

University of Groningen

The organic ties of iron

Slagter, Hans Arent

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2018

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Slagter, H. A. (2018). *The organic ties of iron: Or the origin and fate of Fe-binding organic ligands*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. Rijksuniversiteit Groningen.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Nederlandse samenvatting

(Dutch summary)

10.1. IJzer en liganden

De basis voor leven in de wereldzeeën wordt, net als voor leven op land, gevormd door organismen die anorganisch koolstof omzetten in organisch materiaal; kortom, planten. Hierbij wordt gebruik gemaakt van energie uit zonlicht, en daarom heet dit proces fotosynthese. In essentie zet fotosynthese koolstofdioxide (CO₂) uit de lucht om in organisch materiaal en zuurstof. Dit eerst gevormde organisch materiaal in de voedselketen, ook primaire productie genoemd, wordt in de oceanen gevormd door micro-organismen. Eéncellige algen en fotosynthetiserende bacteriën vormen zodanig de basis van de voedselketen in de wereldzeeën, welke 70% van de Aarde bedekken. Al met al zijn de micro-organismen in zee verantwoordelijk voor grofweg de helft van de zuurstofproductie uit fotosynthese op Aarde.

In een uitgebreidere kijk op primaire productie zoals in het Engelstalige introductiehoofdstuk wordt gedaan moet benadrukt worden dat dit proces niet beperkt kan worden tot opname van alleen CO₂. Om te groeien hebben planten, en zo ook de micro-algen, meer nutriënten nodig. De belangrijkste nutriënten zijn fosfaat en nitraat, en ook ijzer is een essentieel sporenelement. Bij mensen en andere dieren komt ijzer voor in het bloed als cofactor in de enzymen die noodzakelijk zijn om zuurstof door het lichaam te kunnen transporteren. Zo hebben fotosynthetiserende organismen ijzer nodig om lichtenergie om te zetten in chemische energie. Nu zijn wij op land gewend dat ijzer alom aanwezig is, echter in de oceanen is dit een andere zaak. Om beschikbaar te zijn voor micro-organismen dient het ijzer opgelost te zijn in het zeewater, iets dat echter niet vanzelf gaat gezien zeewater iets basischer is dan pH-neutraal (de pH van zeewater is ongeveer 8). Dit is een probleem daar ijzer alleen oplost in water met een grotere zuurtegraad, en daarmee een lager pH. Indien ijzer niet in oplossing gehouden wordt in zeewater zal dit deeltjes vormen en uitzinken naar de zeebodem.

Om ijzer in opgeloste toestand te houden bij een pH-waarde van 8, moet dit gebonden zijn aan een stof die wel oplosbaar is in deze omstandigheden. Deze ijzerbindende stoffen worden liganden genoemd. IJzerbindende liganden maken onderdeel uit van het opgelost organisch materiaal dat alom aanwezig is in de

oceanen en een grote diversiteit kennen in oorsprong en complexiteit. Sommige stoffen worden specifiek door organismen aangemaakt om ijzer beschikbaar te maken en/of te houden in de directe omgeving van de cel. Andere stoffen zijn een divers mengsel van bijvoorbeeld afbraakproducten en uitscheidingen welke vele associaties met metalen aangaan. Deze diverse stoffen hebben dan ook een diverse oorsprong, en deze oorsprong probeer ik in dit proefschrift beter in kaart te brengen.

10.2. Bronnen van liganden in zee

Hoofdstukken 3 tot en met 6 behandelen verschillende bronnen en bijdragende processen voor ijzer en ijzerbindende liganden zoals onderzocht in het veld; in de Middellandse Zee (hoofdstuk 3), ijzer in de Noordelijke IJsee (hoofdstuk 4) en ijzerbindende liganden in de Noordelijke IJsee (hoofdstukken 5 en 6).

In de Middellandse Zee tonen wij aan dat ijzer en ijzerbindende liganden zeer diverse oorsprongen hebben. Er bevindt zich een hoge concentratie opgelost ijzer in het oppervlaktewater van de Middellandse Zee, welk haar oorsprong heeft in atmosferisch stof uit Noord-Afrika. Het stof kan echter niet voldoende oplosbaarheid van ijzer garanderen, en voor de ijzerbindende liganden zullen andere bronnen verantwoordelijk zijn, zoals lokale productie door micro-organismen of inbreng van rivieren. Voortschrijdend inzicht over humuszuren, bacteriële afbraakproducten uit de bodem die ijzer binden (uiteengezet vanaf hoofdstuk 5), leert ons dat deze ook een grote rol kunnen spelen in de Middellandse Zee. In de diepe Middellandse Zee komen – zeer lokaal – ook verhogingen van de concentratie opgelost ijzer voor. Hier waren de ijzerbindende liganden algemeen aanwezig maar niet in verhoogde concentratie, wat leidt tot verzadiging van de aanwezige liganden met ijzer in deze lokale verhogingen.

De Noordelijke IJsee kan ook omschreven worden als een mediterrane oceaan, daar deze omgeven is door land, en beperkte uitwisseling heeft met de andere oceanen. Een belangrijk component van deze uitwisseling is de TransPolar Drift (TPD), reeds bekend sinds de wereldberoemde expeditie van Fridtjof Nansen en zijn schip de *Fram*. Zij raakten, volgens plan, tijdens een expeditie naar de Noordpool ingevroren in het pakijns in de Noordelijke IJsee, en dreven met dit ijs van de randzeeën boven Siberië naar Spitsbergen. Het pad van de TPD varieert per jaar met de arctische oscillatie, een meteorologisch begrip, en kan soms meer langs de randzeeën, en soms zelfs over de Noordpool voeren. Uiteindelijk loopt de TPD tot wat nu de Fram Straat heet, tussen Groenland en Spitsbergen, waar de Noordelijke IJsee overgaat in de Atlantische Oceaan. Nansen had pech, in het jaar van de expeditie werd de ingevroren *Fram* langs

de randzeeën gevoerd, en ook een expeditie met hondensleeën deed hen de pool niet bereiken. Desalniettemin was de expeditie een enorm succes voor de oceanografie, en vormt nog altijd de basis voor wat wij nu weten over de TPD.

In het algemeen voert het pad van de TPD van de randzeeën naar de Fram straat. De randzeeën staan onder invloed van grote rivieren, voor het voedingsgebied van de TPD vooral die in noord-Siberië. Deze rivieren voeren veel organisch materiaal en nutriënten mee uit hun stroomgebied. Er is reeds aangetoond dat dit onder invloed staat van klimaatverandering. Door verlies van permafrost, permanent bevroren bodem, kan in korte tijd een enorme hoeveelheid organisch materiaal vrijkomen. Dit materiaal wordt door de rivieren meegevoerd en in de randzeeën gebracht, een fenomeen dat reeds aangetoond is door andere onderzoekers. De TPD voert het organisch materiaal van de randzeeën, over de Noordelijke IJsee, uiteindelijk naar de Atlantische Oceaan. Gezien de herkomst van het organisch materiaal bevat dit ook veel humuszuren. Deze humuszuren zijn ook goed meetbaar, en zijn zo duidelijk zichtbaar dat zij het stroomgebied van de TPD duidelijk kunnen aangeven. Wij zien ook dat het voorkomen van humuszuren sterk overeenkomt met verhoogde concentraties van ijzer en ijzerbindende stoffen. Echter tonen we ook aan dat verschillende methoden om ijzerbindende stoffen te meten deze humuszuren verschillend weerspiegelen, uitgelegd in meer detail in 10.4.

10.3. Bronnen van liganden in experiment

Micro-organismen zijn ook bekende producenten van organische ijzerbindende liganden. Bacteriën zijn al lang bekend als doelbewuste producenten van liganden, sideroforen genoemd, welke bedoeld zijn om de oplosbaarheid van ijzer in de directe nabijheid van de cel te vergroten. Ook is reeds aangetoond dat het openbreken van cellen door virusinfectie, virale lyse genoemd, de beschikbaarheid van ijzer verhoogt – vermoedelijk door het vrijkomen van liganden uit het binnenste van de gastheercel.

Hoofdstukken 7 en 8 behandelen experimenten met mariene algen, virussen en bacteriën in het laboratorium. Twee algensoorten zijn in cultuur gebracht bij lage concentraties ijzer, evenals twee soorten specifieke virussen die deze infecteren. In eerste instantie omschrijven wij hoe laag-ijzer kweken verschillen van ijzerrijke omstandigheden en hoe het infectieproces reageert op ijzertekort (hoofdstuk 7). Wij tonen aan dat ijzertekort een behoorlijke negatieve invloed heeft op het virusinfectieproces.

Voorts zijn ijzerbindende liganden bestudeerd in bovengenoemde cultures van micro-algen, zowel met als zonder infectie door virussen (hoofdstuk 8). Hieruit blijkt dat ligandconcentraties verhoogd kunnen worden door virale lyse en dat

dit een effect heeft op de bindingssterkte van liganden. Dit geeft aan dat, afhankelijk van de algensoort, virale lyse verschillende liganden vrij maakt, een proces dat sturend kan zijn voor de beschikbaarheid van ijzer in natuurlijk zeewater.

Tenslotte is de rol van bacteriën bestudeerd. Bovenstaande experimenten zijn bemonsterd na verloop van het infectieproces, en ook na 30 dagen 'rust', een periode waarin de in de cultures aanwezige bacteriën aanwezige stoffen kunnen metaboliseren en hun eigen bijdrage kunnen leveren. Hieraan zien wij dat er inderdaad siderofoor-achtige stoffen na groei en lyse aanwezig waren, en dat hierin een modificatie optrad na de rustperiode. Dat hier bepaalde siderofoor-achtige stoffen verdwenen geeft ook aan dat de omzetting die plaats vindt een mogelijke verliesfactor voor organische ijzerbindende liganden kan zijn.

10.4. Metingen van liganden

Met name in hoofdstuk 6 gaan we dieper in op het belang van de manier waarop we liganden meten. In het kort, we kunnen liganden niet rechtstreeks meten, we kunnen slechts de eigenschappen meten van alle liganden bij elkaar in een zeewatermonster. Dit gebeurt door gebruik te maken van de elektrische geleidingseigenschappen van de binding van ijzer en liganden. Verschillende soorten ijzerbindende liganden zijn aanwezig in verschillende concentraties, en ijzerionen en het ijzerbindende deel van een ligand gaan een binding aan van verschillende sterkte. We nemen aan dat deze binding omkeerbaar is, en hieruit volgt dat de binding van ijzer in zeewater met uiteenlopende ijzerbindende liganden in een evenwicht verkeert. Daar wij de verschillende natuurlijke ijzerbindende liganden niet rechtstreeks kunnen duiden in termen van bindingssterkte en relatieve concentratie doen wij onze metingen door een bekend ligand toe te voegen aan het evenwicht. De associatie van ijzer met dit toegevoegde ligand weten we rechtstreeks te typeren doormiddel van elektrochemie. Doordat wij de kinetiek van dit toegevoegde ligand weten, kunnen we uitspraken doen over de kinetiek van de natuurlijke liganden in het monster. Hieruit volgt, wellicht vanzelfsprekend, dat de eigenschappen van dit toegevoegde ligand bepalend zijn voor welke natuurlijke liganden wij kunnen typeren. In hoofdstuk 6 wordt dit duidelijk voor de bepaling van het belang van humuszuren in de wateren van de Noordelijke IJszee, waarbij het gebruik van verschillende toegevoegde liganden de nodige verschillen oplevert.

10.5. Relevantie

Met dit proefschrift wordt meer inzicht gegeven in de bronnen en eventuele verliesfactoren van organische ijzerbindende stoffen in de oceanen. Door bemonstering op zee en van specifieke algencultures en door correlaties te

zoeken met mogelijke bijdragende processen vinden we een grote rol voor humuszuren in land-omringde gebieden, welke vervolgens ook verder naar de oceanen getransporteerd worden. In een veranderend klimaat, herhaaldelijk vastgesteld door vele wetenschappers, kunnen deze processen grote veranderingen ondergaan. Met name de toevoer van organisch materiaal in de Noordelijke IJszee zal toenemen bij verlies van permafrost in de stroomgebieden van de grote rivieren rond de arctische randzeeën. Daar ook vermindering van zee-ijs een voortdurend proces is, zou deze toename van nutriënten kunnen leiden tot verhoging van primaire productie in het oppervlak van de Noordelijke IJszee. Dit is een potentieel veranderproces dat gezien haar invloed op primaire productie en opname van CO₂, en dus ons voorspellend vermogen omtrent klimaatverandering, de aanhoudende aandacht van de wetenschappelijke gemeenschap vereist. Daarnaast tonen wij aan dat de interactie tussen micro-algen, bacteriën en virussen in zee de nodige veranderingen teweegbrengt in de uitwisseling van organische ijzerbindende liganden. Dit is slechts een start van de opheldering van deze processen, en ook hier valt meer onderzoek aan te bevelen. Meer controle over de bacteriële gemeenschap in cultures zou inzicht kunnen geven in de rol van deze groep micro-organismen, en een bredere selectie micro-algen kan meer inzicht geven in het verloop van deze processen in verschillende gebieden.

Tenslotte identificeren wij een aantal methodische overwegingen die essentieel zijn voor de correcte meting van met name de rol van humuszuren als onderdelen van de totale groep organische ijzerbindende stoffen. Het determineren van verschillende groepen liganden op basis van elektrochemische analyses wordt hierdoor bemoeilijkt, en in toekomstige analyse van deze stoffen moet een zorgvuldige afweging gemaakt worden met betrekking tot de toegepaste methodiek.

