

Einfluß von Citronensäure auf die Löslichkeit und die Aufnahme von Cu und Zn durch Weidelgras

von

Meyer, U., J. Gerke und W. Römer

Als Reaktion auf ein niedriges P-Angebot führt die Wurzelabscheidung von mehrbasigen organischen Säuren bei einigen Pflanzenarten (z.B. Weiße Lupine, Rotklee) zu einer erhöhten P-Löslichkeit und P-Aufnahme. Gleichzeitig wird Fe und Al mobilisiert. In schwermetallbelasteten Böden könnten durch diese Prozesse auch Schwermetalle z.B. Cu und Zn verstärkt mobilisiert und aufgenommen werden.

Im dargestellten Versuch wurde untersucht, ob durch Citronensäure auch die Zn- und Cu-Löslichkeit, sowie deren Aufnahme in die Pflanze beeinflusst wird.

Material und Methoden

Für den Gefäßversuch mit Mitscherlich-Gefäßen wurde ein humoser Sandboden (Ton und Schluff: 10%; Sand: 90%; pH(CaCl₂): 5.2; C_{org}: 3.3%) verwendet. Pro Gefäß wurden jeweils 6 kg lufttrockener Boden mit einer NPK Grunddüngung sowie je nach Variante (s.u.) mit ZnCl₂ (147 mg Zn/kg Boden) oder CuCl₂ (67 mg Cu/kg Boden) und Natriumcitrat (20 µmol/g Boden) versetzt und 4 Wochen inkubiert.

Varianten:

- I: Ohne Zusatz von Metallen und Na-Citrat
- II: Zusatz von Zn oder Cu
- III: Ohne Zusatz von Metallen mit Na-Citrat
- IV: Zusatz von Zn oder Cu und Na-Citrat

Danach wurde in die Gefäße Weidelgras eingesät. Unbepflanzte Gefäße dienen als Referenzgefäße für die Bodenuntersuchungen. Nach 4, 8 und 16 Wochen Wachstumszeit wurden die Sprosse, nach 16 Wochen auch die Wurzeln geerntet und deren Zn- und Cu-Gehalte (Druckaufschluß mit HNO₃ bei 176°C) bestimmt. Zu jedem Erntezeitpunkt wurde die Verdrängungsbodenlösung aus den bepflanzten Gefäßen sowie den Referenzgefäßen gewonnen und der pH-Wert sowie die Schwermetallkonzentrationen ermittelt.

Ergebnisse

Der pH-Wert wird im Boden bei allen Gefäßen durch den Citratzusatz angehoben. In den bepflanzten Gefäßen wird der pH-Wert zusätzlich durch die Ernährung der Pflanzen mit Ca-Nitrat noch erhöht (Tabelle 1).

Tabelle 1: pH-Werte in der Bodenlösung

	unbepflanzt	bepflanzt
ohne Citrat	4,63	5,98
mit Citrat	6,98	6,78

Die Cu-Gehalte nehmen bei Citratzusatz in der Bodenlösung sowohl im Referenzgefäß als auch in den bepflanzten Gefäßen zu (Abb. 1). Parallel zum Anstieg der Cu-Löslichkeit steigen die Gehalte in Sproß (2. und 3. Ernte) und Wurzel an (Abb. 2 und 3).

Die Zn-Gehalte in der Bodenlösung nehmen zwar bei der Zugabe von Citrat in den Referenzgefäßen ab, in den bepflanzten Gefäßen jedoch zu (Abb. 4). Hier wird der Zn-Gehalt in Wurzel und Sproß nicht durch die Konzentration von Zn in der Bodenlösung bestimmt. Im Sproß und besonders in den Wurzeln nehmen die Gehalte trotz höherer Konzentration in der Bodenlösung bei Citratzusatz deutlich ab (Abb. 5 und 6).

Diskussion:

Betrachtet man pH-Werte, Bodenlösungskonzentrationen und Gehalte von Cu und Zn in Wurzeln und Sprossen, so wird deutlich, daß der Citratzusatz die Protonenaktivität sowie das Sorptions- und Lösungsverhalten von Cu und Zn und deren Aufnahme in die Pflanze unterschiedlich beeinflusst.

Der Zusatz von Citrat führte in den unbepflanzten sowie bepflanzten Gefäßen zu einem pH-Anstieg, was auf den Austausch von Hydroxylgruppen durch Citrat an den Fe/Al-OH-Gruppen zurückzuführen ist. Die Ernährung mit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ führt zusätzlich in den bepflanzten Gefäßen ohne Citratzusatz zu einer Alkalisierung des Wurzelraumes.

Vergleicht man die Bodenlösungskonzentration von Cu und Zn bei Citratzusatz, so wird deutlich, daß in den unbepflanzten Gefäßen die Zn-Konzentration im Vergleich zur Cu-Konzentration stark abnimmt. Als Hauptursache kommt das unterschiedliche Adsorptionsverhalten von Cu und Zn im pH-Bereich von 4.5 bis 7 in Frage (HERMS UND BRÜMMER, 1984)

In den bepflanzten Gefäßen führte der Zusatz von Citrat zu höheren Cu- und Zn-Konzentrationen in der Bodenlösung, was auf die erhöhte Löslichkeit von Huminstoffen und den daran gebundenen Metallionen zurückzuführen ist (hier nicht dargestellt). Im Fall des Zinks wird in den unbepflanzten Gefäßen die Huminstofflöslichkeit und der an die Huminstoffe gebundenen Zn-Ionen scheinbar durch die hohe Zn-Adsorption bei den gegebenen pH-Werten kompensiert.

Der Citratzusatz führt in den bepflanzten Gefäßen auch zur Bildung verschiedener Cu- bzw. Zn-Citratkomplexe (M-L, M-H-L, M-H₂-L) (MARTELL und SMITH, 1977), und erhöht ebenfalls die Löslichkeit beider Metalle.

Die im Vergleich zu den Varianten ohne Citratzusatz erhöhten Konzentrationen beider Metalle in der Bodenlösung führte bei Zn nicht zu höheren Gehalten in Wurzel und Sproß. Mehrere Hypothesen für das unterschiedliche Verhalten von Cu und Zn in der Bodenlösung und deren Aufnahme in die Pflanze kommen in Frage:

- Gramineen scheiden bei Fe-Mangel Phytosiderophore aus. Diese Substanzen bilden aber auch mit Zn und Cu stabile Komplexe, wobei die Cu-Komplexe eine höhere Stabilität aufweisen. Dies führt zu einem Anstieg der Konzentration von Cu-Komplexen gegenüber Zn-Komplexen in der Bodenlösung und könnte zu einer höheren Cu-Aufnahme in die Pflanze führen.
- Ausschlußmechanismen der Pflanzenwurzeln ermöglichen eine selektive Aufnahme von Cu- und Zn-Spezies.
- Citratzusatz führt eventuell zu veränderter Zn^{2+} -Aktivität im Gegensatz zu Cu^{2+} , was zu einer verminderten Zn-Aufnahme führen kann.

Der Citratzusatz wirkt sich unterschiedlich auf die Zn- und Cu-Speziesverteilung in der Bodenlösung aus. Spezierungsuntersuchungen müssen deswegen zur Klärung der beobachteten Unterschiede durchgeführt werden.

Literatur

- HERMS, U. und G. BRÜMMER (1984), Z. Pflanzenernähr. und Bodenk. 147, 400-424
- MARTELL, A.E. und R.M. SMITH (1977), Critical stability constants, Vol 3: Other organic ligands, Pergamon Press.

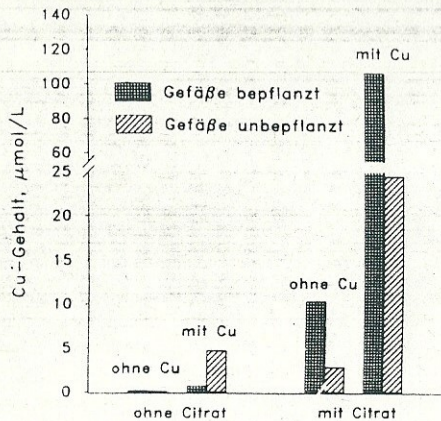


Abb. 1: Cu-Gehalte in der Bodenlösung von beplanzten und unbeplanzten Gefäßen in Abhängigkeit von der Cu- und Citratzugabe.

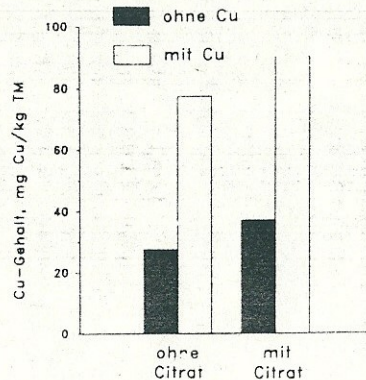


Abb. 2: Cu-Gehalt in den Wurzeln von Weidelgras bei Zusatz von Kupfer und Citrat.

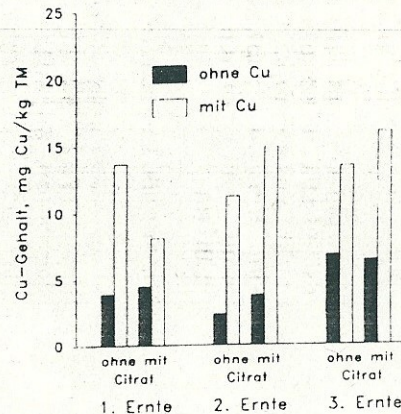


Abb. 3: Cu-Gehalte im Sproß von Weidelgras ohne und mit Cu-Düngung im Zeitverlauf.

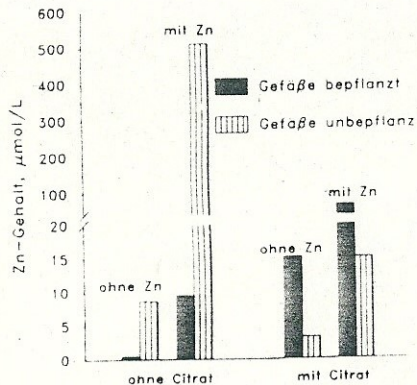


Abb. 4: Zn-Gehalte in der Bodenlösung von beplanzten und unbeplanzten Gefäßen in Abhängigkeit von der Zn- und Citratzugabe.

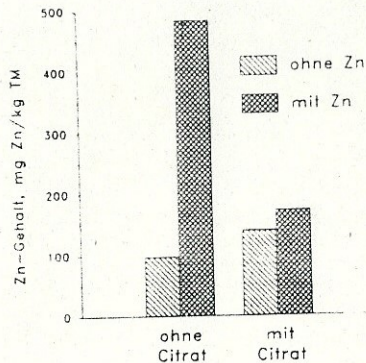


Abb. 5: Zn-Gehalt in den Wurzeln von Weidelgras bei Zusatz von Zink und Citrat.

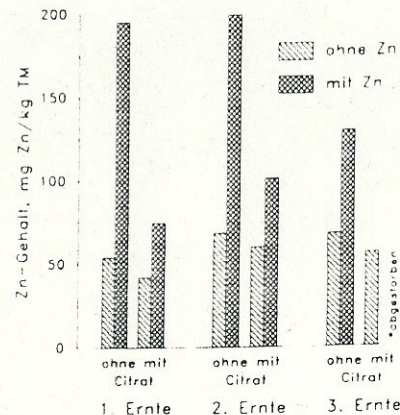


Abb. 6: Zn-Gehalte im Sproß von Weidelgras.