

Gutachten

Kann Kalium-Phosphonat als mineralisch, natürlich vorkommend angesehen werden?

AUFTRAGGEBER:

Bund Ökologische Lebensmittelwirtschaft e.V. (BÖLW)
Marienstraße 19 – 20
10117 Berlin

AUFTRAGNEHMER:

Dr. Uwe Hofmann
Prälat - Werthmannstr. 37
65366 Geisenheim

Geisenheim, den 13.4.2012

Dipl. Önologe Dr. Uwe Hofmann
ECO-CONSULT
International Consultancy of Organic Viticulture

Öffentlich bestellter und vereidigter Sachverständiger

- 4. **Weinbau**
 - 4.1 Bewertung und Entschädigungsfragen in Weinbaubetrieben
 - 4.2.1 Außenwirtschaft (Pflanzgut, Pflanzenschutz, bauliche u. technische Anlagen)
 - 4.2.2 Kellereiwirtschaft (Technik, bauliche Anlagen, Betriebsvorrichtungen u.a.)
 - 4.2.4 Bewertung von wirtschaftlichen Einschränkungen durch Nutzungsbeschränkungen
 - 4.3 Sonstige weinbauliche Bewertungsfragen
- Bestellungsbehörde: Regierungspräsidium Kassel

Prälat - Werthmannstr. 37
D -65366 GEISENHEIM
phone : +49 (0) 6722 - 981000
fax: +49 (0) 6722 - 981002
mobil : +49 (0) -177-8754600
Email : uwe@uwe-hofmann.org
www.eco-consult.net

Inhaltsverzeichnis

1. Anlass des Gutachtens
2. Gutachtauftrag
3. Begriffsbestimmung
4. Vorkommen von Phosphonaten sowie Phosphonsäure in der Natur
 - 4.1. Mineralogisches Vorkommen
 - 4.2 Biogenes Vorkommen
5. Ergebnis
 - 5.1 Kommt Kalium-Phosphonat als anorganisches Salz in der Natur vor und wenn ja in welcher Form?
 - 5.2 Kann Kalium-Phosphonat als natürlich in mineralischer Form vorkommend bezeichnet werden?
 - 5.3 Ist Kalium-Phosphonat in seiner Art in Übereinstimmung mit den Vorgaben der EU-Öko-Verordnung zu sehen?
6. Literaturangaben

Vorbemerkung

Wie jedes Gutachten dient diese Ausarbeitung der Darstellung eines bestimmten Sachverhalts. Die Aufgabe des Gutachtens ist im Kapitel 1 näher umrissen. Das Gutachten darf nur zu diesem Zweck und nur vollständig mit allen Seiten, Übersichten und Anhängen verwendet werden. Dazu gehören auch alle farblichen und sonstigen Hervorhebungen und Markierungen in den Texten, Tabellen, Zeichnungen und Fotos. Eine Haftung für davon abweichende Nutzungen und gegenüber Dritten ist ausgeschlossen.

Förderhinweis

Das Gutachten wurde im Rahmen des Projektes „Plattform Pflanzenschutzstrategien im Ökologischen Landbau“ erstellt. Es wurde gefördert mit Mitteln des Bundesprogramm Ökologischer Landbau und andere Formen nachhaltiger Landwirtschaft.

1. Anlass des Auftrages

Beim Pflanzenschutz im ökologischen Weinbau spielt das Pflanzenstärkungsmittel „Frutogard“ eine wichtige Rolle, insbesondere im Kontext der Kupferminimierungsstrategie. Frutogard ist ein Algenextrakt mit dem Zusatz des Kalisalzes der Phosphonsäure (Phosphorigen Säure) ($\text{KH}_2\text{PO}_3 + \text{K}_2\text{HPO}_3$) sowie Phosphat und Oligosaccharide. Durch die Umsetzung der EU VO 1107/2009 in nationales Recht ergibt sich bei der Einstufung von Frutogard als Pflanzenstärkungsmittel eine neue Situation. Der Wirkstoff Kalium-Phosphit (Bezeichnung bei der EU-Notifizierung) ist zur Aufnahme in den Annex 1 der zugelassenen Pflanzenschutzmittelwirkstoffe angemeldet. Gleichzeitig wird auch die nationale / zonale Zulassung von Pflanzenschutzmitteln mit diesem Wirkstoff betrieben. Mit der zu erwartenden Listung des Wirkstoffes Kalium-Phosphit in den Anhang 1 der 1107/2009 (ersetzt 91/414) kann der Stoff ohne eine Listung in Anhang 2 der EU VO 889/2008 gemäß Artikel 16 der EU VO 834/2007 nicht im ökologischen Weinbau eingesetzt werden..

In den bisherigen Diskussionen auf nationaler Ebene (innerhalb der Verbände des ökologischen Landbaus, Phosphonat-Tagung JKI Nov. 2010) sowie auf internationaler Ebene (Frick 1995; Rom 2010) über den Einsatz von Phosphonsäure bzw. dem Kaliumsalz der Phosphon-Säure ergibt sich eine wesentliche Frage, die für die Listung (neben der Fragen zur Rückstandsproblematik) als für den ökologischen Weinbau einsetzbarer Pflanzenschutzwirkstoff noch offen ist:

- Wie ist die Natur des Stoffes Kalium- Phosphonat (veraltet: Phosphit) ($\text{KH}_2\text{PO}_3 + \text{K}_2\text{HPO}_3$), als anorganisches Salz der Phosphonsäure (Phosphorigen Säure) zu beurteilen?
- Kommt dieser Stoff (anorganisches Salz) in der Natur vor und wenn ja in welcher Form?
- Kann der Stoff als natürlich mineralisch vorkommend bezeichnet werden?

Gerade die gestellte Frage zur Natur des Stoffes stellt ein für die Anerkennung und Listung entsprechend der Kriterien in Art. 16 der VO 834/2007 wesentliches Beurteilungskriterium zur Aufnahme in Anhang 2 der VO 889/2008 dar. Wie in Artikel 16 festgelegt, sollen die als Pflanzenschutzmittel zugelassenen Stoffe pflanzlichen, tierischen, mikrobiellen oder mineralischen Ursprungs sein. Darüber hinaus kann aus Artikel Art. 16 (2) c) ii) der genannten VO abgeleitet werden, dass auch Erzeugnisse zur Bekämpfung von Schadorganismen eingesetzt werden können, die naturidentischen Charakter haben (z.B. Pheromone, K-bi (hydrogen) carbonat; KHCO_3).

In diesem Gutachten soll anhand einer Literaturrecherche - unter Berücksichtigung der oben genannten Fragen - ermittelt werden, ob der Stoff Kalium-Phosphonat als anorganisches Salz als auch die Phosphonsäure (Phosphorigen Säure) als eigentlich wirksamer Stoff natürlicherweise vorkommen und ob es hinreichend wissenschaftliche Belege für die natürliche Existenz dieser Stoffe gibt.

2. Gutachtenauftrag

Erstellung eines Gutachtens zur Fragestellung:

- Wie ist die Natur des Stoffes Kalium-Phosphonat (veraltet: Kalium-Phosphit) ($\text{KH}_2\text{PO}_3 + \text{K}_2\text{HPO}_3$), als anorganisches Salz der Phosphonsäure (veraltet: Phosphorigen Säure) zu beurteilen?
- Kommt dieser Stoff (anorganisches Salz) in der Natur vor und wenn ja in welcher Form?
- Kann der Stoff als mineralisch, natürlich vorkommend bezeichnet werden?

3. Begriffsbestimmung

| | |
|---|---|
| Phosphonsäure (Phosphorous acid) ¹ | $\text{H}_2\text{HPO}_3; \text{P}(\text{OH})_3$ |
| Dihydroxy Form (Phosphonic acid) | $\text{HPO}(\text{OH})_2$ |
| Phosphonat-Ion (auch Phosphit-Ion genannt) | HPO_3^{2-} |
| Hyperphosphonat "Hydrogenphosphite" | $\text{HP}(\text{O})_2(\text{OH})^-$ |
| Phosphorsäure (Phosphoric acid) | H_3PO_4 |
| Orthophosphat - Ion | HPO_4^{3-} |

Phosphormineralie:

| | |
|-------------------|--|
| Apatite | $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$ |
| z.B. Fluorapatite | $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ |
| Witelockite | $\text{Ca}_9(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{PO}_4)_6\text{PO}_3\text{OH}$ |
| Schreibersite | $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{P}$ |

Anorganische Salze der Phosphonsäure = Anorganische Phosphonate (veraltet Phosphite)

| | |
|-----------------------------------|---|
| z.B. Kalium-Phosphonat (Phosphit) | $1/3 \text{KH}_2\text{PO}_3 + 2/3 \text{K}_2\text{HPO}_3$ |
| Calcium-Phosphonat (Phosphit) | CaHPO_3 |

Die anorganischen Salze der Phosphonsäure sind definiert über die vorherrschende **P-H-Bindung**.

Organische Phosphonate sind definiert über ihre sehr stabile **C-P-Bindung** und als organische Verbindungen der Phosphonic acid². Die organischen Verbindungen dieser

¹ International Union of Pure and Applied Chemistry: (IUPAC Recommendations)_. (2005). Nomenclature of Inorganic Chemistry . Cambridge (UK):RSC-IUPAC, ISBN 0-85404-438-8.

Stoffgruppe (Phosphorigsäureester) haben die allgemeine Struktur $R-PO(OH)_2$ ($R = \text{Alkyl-Rest}$ oder Aryl-Rest) und unterscheiden sich von den Estern der Phosphorsäure durch die direkte Bindung des Phosphors mit Kohlenstoff (**C-P-Bindung**). Bei Phosphaten liegen hingegen (analog zu Sulfaten und Sulfonen) **C-O-P-Bindungen** vor, die sich im Vergleich zu C-P-Bindungen viel leichter hydrolysieren lassen. In Verbindungen diesen Typs sind die Eigenschaften eines Salzes (bzw. einer Säure) mit den Eigenschaften von organischen Verbindung verknüpft. So gibt es viele Verbindungen diesen Typs, die in Wasser löslich sind.

Natürlich vorkommende organische Phosphonate

1959³ wurde von Hortiguchi und Kandutsu mit 2-Aminoethylphosphonsäure die erste natürliche Phosphonsäure identifiziert. Sie kommt in Pflanzen und vielen Tieren vor, vor allem in Zell-Membranen. Phosphonate sind weit verbreitet in vielen verschiedenen Organismen, z. B. in Prokaryonten, Eubakterien, Pilzen, Mollusken und Insekten.

| | |
|--|--------------------|
| z.B. 2-aminoethyl-phosphonat | $NH_3(H_2C)_2PO_3$ |
| Phosphonolipide | $R-C-PO_3$ |
| Methylphosphonat (Methylphosphonic acid) | $(CH_3)PO(OH)_2$ |

Synthetische Phosphonate

Einsatz als: Korrosionsinhibitoren, zur Brauchwasserbehandlung (Wasserenthärtung, Kalkbindung) und als Peroxid-Stabilisatoren. Peroxid-Stabilisatoren findet man in geringen Mengen in Waschmitteln, die Bleichmittel enthalten. Sie binden Schwermetalle aus dem Wäscheschmutz und dem Wasser, damit die Wirksamkeit von Bleichmittel nicht gestört und die Textilfasern nicht durch unkontrollierte Freisetzung von Sauerstoff geschädigt werden⁴.

Beispiele:

- Amino-tris-methylenphosphonsäure (ATMP oder NTMP)
- Ethylenediamine-tetra-methylenphosphonsäure (EDTMP)
- Diethylenetriaminepenta-methylenphosphonsäure (DTPMP)
- Hexaethylenediamine-tetra-methylenphosphonsäure (HDTMP)

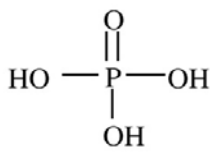
Die Abb. 1 zeigt die chemische Strukturformel von: Phosphorsäure, Phosphon-(Phosphorige) Säure und Hypophosphorige Säure „Phosphinsäure“⁵.

² http://en.wikipedia.org/wiki/Phosphorous_acid

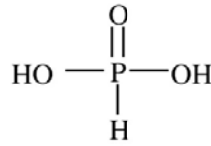
³ Hortiguchi M. and Kandutsu M (1959) Isolation of 2-aminoethane-phosphonic acid from rumen protozoa. Nature **184**, 901 Zitiert in Hillebrand 1983

⁴ Fürhacker M et al (2005) Forschungsprojekt Nr. 1378 „Phosphonate – AMPA (Aminomethylphosphonsäure). Herkunftsabschätzung, Umweltkonzentrationen und Photolyseabbau“ Department Wasser-Atmosphäre-Umwelt Universität für Bodenkultur Wien

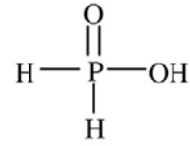
⁵ Schwartz AW (2006): Phosphorous in prebiotic chemistry Phil. Trans. R. Soc. B29 Vol. 361 no. 1474; 1743 -1749



phosphoric acid



phosphorous acid



hypophosphorous acid

Abb.1: Strukturformeln der Phosphorsäure (Phosphoric acid), Phosphon-(Phosphorige) Säure (Phosphorous acid) und Hypophosphorige Säure „Phosphinsäure“ (Hypophosphorous acid)

Abb. 2 stellt die tautomeren Strukturen der Phosphonsäure dar.

Die bevorzugte tautomere Form der Phosphonsäure ist die Struktur mit doppelt gebundenen Sauerstoff ($\text{P}=\text{O}$), daher liegt eine zweiprotonige Säure vor. Salze und Ester der Phosphonsäure werden Phosphonate (veraltet: Phosphite) genannt. Der Phosphor hat in diesen Verbindungen die Oxidationsstufe III⁶.



Abb. 2: Tautomere Strukturen: Phosphonsäure $\text{HPO}(\text{OH})_2$ sowie Phosphit $\text{P}(\text{OH})_3$ (nur organisch)

⁶ <http://de.wikipedia.org/wiki/Phosphonsäure>

4. Vorkommen von Phosphonaten sowie Phosphonsäure in der Natur

4.1. Organische Phosphonate

Das Vorkommen natürlicher organischer Phosphonate (2-Aminoethylphosphonat, Vinylphosphonat (Vinyl-phosphonic acid) sowie Phosphonolipiden in Tieren und Pflanzen ist ausführlich beschrieben (Hilderbrand 1983).

25% der in den Meeren vorkommenden organisch gebundenen Phosphor-Verbindungen sind Phosphonate und 5% der im Boden gebundenen organischen P-Verbindungen sind ebenfalls Phosphonate.

Viele Mikroorganismen nutzen Phosphonate als P-Quelle bei Phosphat-Mangel.

Ebenso ist nachgewiesen, dass einzelne Organismen Phosphat zu Phosphonat reduzieren und dadurch Phosphonate konzentriert in unserer Umwelt vorkommen (Dymann et al (2006) zitiert in Pasek 2008).

Antibiotika, die von verschiedenen *Streptomyces*-Stämmen als Sekundärmetabolite gebildet werden, repräsentieren eine weitere Phosphonat-Gruppe biogenen Ursprungs.

Bei der Aufklärung der Kristallstruktur von Enzymen macht man sich ebenfalls die inhibitorische Wirkung substratanaloger Substanzen zunutze: Zum Beispiel waren Herzberg *et al.* (2002) mit Hilfe der C-P-Verbindung Phosphonopyruvat, das ein Struktur-Analogon des Phosphoenolpyruvats darstellt, die Kristallisierung des rekombinanten Enzyms Pyruvat-Phosphat-Dikinase aus *Clostridium symbiosum* gelungen (zitiert in: Johnen 2005).

4.2. Anorganisch, mineralogisches Vorkommen

In der Wissenschaft wird seit den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts intensiv über den Phosphor-Zyklus diskutiert. Wie kann ein Stoff, der nur in sehr geringer Menge in der Erdkruste vorkommt, sowie schwer löslich ist und im Gegensatz zu N und C keine Gas-Phase aufweist, eine solch wichtige Rolle im Aufbau des Lebens (DNA, ATP, biologische Membranen, Zellwände.⁷) spielen?

„But one aspect has remained constant: an understanding of the P cycle is critical to our understanding of biological, chemical, and geological cycles on Earth and beyond, so it will likely continue to be an active research topic for decades to come”⁸.

Gerade Phosphatverbindungen werden unter präbiotischen Bedingungen eigentlich kaum gebildet, denn es fehlen die Ausgangsstoffe. Die bei weitem am häufigsten natürlich vorkommenden Phosphorminerale Fluorapatit und Hydroxyapatit sind schlecht wasserlöslich. Als Komponenten einer präbiotischen Phosphorchemie sind sie deswegen denkbar ungeeignet. Es liegt daher nahe, dass der Phosphor in der Form, in der er auf der Erde normalerweise vorkommt, nicht an der Entstehung des Lebens teilgenommen hat. Es gab

⁷ WESTHEIMER F.H (1987) Why Nature chose Phosphates Science. 235, 1173–1178

⁸ Filippelli G.M (2008) The global phosphorous cycle: Past, Present and Future Elements Vol 4, 89-95

lange Zeit keine plausible Erklärung für die „Nicht-Existenz“ dieses für das Leben auf der Erde so wichtigen Stoffes.

In der Zwischenzeit gibt es verschiedene wissenschaftlich fundierte Theorien über die Herkunft des Phosphors in seiner biologisch aktiven und verfügbaren Form als Phosphat.

Im interplanetaren Raum kommt Phosphor in für irdische Verhältnisse sehr ungewöhnlichen Formen vor. Unter den interessanten Verbindungen, die Chemiker aus dem Murchison-Meteoriten (Cooper et al 1992) extrahierten, befanden sich unter anderem auch Phosphonsäuren, die als Komponenten einer präbiotischen Chemie im Gespräch sind. Schwartz (1996) bestätigt, dass es sich bei den gefundenen Phosphonaten um die organisch gebundenen Phosphonate MPA-Methyl phosphonic acid sowie EPA Ethyl-phosphonic acid handelt. Dabei fand man auch Phosphite, aus denen die Phosphonsäuren entstanden waren. Aber auch die Vielfalt anorganischer Phosphorverbindungen in Meteoriten ist bemerkenswert, man fand neben dem Phosphit und den gängigen Apatiten auch Chlorapatit, Whitlockit und das überraschend reaktive Schreibersite $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$ in nennenswerten Konzentrationen (De Graaf et al 1996, Schwartz 2006, Pasek 2008).

Pasek (2008) beschreibt, dass im Gegensatz zu den heutigen „terrestrischen“ Bedingungen einer mit Sauerstoff angereicherten Luft, wo Orthophosphat die am meisten vorkommende P-Verbindung darstellt, da reduzierte P-Verbindungen unmittelbar oxidiert werden, unter präbiotischen Bedingungen ohne Sauerstoff reduzierte Phosphorverbindungen vorherrschend waren. Im interplanetaren Raum unseres Sonnensystems bzw. in der Urzeit unserer Erde mit H_2/CO_2 angereicherter Luft finden / fanden sich aber sowohl lithophile Phosphate wie auch in der überwiegenden Mehrzahl siderophile⁹ Phosphite. Siderophiles P als Phosphit kommt heute selten auf der Erdoberfläche vor, ist aber in vielen Meteoriten insbesondere im Eisenkern vorhanden.

Abb.3. fasst die für das Leben wichtigsten P- Verbindungen zusammen.

„Inorganic compounds used in life include orthophosphate, pyrophosphate and other condensed phosphates, phosphate, hypophosphite and phosphine. These inorganic forms are either used by organisms as sources of P for the synthesis of organic P-biomolecules or are possible metabolic by products of P metabolism (PH_3)“¹⁰.

⁹Die **Goldschmidt-Klassifikation**, benannt nach Victor M. Goldschmidt, ist eine in der Geochemie gebräuchliche Klassifikation der chemischen Elemente nach ihrer Affinität zu verschiedenen Trägerphasen in **siderophil** (Eisen-liebend), **lithophil** (Silikat-liebend), **chalcophil** (Schwefel-liebend) und **athmophil** (Gas-liebend). Die Goldschmidt-Klassifikation spielt etwa bei der Differentiation, d. h. der Bildung eines Eisenkerns und eines Mantels/Kruste eines anfangs chemisch homogenen Planeten oder Asteroiden. Beispielsweise finden sich siderophile Elemente bevorzugt im Eisenkern und lithophile Elemente bevorzugt im Mantel bzw. der Kruste eines Planeten wieder.

¹⁰ Aus: Pasek MA (2008): Rethinking early Earth phosphorous geochemistry <http://www.pnas.org/content/105/3/853.short>

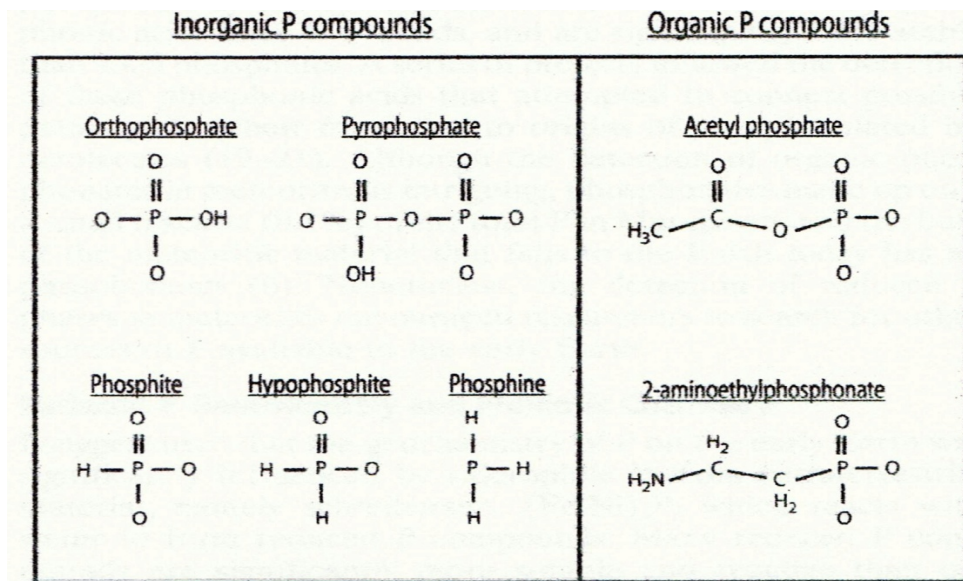


Abb. 3: Struktur der im biologischen System vorkommenden P-Verbindungen bei pH8. (Links) Anorganische P-Verbindungen, (rechts) Organische P-Verbindungen).¹¹

Neben den Apatiten kommen auf der Erde in geringen Mengen kondensierte Phosphate, reaktive Verwandte des Phosphats, vor. Das sind Ketten aus zwei oder mehr Phosphatgruppen, die im Umfeld von Vulkanismus auf natürliche Weise entstehen können. Zum Beispiel Pyrophosphat, das in Fumarolen nachgewiesen wurde, oder Phosphorpentoxid, das aus Magma ausgast. Die kondensierten Phosphate reagieren zum Beispiel mit Zuckern zu Phosphorsäureestern oder mit Aminosäuren zu reaktionsfreudigen Zwischenprodukten. Diese Verbindungen enthalten bereits das entscheidende Strukturmerkmal von ATP, dem Träger chemischer Energie in der Zelle. All das passt recht gut in Hypothesen, die die Entstehung des Lebens in der Nähe hydrothermalen Fluiden (Schwarze Raucher) verorten. Das Problem ist allerdings, dass die Konzentrationen dieser Verbindungen in den vulkanischen Fluiden gering sind – zu gering für präbiotische Chemie.

Theoretisch können die natürlich vorkommenden Phosphatminerale auch einfach zu Phosphonat (Phosphit) HPO_3^{2-} reduziert werden. Das ist etwa tausendfach besser in Wasser löslich als Phosphat und könnte deswegen zum Beispiel ganz normal angereichert werden und an chemischen Reaktionen teilnehmen. Das Grundproblem hier ist, dass die Reduktion von Phosphat zu Phosphonat (Phosphit) sehr viel Energie erfordert und deswegen lange als relativ unwahrscheinlich galt.

- De Graaf et al (1996) sowie Schwartz (1996 und 2006) konnten über Laborversuche nachweisen, dass es eine spektakuläre Möglichkeit gibt, wie Vulkane während ihrer Eruptionen große Mengen Phosphit erzeugen könnten. Elektrische Entladungen nämlich verwandeln unter Bedingungen ähnlich der frühen Erdatmosphäre Phosphate sehr effektiv in Phosphonat (Phosphit). Dazu muss natürlich sehr viel phosphathaltiger Staub in der Nähe der Blitze sein, wie es zum Beispiel in der Eruptionswolke von Vulkanen der Fall ist. Da der Vulkanismus auf der frühen Erde intensiver war als heute,

¹¹ Pasek MA (2008): Rethinking early Earth phosphorous geochemistry <http://www.pnas.org/content/105/3/853.short>

könnten auf diese Weise beträchtliche Mengen Phosphit entstanden und in die Ozeane gelangt sein.

„The interest of phosphite as a possible prebiotic phosphorous source is not only due to the higher solubility of its calcium-salt compared to apatite (approx. 1000 times higher), but also to its greater reactivity as a phosphorylating agent. It has been established that ammonium phosphate for example, readily reacts with nucleosides to yield nucleoside-phosphites (nucleoside-H-phosphonates) under conditions in which ammonium phosphate is unreactive“ (Schwartz 2006).

- Eine weitere natürliche Bildung reaktiver Phosphor-Verbindungen in der präbiotischen Urgeschichte der Erde (early earth) wird von Pasek (2008) beschrieben. Das außerterrestrische in Meteoriten gefundene Mineral Schreibersite (Fe,Ni)₃P reagiert mit Wasser zu siderophilen P-Verbindungen. Diese reduzierten P-Verbindungen sind wesentlich löslicher und reaktiver als Orthophosphate.

„The primary product of schreibersite oxidation by water is phosphite, HPO_3^{2-} , with >50% of the total aqueous P in this form. A majority of these P compounds likely originate through free radical combination reactions“ (Pasek 2008).

“Phosphorous acid is considered to the plausible prebiotic source of phosphorous due to its hydrolytic production from the mineral schreibersite.” (Gulick 1955)

De Graaf et al (1996), Pasek (2008), Schwartz (2006) belegen das Vorhandensein von reduzierten P-Verbindungen in „Ancient rocks, älter 2,5 Mrd. Jahre “ sowie in Meteoriten, der Carbonaceous chondrites¹².

Dabei konnten CaHPO_3 sowie NaH_2PO_3 nachgewiesen werden. Allerdings sind die Phosphonate (Phosphite) sehr instabil und reagieren sehr schnell. Kalium-Phosphonat z.B. zerfällt in der Pflanze sehr rasch in das Kalium- sowie in das HPO_3^{2-} -Ion, wobei das Phosphit-Ion als aktives Agens für die Auslösung der „Systemisch induzierten Resistenz“ SIR verantwortlich ist. Das HPO_3^{2-} -Ion ist sehr mobil und wird in der Pflanze sowohl im Phloem wie auch im Xylem transportiert.

„The detection of small quantities of reduced P-oxides (eg. Phosphite and hypophosphate) or reduced C-P compounds in ancient sedimentary or metasedimentary rocks would provide strong evidence for reduced P in early Earth geochemistry“ *“The geochemistry of P on the early Earth is proposed to have included reduced P compounds in addition to phosphate“* (Pasek 2008).

¹² Carbonaceous chondrites are grouped according to distinctive compositions thought to reflect the type of parent body from which they originated. These are named after a prominent meteorite — often the first to be discovered — in the group. Several groups of carbonaceous chondrites, notably the CM and CI groups, contain high percentages (3% to 22%) of water, as well as organic compounds. They are composed mainly of silicates, oxides and sulfides, while the minerals olivine and serpentine are characteristic. The presence of volatile organic chemicals and water indicates that they have not undergone significant heating (>200°C) since they formed, and their compositions are considered to be close to that of the solar nebula from which the solar system condensed. Other groups of C chondrites, e.g., CO, CV, and CK chondrites, are relatively poor in volatile compounds, and some of these have experienced significant heating on their parent asteroids. http://en.wikipedia.org/wiki/Carbonaceous_chondrite

4.3. Biogenes Vorkommen

In der Natur sind biologisch gebildete, reduzierte Phosphorverbindungen vorhanden. Sogar die am stärksten reduzierte Phosphorverbindung Phosphin konnte nachgewiesen werden. Schon seit mehr als einem Jahrhundert vermutete man daher, dass Mikroben in der Lage sind, Phosphat zu reduzieren, und dass ein biologisch vermittelter Phosphorzyklus tatsächlich existiert.

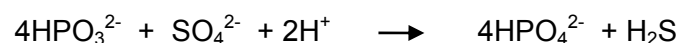
In der mineralogischen Betrachtung der Rolle der Phosphonate, der Phosphonsäure sowie der Phosphite blieb allerdings offen, wie diese in den Naturkreislauf eingebunden wurden.

„Die einzelnen Stufen der Phosphatreduktion beinhalten äußerst niedrige Redoxpotentiale von bis zu -900 mV, während die Reduktionskraft einer lebenden Zelle nur bei etwa -500 mV bis -320 mV liegt. Es schien daher unwahrscheinlich, dass eine Phosphat-Atmung an die Oxidation von Biomasse gekoppelt sein könnte. Andererseits stellt beispielsweise Phosphit einen ausgezeichneten Elektronen-Geber für mikrobielle Atmungsprozesse dar“¹³.

- Mit der Entdeckung des Phosphits als „neuer“ bisher unbekanntem Elektronendonator für die Entwicklung spezieller Sulfat-reduzierender Bakterien im Sediment des Canal Grande in Venedig (Friedrich 2000, Schink et al 2001, Simeonova et al 2010) konnte nach allgemeiner Meinung der Wissenschaft diese Lücke geschlossen werden.

Wissenschaftler vom Max-Planck-Institut für terrestrische Mikrobiologie sowie von der Universität Konstanz haben ein Bakterium entdeckt, welches Energie aus einer chemischen Reaktion bezieht, die man bislang in biologischen Systemen nicht nachweisen konnte. Bei dieser Reaktion werden Elektronen zwischen der anorganischen Phosphorverbindung Phosphit und einer Schwefelverbindung ausgetauscht. Dabei entsteht Phosphat, welches Bestandteil zahlreicher wichtiger Verbindungen wie beispielsweise der Erbsubstanz DNS ist.

Das strikt anaerobe Bakterium *Desulfotignum phosphitoxidans* sp. oxidiert Phosphit unter Reduktion von Sulfat zu Phosphat oder mit der „homoacetogenic“¹⁴ Reduktion von CO₂ zu Acetat.



In der Abb. 4 ist die Phosphonat (Phosphit) -Oxidation dargestellt.

¹³ Friedrich (2000) Phosphitoxidation durch Bakterien Energiegewinnung auf anderen Wegen Sulfat-reduzierende Bakterien katalysieren eine bisher nicht bekannte Reaktion im biologischen Phosphorzyklus

¹⁴ Simeonova et al (2010) Identification and heterologous expression of genes involved in anaerobic dissimilatory phosphate oxidation by *Desulfotignum phosphitoxidans* J. Bacteriol. 192, 5237-5244

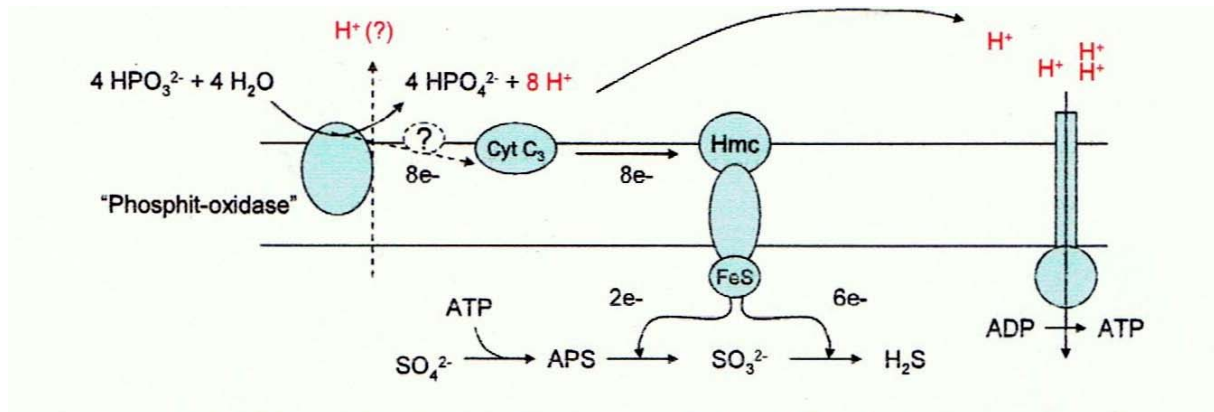


Abb. 4: Die Phosphonat (Phosphit) -Oxidation

Die mikrobielle Oxidation von Phosphonat mit dem in der Chemie nicht üblichen Oxidationsmittel Sulfat wird als erstaunlich angesehen, da die Aktivierung des Sulfats große Energiemengen erfordert.

„Die oxidative Bildung von Phosphat aus Phosphonat (Phosphit) wird als neuartige Substratphosphorylierung, bei der pro oxidiertem Phosphit ein zusätzliches ATP-Molekül entstehen könnte. Die Verknüpfung des Phosphits mit einem enzymgebundenen Carboxylat und nachfolgende Oxidation könnten ein Acylphosphat liefern, dessen energiereicher Phosphatrest leicht auf ADP unter Bildung von ATP übertragen würde“¹⁵.

Sulfat-reduzierende Mikroorganismen spielen normalerweise eine wichtige Rolle beim Abbau organischer Verbindungen im Rahmen des globalen Kohlenstoff-Kreislaufes. Die vorliegenden Ergebnisse schaffen ein ganz neues Verständnis eines biologisch vermittelten Phosphor-Kreislaufes. Reduzierte Phosphorverbindungen können durch mikrobielle Katalyse in Phosphat umgewandelt werden.

In der Frühzeit der Erde, als die Atmosphäre noch keinen Sauerstoff enthielt, waren reduzierte Phosphorverbindungen möglicherweise bedeutsam. Vor 3,8 Milliarden Jahren, dem Beginn des Lebens auf der Erde, könnten Phosphite als Vorläufer von Phosphaten eine größere Bedeutung als heute gehabt haben.

Die Oxidation von Phosphit durch anaerobe Sulfat-reduzierende Bakterien könnte daher als ein evolutionäres Relikt aus der frühen Entwicklung des Lebens auf der Erde betrachtet werden.

Nach Buckel (2001) ist mit der Entdeckung dieses Bakteriums die Möglichkeit geschaffen auch einen biologischen Phosphor Kreislauf, den es bisher nicht gibt, zu beschreiben.

Ausgehend von:

Phosphonoenolpyruvat (+5) → Phosphinothricin (+1) → Phosphinat (+1) →
Phosphan (-3) / Phosphonat (Phosphit) (+3) → Phosphat (+5)

Das Phosphan wird wie das Phosphit unter Luftsauerstoff direkt zu Phosphat oxidiert.

¹⁵ BUCKEL W (2001) Anorganische Chemie in Meeressedimenten Angew. Chemie 113(8), 1463 - 1464

- Phosphonopyruvat, das physiologische Substrat der Phosphonopyruvat- Decarboxylase, gehört zur Stoffklasse der Phosphonate, deren Charakteristikum eine stabile, kovalente Kohlenstoff-Phosphor-Bindung ist. Diese direkte C-P-Verknüpfung, die die bei den Phosphatestern existierende Kohlenstoff-Sauerstoff-Phosphor-Bindung ersetzt, ist auf chemischer und thermischer Ebene sehr reaktionsträge. Infolgedessen sind organische Phosphonate, entgegen den reaktiveren Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Phosphor-Verbindungen, erheblich resistenter gegenüber chemischer Hydrolyse, thermischer Zersetzung und Photolyse. Aufgrund der Analyse von Proben eines Meteoriten war die Hypothese aufgestellt worden, dass Phosphonate die Vorläufer der Phosphate waren (Cooper *et al.*, 1992; de Graaf *et al.*, 1995) und dass mit zunehmender Oxygenierung der Atmosphäre sowohl die Phosphonate als auch die C-P-bindungsbildenden und -bindungsspaltenden Enzyme von den Phosphaten und den dazugehörigen Enzymen ersetzt worden waren (Jia *et al.*, 1999).

Von Johnen (2005) konnte der Biosyntheseweg der Phosphonate als Phosphonopyruvat-Decarboxylase –Enzymreaktion nachgewiesen werden. Phosphonopyruvat, das physiologische Substrat der Phosphonopyruvat-Decarboxylase, gehört zu den Phosphonaten, die sich durch eine stabile, kovalente Kohlenstoff-Phosphor- Bindung (C-P-Bindung) auszeichnen und infolgedessen resistent gegenüber chemischer Hydrolyse, thermischer Zersetzung und Photolyse sind.

Ausgehend von Phosphoenolpyruvat wird ihre Biosynthese zumeist durch die Enzymkombination

Phosphoenolpyruvat -Phosphomutase und Phosphonopyruvat-Decarboxylase eingeleitet. Die Phosphonopyruvat-Decarboxylase katalysiert die Phosphonopyruvat-Decarboxylierung zum Phosphonoacetaldehyd was die Phosphonopyruvat -Elimination aus der Ppm katalysierten PEP/PnPyr- Isomerisierung und somit die Etablierung der C-P-Bindung bewirkt.

5. Ergebnis

5.1. Kommt Kalium-Phosphonat als anorganisches Salz in der Natur vor und wenn ja in welcher Form?

Kalium-Phosphonat, als anorganisches Salz der Phosphonsäure ist in der Form nicht natürlich vorkommend beschrieben.

In der Literatur finden sich Hinweise auf das Vorkommen von Calcium- sowie Natrium-Phosphit.

Das Vorkommen der Phosphonsäure sowie des Phosphit-Anhydrid als natürliche Stoffe ist hinreichend belegt.

Aus der Frühgeschichte der Erdentstehung und des Lebens auf der Erde ergibt sich allerdings der Hinweis, dass unter den extrem lebensfeindlichen Bedingungen einer H_2 / CO_2 gesättigten Luft und dem vorherrschenden Vulkanismus sowohl organische Phosphonate mit einer C-P-Bindung wie auch Phosphonsäure und das Phosphit-Anhydrid auftraten.

Das anorganische Phosphit ist deutlich reaktiver und wasserlöslicher als Phosphat und wird daher als reduzierte P-Verbindung als intermediäre Verbindung in der präbiotischen Chemie zur Bildung von Phosphat angesehen.

Gerade die Löslichkeit des in Meteoriten in größeren Mengen vorkommenden Minerals Schreibersite in Wasser unter Bildung von anorganischem Phosphit ist hier ein deutlicher Nachweis für das natürliche Vorkommen.

Der Nachweis von Phosphit-oxidierenden und Sulfat reduzierenden Bakterien in anoxischen Meeressedimenten lässt darauf schließen, dass diese Bakterien in der Frühphase der Entwicklung zur Bildung von Phosphat, als wesentlicher Baustein des Energiestoffwechsels sowie der DNA, durch Oxidation von Phosphit beigetragen haben.

5.2. Kann Kalium-Phosphonat als natürlich, mineralisch vorkommend bezeichnet werden?

Aus den vorliegenden wissenschaftlichen Arbeiten kann geschlossen werden, dass es sich bei den anorganischen Salzen der Phosphonsäure um natürlich vorkommende, allerdings nur intermediär auftretende mineralische Stoffe handelt.

Kalium-Phosphonat, als anorganisches Salz der Phosphonsäure wird in der Literatur nicht erwähnt.

Das Calcium-Salz der Phosphonsäure $CaHPO_3$ wird allerdings als intermediäres Salz der Phosphonsäure bei der Verwitterung der Meteoriten und der Ancient rocks beschrieben.

Da die Wasserlöslichkeit wie auch die Reaktionsfähigkeit unter Vorhandensein von Sauerstoff sehr groß sind, finden sich diese Stoffe in der heutigen terrestrischen Natur nur sehr bedingt unter anoxischen Bedingungen wie in Meeressedimenten.

Der Nachweis der Phosphit-Oxidation durch Sulfat reduzierende Bakterien in Meeressedimenten belegt diese Hypothese.

5.3. Schlussfolgerungen: Wie ist die Natur des Stoffes Kalium- Phosphonat als anorganisches Salz der Phosphonsäure zu beurteilen?

Kalium-Phosphonat (Phosphit) ($\text{KH}_2\text{PO}_3 + \text{K}_2\text{HPO}_3$), als anorganisches Salz der Phosphonsäure wird in den wissenschaftlichen Arbeiten sowohl zur präbiotischen Chemie wie auch in den Arbeiten zur Entdeckung der Phosphit-oxidierenden Bakterien unter gleichzeitiger Sulfat Reduktion zu Phosphat nicht explizit erwähnt. Ein weiteres Salz der Phosphonsäure, das Calcium-Phosphonat CaHPO_3 wird hingegen als intermediäres natürlich vorkommendes Salz aus der Verwitterung von Meteoriten und Ancient rocks beschrieben. Daraus kann geschlossen werden, dass auch das Kalium-Salz der Phosphonsäure zumindest natürlichen, mineralischen Ursprunges entspricht.

Die Phosphonsäure und das Phosphonat-Ion HPO_3^{2-} werden als natürlich vorkommende intermediäre Zwischenstufen im biologischen Phosphor-Kreislauf beschrieben.

Die Phosphonat-Oxidation zu Phosphat ist nach den vorliegenden wissenschaftlichen Arbeiten eine der wichtigsten präbiotischen Reaktionen zur Bildung des Lebens auf der Erde. Da diese Stoffe aber nur unter extrem „lebensfeindlichen“ anaeroben Bedingungen stabil vorkommen, ist ihr terrestrisches Vorkommen in einer mit Sauerstoff angereicherten Luft kaum nachweisbar.

In den anoxischen Meeressedimenten finden sich speziell darauf ausgebildete Bakterien, die unter Reduktion von Sulfat anorganisches Phosphonat zu Phosphat oxidieren. Die Entdeckung dieser Bakterien und der von ihnen genutzten Sulfat Reduktion zur Bildung des Phosphats gilt als Hinweis auf ein präbiotisches Vorhandensein größerer Mengen an anorganischem Phosphonat oder Phosphonsäure sowie deren Salze in der präbiotischen Chemie.

Aus der dem Gutachten zu Grunde gelegten Literaturrecherche kann geschlossen werden:

- Kalium-Phosphonat, als anorganisches Salz der Phosphonsäure ist in der Natur nicht unmittelbar nachweisbar.
- Die Salze der Phosphonsäure wie auch das Phosphonat spielten möglicherweise in der präbiotischen Chemie und der Entwicklung des Lebens auf der Erde eine wesentliche Rolle.
- Die Salze der Phosphonsäure als auch die Phosphonsäure und das Anhydrid HPO_3^{2-} sind sehr reaktionsfreudig und sehr gut wasserlöslich. Daher sind sie als intermediäre Carrier in der präbiotischen Chemie beschrieben.
- Durch die Entdeckung der Phosphit-Oxidation zu Phosphat durch anaerobe Bakterien in Meeressedimenten unter Nutzung von Sulfat als Elektronendonator wird der biologische Kreislauf des Phosphors geschlossen. Dies kann als Hinweis auf ein präbiotisches Vorhandensein der Phosphonsäure gewertet werden.

Auch wenn Kalium-Phosphonat aufgrund seiner chemischen Reaktionsfähigkeit nicht direkt als natürlich, mineralisch vorkommend bezeichnet werden kann, so ist doch ein natürliches Vorkommen von anorganischen Salzen der Phosphonsäure (intermediär) nachgewiesen. Daraus kann sich ein naturstofflicher Charakter des Stoffes ableiten lassen.

6. Literaturangaben

- BENITZ-NELSON C.R ET AL (2004) Phosphonates and particulate organic phosphorous cycling in an anoxic marine basin *Limnol. Oceanogr.* **49**(5), 1593 – 1604
- BOWMAN E, MCQUENEY M, BARRY RJ AND DUNAWAY-MARIANO D (1988). "Catalysis and thermodynamics of the phosphoenolpyruvate phosphonopyruvate rearrangement - entry into the phosphonate class of naturally-occurring organo-phosphorus compounds". *J. Am. Chem. Soc.* **110** (16): 5575–5576.
- BUCKEL W (2001) Anorganische Chemie in Meeressedimenten *Angew. Chemie* **113**(8), 1463 - 1464
- COOPER G.W, ONWO W.M, CRONIN J.R (1992) Alkyl phosphonic acids and sulfonic acids in the Murchison meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **56**, 4109–4115. [http://dx.doi:10.1016/0016-7037\(92\)90023-C](http://dx.doi:10.1016/0016-7037(92)90023-C)
- DE GRAAF R.M, SCHWARTZ A.W (2000) Reduction and activation of phosphate on the primitive Earth. *Orig. Life Evol. Biosph.* **30**, 405–410. <http://dx.doi.org/doi:10.1023/A:1006700512902>
- GLINDEMANN D, DE GRAAF R.M, SCHWARTZ A.W (1999) Chemical reduction of phosphate on the primitive Earth. *Orig. Life Evol. Biosph.* **29**, 555–561. <http://dx.doi:10.1023/A:1006622900660>
- GULICK A. (1955) Phosphorous as a factor in the origin of life *Am. Sci.* **43**, 479-489
- FILIPPELLI G.M (2008) The global phosphorous cycle: Past, Present and Future *Elements Vol 4*, 89-95 http://www.geology.iupui.edu/Faculty_Staff/gfilippelli/Publications/Filippelli_Elements_P_Cycle_2008.pdf
- FORSTER T.I, WINANS L, HELMS S.J.S (1978) Anaerobic utilization of phosphite and hypophosphite by *Bacillus* sp. *Applied and Environmental Microbiology*, 937 - 944
- FRIEDRICH M (MAX PLANK INSTITUT –PRESSEMITTEILUNG) (2000) Phosphitoxidation durch Bakterien Energiegewinnung auf anderen Wegen Sulfat-reduzierende Bakterien katalysieren eine bisher nicht bekannte Reaktion im biologischen Phosphorzyklus
- FÜRHACKER M ET AL (2005) Forschungsprojekt Nr. 1378 „Phosphonate – AMPA (Aminomethylphosphonsäure).
Herkunftsabschätzung, Umweltkonzentrationen und Photolyseabbau Department Wasser-Atmosphäre-Umwelt Universität für Bodenkultur Wien
- HILDERBRAND RL (1983) The role of Phosphonates in living systems CRC-Press, Boca Raton-Florida ISBN: 0-8493-5724-1
- IUPAC- INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (2005). Nomenclature of Inorganic Chemistry (IUPAC Recommendations 2005). Cambridge (UK)
- JIA, Y. ET AL (1999) Insight into the mechanism of phosphoenolpyruvate mutase catalysis derived from site-directed mutagenesis studies of active site residues. *Biochemistry* **38**: 14165-14173.
- JOHNEN S (2005) Biosynthese von Phosphonaten: Charakterisierung des rekombinanten Enzyms Phosphonopyruvat-Decarboxylase aus *Streptomyces viridochromogenes* Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Lebenswissenschaften / Life Sciences Band / Volume 17
- MARKHININ E.K, PODKLETNOV N.E (1977) The phenomenon of formation of prebiological compounds in volcanic processes. *Orig. Life. Evol. Biosph* **8**, 225–235.

METCALF W.W, WANNER B.L (1991) Involvement of the Escheria coli phn (psiD) Gene Cluster in assimilation of phosphorous in the form of phosphonates, phosphate, Pi-Esters and Pi J. Bacteriol. 587-600

PASEK M.A (2008): Rethinking early Earth phosphorous geochemistry
<http://www.pnas.org/content/105/3/853.short> (PNAS = Proceedings of the National Academy of Sciences of USA)

PASEK M.A, LAURETTA D.S (2005) Aqueous corrosion of phosphide minerals from iron meteorites: A highly reactive source of prebiotic phosphorus on the surface of the early Earth. Astrobiology. **5**, 515–535. <http://dx.doi:10.1089/ast.2005.5.515>.

SCHINK B (2000) Phosphite oxidation by sulphate reduction Nature **406**, 37

SCHINK B ET AL (2002) *Desulfotigum phophitoxidans* sp nov., a new marine sulfate reducer that oxidizes phosphite to phosphate Arch. Micobiol. **177**, 391-2391

SCHWARTZ A.W (2006): Phosphorous in prebiotic chemistry Phil. Trans. R. Soc. B29 Vol. **361** no. 1474; 1743 -1749

SCHWARTZ A.W (1997) Prebiotic phosphorous chemistry reconsidered Orig. Life Evol. Biosph **27**, 505-512

SIMEONOVA D.D ET AL (2010) Identification and heterologous expression of genes involved in anaerobic dissimilatory phosphate oxidation by *Desulfotigum phophitoxidans* J. Bacteriol. **192**, 5237-5244

WESTHEIMER F.H (1987) Why Nature chose Phosphates Science. **235**, 1173–1178

VARADARAJAN D.K ET AL (2002) Phosphite, an Analog of Phosphate, suppresses the coordinated expression of genes under phosphate starvation Plant Physiology Vol **129**, 1232-1240