitäten der Signale in den Spektren wurden bestimmt und die Anteile der einzelnen P-Verbindungen in der Probe in mg P kg<sup>-1</sup> Probe ausgedrückt. Weiterhin wurden Spiking- und Quantifizierungsexperimente durchgeführt, um organische P-Verbindungen zu identifizieren und ihre Gehalte in der jeweiligen Probe zu bestimmen.

Tabelle 1: Probennamen, Herkunft, Koordinaten, Jahr der Probenahme, Beprobungsmethode, Wassertiefe und Sedimenttiefe der untersuchten Sedimente

Probe	Herkunft	Koordinaten Jahr o Probena		Beprobungs- methode	Wasser- tiefe	Sediment- tiefe
					m	Cm
RE	Recknitz	54° 14.85 N; 12° 28.02 E	2016	UWITEC Rohr	2	0 – 10
SB	Saaler Bodden	54° 15.18 N; 12° 25.24 E	2016	UWITEC Rohr	2	0-6
MB	Mecklenburger Bucht	54° 14.40 N; 11° 29.40 E	1982	Van Veen Greifer	24	0 – 30
AB1	Arkona Becken	54° 55.30 N; 13° 44.10 E	2013	Multi-Corer	46	18 – 21
AB2	Arkona Becken	54° 55.50 N; 13° 30.00 E	1982	Van Veen Greifer	48	0 – 30
GB	Gotland Becken	57° 19.20 N; 20° 03.00 E	2013	Multi-Corer	247	0 – 20





Abbildung 1: Position der Sedimentproben RE und SB in küstennahen Gewässern Norddeutschlands und der Sedimentproben MB, AB1, AB2 und GB in der Ostsee



# 4 Ergebnisse

In Folge der zusätzlichen Sulfid-Probenvorbehandlung wurden in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren unter gleichen Messbedingungen die Signale derselben Probe besser sichtbar als im Vergleich zur Messung nach der traditionellen Probenvorbereitung mit NaOH/EDTA. Abbildung 2 zeigt die Unterschiede zwischen den Spektren nach den beiden Probenvorbereitungen am Beispiel der Probe RE. In der Messung mit zusätzlicher Sulfid-Behandlung tauchen Signale in der Monoester- und Diester-Region auf, welche nach der traditionellen Extraktion nicht sichtbar waren. Unklar bleibt jedoch, inwieweit einzeln auftretende Signale Produkte der Diester-Hydrolyse sind oder ob durch andere Effekte, ausgelöst durch hohe pH-Werte während der Sulfid-Behandlung, weitere Verbindungen abgebaut oder umgewandelt werden.

Die durchschnittliche Extrahierbarkeit von P mit NaOH/EDTA im Vergleich zu Gesamt-P (P<sub>t</sub>) liegt bei 59% und reicht von 41% in MB bis 88% in RE (Tabelle 2).  $\beta$ -Glycerophosphat ( $\beta$ -Glycerol) und Adenosin-5'-monophosphat (AMP) wurden in allen Proben außer MB identifiziert. Nach einer Anpassung der chemischen Verschiebung von Orthophosphat auf 6,0 ppm konnte die Spektrenbibliothek von Cade-Menun (2015) als grobe Orientierung für die Signalzuordnung genutzt werden. Allerdings zeigte sich eine Kalibrierung der <sup>31</sup>P-NMR-Spektren auf das Signal des Orthophosphats als nicht ausreichend reproduzierbar, da die chemische Verschiebung von Spezies mit einem Deprotonierunsschritt bei sehr hohen pH-Werten dafür zu stark schwanken. Signale von P-Verbindungen traten zwar nahe der von Cade-Menun (2015) angegebenen Resonanzen auf; um aber eine korrekte Zuordnung zu gewährleisten, wurden eigene Spiking-Experimente zur genauen Substanzbestimmung notwendig und von uns durchgeführt.

Die Ergebnisse der <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie zeigen, dass Orthophosphat in allen Proben als dominanteste P-Verbindung auftritt. Folgende weitere P-Verbindungen wurden in den Sedimenten nachgewiesen:  $\alpha$ -Glycerophosphat ( $\alpha$ -Glycerol),  $\beta$ -Glycerol, Adenosinmonophosphat (AMP) und eine unbekannte Verbindung, welche in der Orthophosphat-Monoester-Region zwischen 5,5 und 3,3 ppm (Cade-Menun 2015) auftrat. Diese nicht identifizierte Verbindung erschien an einer Position von 5,24 ppm. D-Glucose 6-Phosphat Natriumsalz, Phytinsäure-Natriumsalzhydrat und D-myo-Inositol 1,4,5-Trisphosphat-Trinatriumsalz wurden in Spiking-Experimenten eingesetzt, um die unbekannte Verbindung einem dieser Standards zuzuordnen.

6



Allerdings war eine Zuordnung nicht möglich und die genannten Verbindungen mussten ausgeschlossen werden. Desoxyribonukleinsäure (DNS), als Verbindung der Diester-Region trat mit 8% und 3% in geringeren Anteilen in RE und AB1 und in vergleichsweise hohem Anteil in SB (17%) auf. Anorganisches Pyrophosphat (Pyro-P) erschien bei -4,1 ppm in RE und SB; diese Resonanz liegt im Bereich der durch Cade-Menun (2015) bestimmten Polyphosphate. Organisches P ( $P_o$ ) kann aus den Orthophosphat-Monoestern und Orthophosphat-Diestern zusammengefasst werden (Turner et al. 2005). Der mit der <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie bestimmte Anteil an  $P_o$  ist in AB2 mit 51% am höchsten, gefolgt von SB mit 43%. Darüber hinaus wurden keine  $P_o$ -Verbindungen in MB identifiziert und geringe Anteile in AB1 (6%) und GB (8%). Die Ergebnisse der komplementären Methoden P-XANES und sequenzielle P-Frak-

tionierung weisen in eine ähnliche Richtung. Es gibt eine signifikante Korrelation des extrahierten P's in den NaOH/EDTA-Extrakten und der Summe aus den P-Fraktionen Harz-P, NaHCO<sub>3</sub>-P<sub>i</sub>, NaHCO<sub>3</sub>-P<sub>o</sub>, NaOH-P<sub>i</sub> und NaOH-P<sub>o</sub> der sequenziellen P-Fraktionierung. Ein Vergleich des Anteils der anorganischen P-Verbindungen (P<sub>i</sub>) der <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie (Orthophosphat und Pyro-P) und der P<sub>i</sub>-Fraktionen der P Fraktionierung (Harz-P, NaHCO<sub>3</sub>-P<sub>i</sub> und NaOH-P<sub>i</sub>) zeigte ebenfalls eine signifikante Korrelation. P-XANES fand eine Verschiebung von vorwiegend Al- und Fegebundenem P und weniger Ca-P in den Sedimenten nahe der Küste hin zu ausschließlich Ca-gebundenem P in AB2 und GB, welche am weitesten von der Küste entfernt gelegen sind.





Abbildung 2: <sup>31</sup>P NMR Spektren der Probe RE. a) Traditionelle Extraktion mit NaOH/EDTA und b) zusätzliche Sulfid-Probenvorbehandlung, um paramagnetische Ionen zu entfernen. MDPA = Methylen Diphosphorsäure Natrium Salz. Der Orthophosphat Peak bei 6 ppm ist nicht in voller Höhe dargestellt.



Tabelle 2: P Gehalte der NaOH/Na<sub>2</sub>EDTA Extrakte ( $P_{EDTA}$ ) in mg kg<sup>-1</sup>, Anteile des mit NaOH/Na<sub>2</sub>EDTA extrahiertem P an gesamt-P P (% P<sub>t</sub>) der Sedimente und Gehalte der Verbindungen Orthophosphat (Ortho-P),  $\alpha$ -Glycerophosphat ( $\alpha$ -Glycerol),  $\beta$ -Glycerophosphat und Adenosine-5<sup>-</sup>-monophosphat ( $\beta$ -Glycerol/AMP), Desoxyribonukleinsäure (DNS), Pyrophosphat (Pyro-P) und unbekannte Verbindungen in mg kg<sup>-1</sup> und % bestimmt mit <sup>31</sup>P NMR Spektroskopie.

Sediment	Р <sub>ЕDTA</sub> mg kg <sup>-1</sup>	EDTA % Pt	Ortho-P		α-Glycerol		β-Glycerol/AMP		DNS		Pyro-P		Unbekannt
			mg kg⁻¹	(%)	mg kg⁻¹	(%)	mg kg⁻¹	(%)	mg kg⁻¹	(%)	mg kg⁻¹	(%)	mg kg <sup>-1</sup> (%)
RE	3505	88	2753	(79)	120	(3)	176	(5)	295	(8)	160	(5)	
SB	464	51	155	(33)	40	(9)	80	(17)	78	(17)	111	(24)	
MB	314	41	314	(100)									
AB1	2937	83	2752	(94)			90	(3)	96	(3)			
AB2	399	43	194	(49)			107	(27)					97 (24)
GB	504	50	465	(92)			39	(8)					



## **5** Diskussion

Die starke Korrelation der P<sub>i</sub>-Verbindungen der <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie und der P<sub>i</sub>-Fraktionen der sequenziellen P-Fraktionierung zeigen, dass die Verwendung von NaOH/EDTA als Extraktionsmittel für die <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie geeignet ist. Dabei hat sich die die NaOH/EDTA-Extraktion als bestmögliche Extraktionsmethode in der Mehrheit verschiedener Studien herausgestellt (Cade-Menun und Liu 2014).

Orthophosphat-Diester können während der Probenvorbereitung und Extraktion für die <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie zu Orthophosphat-Monoestern abgebaut werden (Turner et al. 2003). Pyro-P und geringe Mengen Orthophosphat können auf Abbauprodukte von Polyphosphaten im NaOH-Extrakt zurückzuführen sein (Hupfer et al. 1995). α-Glycerol und  $\beta$ -Glycerol sind ebenfalls bekannte Diester-Hydrolyseprodukte (Cade-Menun und Liu 2014) und können aus Diestern entstanden sein, die vor der Probenextraktion vorhanden waren (Koch et al. 2018). Insgesamt sind die Anteile des Diester-Hydrolyseproduktes  $\alpha$ -Glycerol jedoch gering und  $\beta$ -Glycerol trat ausschließlich in einem gemeinsamen Peak mit AMP auf. Es bleibt unklar, welchen Anteil  $\beta$ -Glycerol in SB und AB2 am gemeinsamen Peak (17% und 27%) mit AMP hat. Alle weiteren Anteile von Diester-Hydrolyseprodukten sind gering und sollten keine wesentlichen Auswirkungen auf die Ergebnisse haben. Lange Extraktionszeiten können größere Degradierungsprozesse und damit Veränderungen der Proben zur Folge haben (Cade-Menun und Liu 2014); deshalb sollte die angewendete Extraktionszeit von 16 Stunden in Kombination mit der Sulfid-Behandlung in zukünftigen Untersuchungen nach Möglichkeit verkürzt werden. Vestergren et al. (2012) konnte nachweisen, dass die Sulfid-Probenvorbereitung keinen Einfluss auf die Konzentration von P-Monoestern in <sup>31</sup>P-NMR-Spektren hat, allerdings hatte auch hier die längere Extraktionszeit und der Einfluss des hohen pH-Wertes eine stärkere Diester-Hydrolyse zur Folge.

Die mithilfe der <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie bestimmte Vielfalt der verschiedenen Monound Diester-P-Verbindungen nimmt mit zunehmender Entfernung der Sedimente von der Küste ab. Während in RE und SB zwei Orthophosphat-Monoester und ein -Diester vorhanden waren, befand sich in AB1 noch eine Monoester- und eine Diester-P-Verbindung, in AB2 noch zwei Monoester und in GB nur noch ein Orthophosphat-Monoester. Algren et al. (2005) stellte ebenfalls eine allgemeine Abnahme von Monoester-, Diester- und Pyro-P mit zunehmender Sedimenttiefe fest, was mit



dem Rückgang verschiedener P-Verbindungen in den vorliegenden Sedimenten mit zunehmender Wasser- und Sedimenttiefe einhergeht. Diese Tatsache könnte durch die fortlaufenden Abbauprozesse im Laufe der Zeit erklärt werden (Ahlgren et al. 2005). Pyro-P war ausschließlich in RE und SB vorhanden, welche aus Sedimenttiefen von 0 bis 10 cm und 0 bis 6 cm entnommen wurden. Ahlgren et al. (2005) fanden Pyro-P ebenfalls nur in den oberen Zentimetern von Sedimentkernen aus einem See in Schweden. Obwohl MB, AB2 und GB in Sedimenttiefen ab 0 cm entnommen wurden, reichen sie bis zu einer Tiefe von 30 cm und deshalb ist der Anteil der obere Zentimeter im Vergleich zu RE und SB geringer. Nach Condron et al. (1985) tragen Pyro-P Verbindungen vor allem zum biologischen P-Kreislauf von Mikroorganismen in Oberflächensedimenten und Böden bei.

Die abnehmende Vielfalt der P<sub>o</sub>-Verbindungen mit zunehmender Entfernung von der Küste, bestimmt mit der <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie, und die höheren Anteile an stabilerem Orthophosphat insbesondere in größeren Wassertiefen stimmen auch mit den Ergebnissen der komplementären XANES-Methode überein. Die vorwiegend Alund Fe-gebundenen P-Verbindungen, bestimmt mit XANES, in den Sedimenten nahe der Küste sind labiler gegenüber den überwiegend Ca-gebundenen P-Verbindungen (Ready et al. 1999) in weiter von der Küste entfernten Sedimenten in der Ostsee.

Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse der <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie mit den komplementären Methoden der sequenziellen P-Fraktionierung und XANES-Analysen rechtfertigt die Anwendung der <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie als Methode, um eine möglichst genaue Charakterisierung des P-Status von Sedimentproben zu erreichen. Dabei war die zusätzlich durchgeführte Sulfid-Behandlung während der Probenvorbereitung zielführend, indem sie mehr P-Verbindungen aufdeckte. Eine Möglichkeit, diese Methode in Zukunft weiter zu verbessern, besteht in der Optimierung der Extraktionszeit, welche lang genug sein soll, damit die Sulfid-Behandlung Wirkung zeigt, aber gleichzeitig so kurz ist, dass möglichst wenig Veränderungs- und Abbauprozesse in den Proben stattfinden. Zusammen mit komplementären elektronenmikroskopischen Analysen, die gegenwärtig von Dr. Leipe durchgeführt werden, sollen diese Ergebnisse in einer internationalen Zeitschrift publiziert werden.



#### 6 Weitere Leistungen aus dem Projekt

- Vortrag auf der "Leibniz Conference on Sustainable Development Goals" am 14.09.2018 in Berlin
- Vortrag auf dem internationalen P-Campus Symposium am 19.11.2018 in Dummerstorf

Durch die Projektarbeit mit der Entwicklung der Grundlagen ("proof of concept") für eine verbesserte <sup>31</sup>P-NMR-Analytik konnte die Bearbeiterin einen erfolgreichen Antrag für ein Landesgraduiertenstipendium stellen. Aus den Arbeiten des Anschubprojektes heraus konnte außerdem das Doktorandenprojekt "P pools and mobilization potential in lowlands and coastal regions" für die zweite Phase der Graduiertenschule des Leibniz-WissenschaftsCampus Phosphorforschung Rostock eingereicht werden.

# 7 Literaturverzeichnis

- Ahlgren, J., Tranvik, L., Gogool, A., Waldeback, M., Markides, K., Rydin, E. (2005) Sediment depth attenuation of biogenic phosphorus compounds measured by <sup>31</sup>P NMR. Environ. Sci. Technol. 39:867-872
- Anderson, L.D., Delaney, M.L. (2000) Sequential extraction and analysis of phosphorus in marine sediments: Streamlining of the SEDEX procedure. Limnol. Oceanogr. 45(2):509-515
- Bai, X.L., Ding, S.M., Fan, C.X., Liu, T., Shi, D., Zhang, L. (2009) Organic phosphorus species in surface sediments of a large, shallow, eutrophic lake, Lake Taihu, China. Environ. Pollut. 157:2507-2513
- Cade-Menun, B.J. (2005) Characterizing phosphorus in environmental and agricultural samples by 31P nuclear magnetic resonance spectroscopy. Talanta 66:359–371
- Cade-Menun, B., Liu, C.W. (2014) Solution Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Soils from 2005 to 2013: A Review of Sample Preparation and Experimental Parameters. Soil Sci. Soc. Am. J. 78:19
- Cade-Menun, B.J. (2015) Improved peak identification in 31P-NMR spectra of environmental samples with a standardized method and peak library. Geoderma 257–258:102–114
- Condron, L.M., Goh, K.M., Newman, R.H. (1985) Nature and distribution of soil phosphorus as revealed by a sequential extraction method followed by31P nuclear magnetic resonance analysis. J. Soil Sci. 36:199–207
- Hupfer, M., Gächter, R., Giovanoli, R. (1995) Transformation of phosphorus species in settling seston and during early sediment diagenesis. Aquat. Sci. 57:305–324
- Koch, M., Kruse, J., Eichler-Löbermann, B., Zimmer, D., Willbold, S., Leinweber, P., Siebers, N. (2018) Phosphorus stocks and speciation in soil profiles of a long-term fertilizer



experiment: Evidence from sequential fractionation, P *K*-edge XANES, and <sup>31</sup>P NMR spectroscopy. Geoderma 316:115-126

- Meissner, R., Leinweber, P. (2004) PROWATER: prevention of diffuse water pollution with phosphorus from degraded and re-wetted peat soils. UFZ Report 5/2004
- Nausch, G. (2011) Meeresverschmutzung und Meeresschutz: Eutrophierung der Ostsee. Chemie unserer Zeit 45:164-170
- Ready, K.R., Kadlec, R.H., Flaig, E., Gale, P.M. (1999) Phosphorus retention in streams and wetlands: A review. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 29:83–146
- Shinohara, R., Imai, A., Kawasaki, N., Komatsu, K., Kohzu, A., Miura, S., Sano, T., Satou, T., Tomioka, N. (2012) Biogenic phosphorus compounds in sediment and suspended particles in a shallow eutrophic lake: a <sup>31</sup>P-nuclear magnetic resonance (<sup>31</sup>P-NMR) study. Environ. Sci. Technol. 46:10572-10578
- Stevenson, F.J., Cole, M.A. (1999) Cycles of soils: Carbon, nitrogen, phosphorus, sulphur, micronutrients, 2<sup>nd</sup> edition. Wiley-Interscience, New York
- Strokal, M., Kroeze, C. (2013) Nitrogen and phosphorus inputs to the Black Sea in 1970-2050. Reg. Environ. Change 13:179-192
- Tunney, H., Csath, P., Ehlert, P. (2003) Approaches to calculating P balance at the fieldscale in Europe. J. Plant Nutr. Soil Sci. 166(4):438-446
- Turner, B.L., Cade-Menun, B.J., Condron, L.M., Newman, S. (2005) Extraction of soil organic phosphorus. Talanta 66:294–306
- Turner, B.L., Mahieu, N., Condron, L.M. (2003) Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Spectral Assignments of Phosphorus. Soil Sci. Soc. Am. J. 67:497-510
- Vestergren, J., Vincent, A.G., Jansson, M., Persson, P., Ilstedt, U., Gröbner, G., Giesler, R., Schleucher, J. (2012) High-resolution characterization of organic phosphorus in soil extracts using 2D 1H-31P NMR correlation spectroscopy. Environ. Sci. Technol. 46:3950–3956
- Zhang, R.Y., Wu, F.C., Liu, C.Q., Fu, P.Q., Li, W., Wang, L.Y., Liao, H.Q., Guo, J.Y. (2008) Characteristics of organic phosphorus fractions in different trophic sediments of lakes from the middle and lower reaches of Yangtze River region and Southwestern Plateau, China. Environ. Pollut. 152:366-372

#### Danksagung

Dem Leibniz-WissenschaftsCampus danken wir für die finanzielle Unterstützung des Anschub-Projektes. Für die Unterstützung während der <sup>31</sup>P NMR Untersuchungen geht ein großer Dank an Heike Borgwaldt; Institut für Chemie der Universität Rostock.