

## Einleitung

Germanium (Ge) ist heute ein begehrter Rohstoff, dessen Versorgung aufgrund kaum vorhandener Lagerstätten begrenzt ist (Rosenberg 2009). Andererseits ist Ge in der Erdkruste nicht selten, sondern dispers in Böden verteilt. Die mittlere Konzentration von Germanium in Böden beträgt 1,6 mg/kg (KABATA-PENDIAS 2011). In vielen Böden und Bergbauhalden im Raum Freiberg (Mittelsachsen) sind zudem Ge-Konzentrationen bis zu 5 mg/kg keine Seltenheit (WICHE et al. 2013). Eine ökonomisch aussichtsreiche Methode für die Gewinnung des Halbmetalls ist deshalb das „Phytomining“. Allerdings ist die Bioverfügbarkeit von Ge im Boden nur sehr gering, was die Phytoextraktion, vor allem aus neutralen oder alkalischen Böden erschwert (Tyler und Olsson 2001). Organische Säuren als Bodenzusatzstoffe können die Mobilität von Germanium im Boden erhöhen (WICHE et al. 2014). Auch scheinen Mischkulturen mit Lupinen die Bioverfügbarkeit von Ge im Boden positiv beeinflussen zu können (WICHE et al. 2016a; WICHE et al. 2016b). Lupinen können über die Wurzeln große Mengen an organischen Säureanionen (hauptsächlich Citrat und Malat) in die Rhizosphäre abgeben (CU et al. 2005). Zusätzlich besitzen Lupinen ein hohes Potential über die Ausscheidung von Protonen, den pH-Wert der Rhizosphäre zu senken, wodurch die Mobilität von Phosphor und Spurenmetallen erhöht werden kann (GERKE et al. 1994; KAMH et al. 1999; CU et al. 2005). Bis heute ist die Rolle dieser Exsudate bei der Aufnahme von Ge in Pflanzen noch weitgehend ungeklärt.

Hauptziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der Einflüsse von Citronensäure auf die Mobilität von Ge im Boden und die Aufnahme in Pflanzen. Der Einfluss von Citronensäure als häufige Komponente von Wurzelexsudaten und mikrobiellen Prozessen in der Rhizosphäre wurde in Gewächshausversuchen am Beispiel von *Phalaris arundinacea* (Rohrgranzgras) und *Brassica napus* (Raps) untersucht. Dabei sollte insbesondere getestet werden, a) welchen Einfluss Citronensäure auf die Mobilität von Ge im Boden ausübt, b) ob Ge-Citrat Komplexe für Pflanzen verfügbar sind und c) inwiefern Unterschiede hinsichtlich des Aufnahmeverhaltens der untersuchten Pflanzenarten bestehen.

## Material und Methoden

### *Sand- und Bodenkulturen zur Untersuchung des Einflusses von Citronensäure auf die Pflanzenverfügbarkeit von Ge*

In Gewächshausversuchen wurden *Brassica napus* und *Phalaris arundinacea* in 12 Töpfen (3 l Volumen) mit einem Quarzsandgemisch, das als Modellsubstrat diente, kultiviert. Nach der Keimung und einer Etablierungsphase von 10 Tagen erhielten die Pflanzen wöchentlich 100 ml einer Lösung aus 10 µmol/l Germanium (als Ge(OH)<sub>4</sub>) zusammen mit einer modifizierten Hoagland-Nährlösung, die in allen folgenden Versuchen verwendet wurde (1 mM NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>,

0.5 mM KNO<sub>3</sub>, 0.25 mM (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.1 mM KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0.25 mM MgSO<sub>4</sub>, 0.25 mM CaCl<sub>2</sub>). Zur Abschätzung des Einflusses von Citronensäure auf die Bioverfügbarkeit von Germanium erhielt ein Teil der Pflanzen zusätzlich zu den Elementen 1 mmol/l Citronensäure. Der pH-Wert der Gießlösungen wurde mit einer 1 mol/l Kaliumhydroxid-Lösung auf pH 5,5 eingestellt. In der Gießlösung vorhandene Germanium-Spezies wurden mittels LC-ICP-MS bestimmt.

Zur Überprüfung der Übertragbarkeit der Ergebnisse aus den Sandversuchen auf reale Böden wurden *Brassica napus* und *Phalaris arundinacea* in einem zweiten Experiment in 12 Töpfen (3 l Volumen) auf Boden (schluffiger Lehm; pH-Wert (H<sub>2</sub>O): 7,6; EC: 497 µS/cm (10 g Boden/100 ml deionisiertes Wasser); Ge-Konzentration: 2,9 mg/kg) kultiviert. Nach der Keimung und einer 10 tägigen Etablierungsphase bekam die Hälfte der Pflanzen 1 mmol/l Citronensäure zusammen mit einer NPK-Nährlösung, während der zweite Teil der Pflanzen ausschließlich NPK-Nährlösung als Referenz erhielt. In diesem Versuch erfolgte keine künstliche Zugabe von Ge. Nach 8 Wochen Wachstumszeit wurden die Pflanzen beider Versuche getrennt nach Wurzel und Spross geerntet, bei 60 °C für 24 h getrocknet, gewogen und die Ge-Konzentration mittels ICP-MS bestimmt. Jede Versuchsvariante wurde 3-fach wiederholt.

#### *Extraktion des Bodens mit Citronensäure*

Der im Gewächshausversuch verwendete Boden wurde bei 60 °C für 24 h getrocknet, in Zentrifugenröhrchen eingewogen (1 g) und mit 50 ml Wasser (ultrapur) oder 1 mmol/l Citronensäure versetzt. Die Proben wurden 24 h im Horizontalschüttler extrahiert. Nach Ablauf der Zeit wurden die Proben 15 min. bei 4000 rpm zentrifugiert, filtriert (200 nm) und die Elementkonzentration in den Überständen mittels ICP-MS bestimmt.

#### *Identifikation von Ge-Spezies*

Die Gießlösungen aus den Gewächshausversuchen (Sandversuch) wurden mittels LC-ICP-MS hinsichtlich vorhandener Ge-Spezies untersucht. Dazu wurden die Lösungen in ein LC-System (Metrohm Professional IC) injiziert. Verwendet wurde eine ZIC-pHILIC Säule (Sequant) mit 80 % v/v Acetonitril und 20 % eines 40 mM Ammoniumacetat-Puffers (pH=6,8) als mobile Phase (0,2 ml/min). Durch einen Vergleich der Retentionszeiten mit hergestellten Standardproben (anorganisches Ge in Form von Ge(OH)<sub>4</sub> bzw. Ge-Citrat-Komplexen) war eine Identifikation der Bindungsformen von Germanium möglich. Die bisher ermittelte Nachweisgrenze des Verfahrens für Germanium beträgt 0,7 µg/l.

Wolfgang Merbach, Oliver Wiche, Jürgen Augustin (Hg.)

Bodenmikroben, Pflanzenwachstum und Humusfunktionen

25. Borkheider Seminar zur Ökophysiologie des Wurzelraumes

in der Stiftung Leucorea, Lutherstadt Wittenberg 23.- 24. September 2014

Entwicklungstendenzen der Landwirtschaft unter dem Einfluss der EU-Agrarförderungspolitik

Fachtagung Halle (Saale) am 18.3.2015

2017 / 154 S. / 19,80 € / ISBN 978-3-89574-918-6

Verlag Dr. Köster, Berlin / [www.verlag-koester.de](http://www.verlag-koester.de)

## Ergebnisse

### *Sandkulturen zur Untersuchung von pflanzenverfügbaren Bindungsformen*

Die Elementkonzentrationen in den Wurzeln von *Brassica napus* war mit 22 mg/kg um ein Vielfaches höher als in den oberirdischen Pflanzenteilen (4 mg/kg) (Abb. 1a, b). Dagegen waren die gemessenen Ge-Konzentrationen in den oberirdischen Pflanzenteilen von *Phalaris arundinacea* um den Faktor 10 höher als in den Wurzeln. Im Allgemeinen zeigte *Phalaris arundinacea* im Spross signifikant höhere Ge-Konzentrationen als *Brassica napus* ( $p = 0,003$ ). Die Zugabe von Citronensäure führte in den Pflanzenteilen beider Arten zu signifikant niedrigeren Ge-Konzentrationen, verglichen mit den Referenzpflanzen ( $p < 0,02$ ). Ein negativer Effekt der Säurezugabe auf die entwickelte Sprossbiomasse konnte nicht festgestellt werden. Die Biomassen in den Versuchsvarianten waren nicht signifikant verschieden ( $p > 0,05$ ).

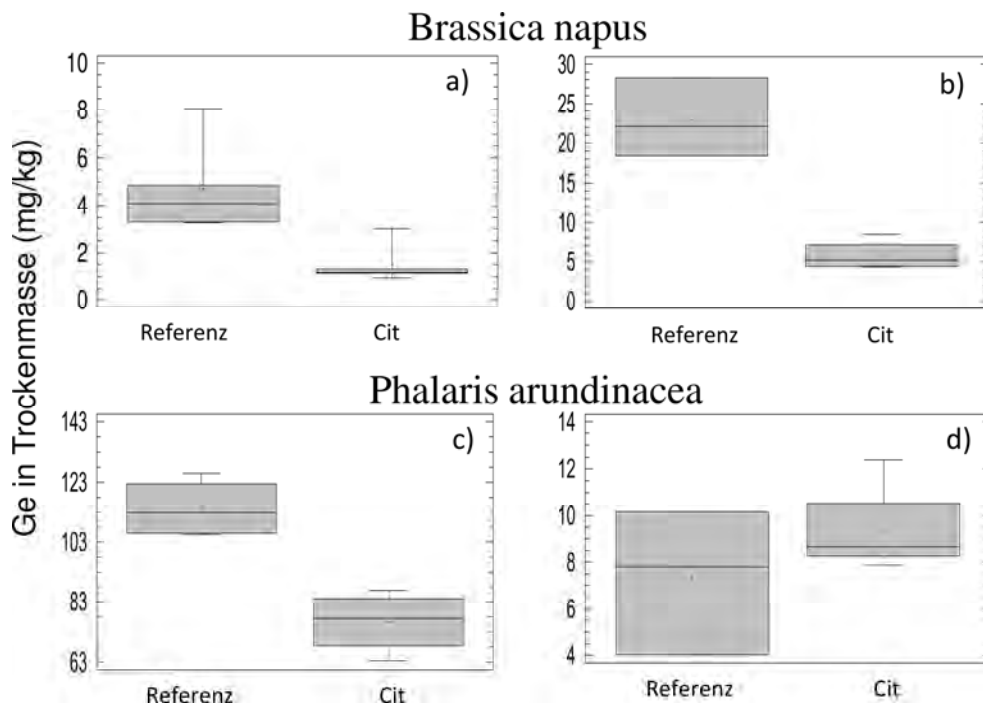


Abb. 1: Einfluss der Form der Ge-Zugabe (Referenz = Zugabe von 10  $\mu\text{mol/l}$  Ge als  $\text{Ge}(\text{OH})_4$ ; Cit = Zugabe von 10  $\mu\text{mol/l}$  Ge in 1 mmol/l Citronensäure) auf die Ge-Konzentrationen in oberirdischen Pflanzenteilen (a, c) und Wurzeln (b, d) von *Brassica napus* (a, b) und *Phalaris arundinacea* (c, d) bei Kultivierung auf Sand. \* $p < 0,05$ ;  $n = 3$ .

Mittels LC-ICP-MS wurden die Versuchslösungen (10  $\mu\text{mol/l}$  Ge ohne Citronensäure; 10  $\mu\text{mol/l}$  Ge + 1 mmol/l Citronensäure) hinsichtlich Ge-Spezies