

## 1. P-Konzentrationen in Umweltproben

## 1.1 Bindungsformen des Phosphors

## 1.1.1 P-Bindungsformen in Böden

Dana Zimmer, Karen Baumann

Auch wenn die Gesamtelementkonzentration eines Elements in einer Umweltprobe immer bestimmt werden sollte, ist vielfach nicht die Gesamtkonzentration eines Elements, sondern seine Bioverfügbarkeit oder Bindungsform von Bedeutung. Für die einzelnen Umweltproben existieren daher unterschiedliche nasschemische Extraktionsmethoden, aber auch spektroskopische Methoden für das Element Phosphor.

Eine Übersicht über die P-Bindungsformen im Boden und den Einschränkungen und Schwierigkeiten bei der Bestimmung findet sich bei Cade-Menun und Liu (2013) und wird hier kurz wiedergegeben:

Im Boden liegt P als organisch gebundenes P und anorganisches P vor. Anorganisches P kann in Orthophosphat, Pyrophosphat und Polyphos**phate** unterteilt werden. Bei den natürlichen pH-Werten im Boden liegen Orthophosphate als H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>- oder HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> vor. Polyphosphate sind Ketten von Orthophosphaten mit einer Länge von 2 bis zu mehr als 100 Orthophosphatgruppen (Pyrophosphat). Das organische P wird in Orthophosphatmonoester, Orthophosphatdiester und Phosphonate, basierend auf der Bindung von P zu C, unterteilt (siehe auch Turner et al. 2005a). Orthophosphatmonoester haben die allgemeine Struktur ROPO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (wobei R ein organischer Rest ist), mit einem Orthophosphat pro C. Sie beinhalten Zuckerphosphate (z. B. Glucose-6-Phosphat), Mononucleotide Inositolphosphate. Orthophosphatdiester und [R10(R20)PO<sup>2-</sup>, wo R1 und R2 C-Reste sind] haben zwei C pro Orthophosphat. Das schließt Nukleinsäuren, Phospholipide und Lipoteichonsäure ein. Phosphonate unterscheiden sich von anderen organischen P-Formen, weil sie eine direkte C-P-Bindung haben (keine Esterbindung über O). Sie haben die Struktur RP(O)(OH)<sub>2</sub> und schließen 2-Aminoethylphosphonsäure (AEP), Antibiotika wie Fosfomycin und Agrochemikalien wie das Herbizid Glyphosat ein. Organische Polyphosphate wie Nicotinamidadenosindinucleotidphosphat (NADP) und Adenosintriphosphat (ATP) enthalten beide Monoester und Polyphosphatgruppen.



Es gibt verschiedene Methoden, um P im Boden zu charakterisieren, z. B. nasschemische, wie die sequentielle Extraktion (z. B. Hedley et al. 1982), und Singel-Extraktionen, die verschiedene P-Bindungsformen unterschiedlicher Bioverfügbarkeit/P-Bindung ansprechen sollen (z. B. DL-Extract, Oxalat-Extrakt), aber auch spektroskopische Methoden, die direkt die P-Bindungsformen bestimmen können (z. B. <sup>31</sup>P-NMR). Da die nasschemischen Methoden wie die sequentielle P-Extraktion operationell definiert sind (sh. auch Bacon und Davidson 2008, Rennert 2019), extrahieren bzw. bestimmen sie nicht die wahren Bindungsformen im Boden. Stattdessen basieren die P-Pools auf den Löslichkeiten der P-Verbindungen in den Extraktionsmitteln und es kann durch Extraktionsmittel auch zu Veränderungen der Bindungsformen kommen (siehe auch Bacon und Davidson 2008, Negassa und Leinweber 2009). In der Auswertung der Ergebnisse derartiger Extraktionen, wie z. B. dem Doppellaktat-Extrakt (DL) zur Ermittlung des pflanzenverfügbaren P (zur Abschätzung der notwendigen Düngung), ist als bevorzugt von "DLextrahierbarem P" statt "pflanzenverfügbarem P" zu sprechen.

Zusätzlich wird, bevorzugt bei sequentiellen Extraktionen wie der Hedley-Fraktionierung, in den Extrakten der kolorimetrisch (z. B. mittels Molbybdänblau) bestimmte P oft als "anorganischer P" (Pi) und die Differenz zum Gesamt-P der Fraktion (z. B. aus ICP-Messung) als "organischer P" (P<sub>o</sub>) bezeichnet. Diese Bezeichnung ist nicht vollständig richtig, da die kolorimetrische Analyse nicht das gesamte anorganische P misst. Es kann nur der Orthophophat-P-Anteil bestimmt werden, der mit dem Farbreagenz reagieren kann. Komplexe anorganische P-Formen wie Pyrophosphate und Polyphosphate oder kolloidales anorganisches P können nicht mit dem Farbreagenz reagieren und werden dem organischen P zugeordnet, obwohl sie kein C enthalten (siehe auch Condron und Newman 2011). Umgekehrt kann der niedrige pH-Wert des Farbreagenz organischen P und Polyphosphate degradieren und als Orthophosphat freisetzen, welche dann als anorganischer P erscheinen. Daher ist die Bezeichnung Molybdat-reaktives P und nichtreaktives P die korrektere Bezeichnung (Haygarth und Sharpley 2000, Felgentreu et al. 2018).



## Referenzen

- Bacon JR, Davidson CM (2008) Is there a future for sequential chemical extraction? Analyst, 133, 25–46, DOI: 10.1039/b711896a
- Cade-Menun B and Liu CW (2013) 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, 19–37, DOI: <a href="https://doi.org/10.2136/sssaj2013.05.0187dgs">10.2136/sssaj2013.05.0187dgs</a>
- Condron LM, Newman S (2011) Revisiting the fundamentals of phosphorus fractionation of sediments and soils. J Soils Sediments 11, 830–840, DOI: 10.1007/s11368-011-0363-2
- Felgentreu L, Nausch G, Bitschowsky F, Nausch M, Schulz-Bull D (2018) Colorimetric chemical differentiation and detection of phosphorus in eutrophic and high particulate waters: advantages of a new monitoring approach. Frontiers in Marine Science 5, article 212, DOI: 10.3389/fmars.2018.00212
- Haygarth PM, Sharpley AN (2000) Terminology for phosphorus transfer. Environ. Qual. 29, 10-1, DOI:  $10.2134/\text{jeq}2000.00472425002900010002x}$
- Hedley MJ, Stewart JWB., Chauhan BS (1982) Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions by cultivation practices and by laboratory incubations. Soil Sci. Soc. Am. J. 46, 970-976, DOI:
- 10.2136/sssaj1982.03615995004600050017x
- Negassa W, and Leinweber P (2009) How does the Hedley sequential phosphorus fractionation reflect impacts of land use and management on soil phosphorus: A review. J. Plant Nutr. Soil Sci. 172: 305–325, DOI: 10.1002/jpln.200800223
- Rennert T (2019) Wet-chemical extractions to characterise pedogenic Al and Fe species a critical review. Soil Res 57, 1–16, DOI: 10.1071/SR18299
- Turner BL, Cade-Menun BJ, Condron LM, Newman S (2005a) Extraction of soil organic phosphorus. Talanta 66: 294–306, DOI: 10.1016/j.talanta.2004.11.012

**For citation:** Zimmer D, Baumann K (*year of download*) Kapitel 1.1.1 P-Bindungsformen in Böden (Version 1.0) in Zimmer D, Baumann K, Berthold M, Schumann R: Handbuch zur Auswahl der Aufschluss- und Bestimmungsverfahren für Gesamtphosphor in Umweltproben. DOI: 10.12754/misc-2018-0001