

Untersuchungen zur Freisetzung von Schwermetallen mit einer Batch-pH_{stat}-Technik

SCHWARZ, A. * ; STYK, J. ** ; WILCKE, W. *

* Lehrstuhl für Bodenkunde und Bodengeographie, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth

** Vyskumny ustav podnej urodnosti/Soil Fertility Research Institute, Mladeznicka 36, SK-97400
Banska Bystrica, Slowakei

Einleitung

Der anthropogene Eintrag starker Säuren aus der Atmosphäre belastet die Böden mit Protonen (SCHWERTMANN et al., 1987). Für unterschiedliche pH-Bereiche spezifische Puffersysteme verhindern so lange ein Absinken des Boden-pH, bis die jeweilige Puffersubstanz verbraucht ist oder die Protonenzufuhr die Pufferrate übersteigt (ULRICH, 1981). Im für viele Böden typischen pH-Bereich um 5 bewirken die Pufferreaktionen eine Verarmung des Bodens an Alkali- und Erdalkali-Kationen durch Eintausch gegen Al, das aus reaktiven Al-Hydroxo-Verbindungen freigesetzt wird (KAUPENJOHANN, 1989). Eine Absenkung des pH führt zudem zu einer Mobilisierung toxischer Stoffe (MURACH, 1984). Beispielsweise werden Schwermetalle während Pufferreaktionen freigesetzt und in leichter verfügbare Bindungen überführt (KAUPENJOHANN & WILCKE, 1995a).

Mit Batch- und Säulentechiken können der Einfluß von Säurebelastungen auf Böden untersucht und die Kinetiken und Kapazitäten der schnell reagierenden Puffersysteme analysiert werden (AMACHER, 1991). Häufig wird ein automatischer Titroprozessor verwendet, der durch kontinuierliche pH-Messung und entsprechende Zugabe einer Mineralsäure die Protonen-Aktivität auf einem höheren Niveau als dem Boden-pH konstant hält (VAN DE SAND & FISCHER, 1994). Bei dieser Methode werden die bei der Pufferung freigesetzten Ionen nicht aus dem System entfernt und können den weiteren Reaktionsverlauf beeinflussen. KAUPENJOHANN & WILCKE (1995b) zeigten, daß die Fe-Freisetzung bei der Titroprozessor-Methode bereits nach kurzer Zeit einen Maximalwert erreicht, der vermutlich durch das Löslichkeitsprodukt von Fe-Oxiden kontrolliert wird. In einem Batch-pH_{stat}-Versuch entfernten KAUPENJOHANN & WILCKE (1995b) mit Hilfe eines Kationenaustauscher-Harzes die Produkte der Pufferreaktionen aus dem System und hielten gleichzeitig durch die äquivalente Freisetzung von Protonen das pH konstant.

Ziel der hier vorgestellten Arbeit war es, zu prüfen, in welchem Umfang verschiedene Schwermetalle bei Protonenbelastung freigesetzt werden, inwieweit sie in leichter verfügbaren Bindungsformen angereichert werden und welche Unterschiede zwischen Böden mit unterschiedlichen Puffereigenschaften bestehen.

Material und Methoden

In der Slowakei wurden zwei A-Horizonte untersucht, die aufgrund verschiedener pH-Werte Unterschiede in den Protonen-Puffereigenschaften erwarten ließen. Einer mit Schwermetallen stark belasteten, ackerbaulich genutzten Vega im Stiavnica-Tal (Zentralslowakei, HOK) wird eine gering belastete Braunerde unter Fichte im Orava-Gebiet (Nordslowakei, MAG) gegenübergestellt.

Zur Untersuchung der Schwermetallfreisetzung wurde die Batch-pH_{stat}-Methode von KAUPENJOHANN & WILCKE (1995b) leicht verändert: 2 g eines Gemisches aus stark saurem Kationen- und stark basischem Anionentauscher wurden auf 0,63 mm naß gesiebt, in PE-Säckchen mit 0,5 mm Maschenweite eingeschweißt, mit HNO₃ belegt und anschließend gründlich mit demineralisiertem Wasser gewaschen, um freie Säure zu entfernen. In einer 250 ml PE-Flasche wurden 2 g Boden (lufttrocken, < 2 mm) mit 100 ml Millipore-Wasser versetzt. Nach Gleichgewichtseinstellung wurden gleichzeitig ein Austauschharz-Beutel und 1 ml Ba(NO₃)₂-Lösung zugegeben. Es wurden genau so viele Ba²⁺-Äquivalente zugegeben, wie nötig waren, um durch H⁺-Freisetzung vom Austauschharz das pH vom Gleichgewichtswert auf das Ziel-pH 3 abzusenken.

* Lehrstuhl für Bodenkunde und Bodengeographie, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth

** Vyskumny ustav podnej urodnosti/Soil Fertility Research Institute, Mladeznicka 36, SK-97400 Banska Bystrica, Slowakei

Die Batch-Versuche erfolgten in acht Zeitschritten (10 und 30 Min., 1, 2, 4, 24, 48 und 96 h) mit jeweils fünf (10 Min.-4 h) bzw. drei Parallelen (24-96 h) auf einem Überkopfschüttler bei 20 U Min⁻¹.

Bei Versuchsende wurden die Austauschharz-Beutel entnommen und sofort der pH der Bodensuspension gemessen. Die auf dem Harz adsorbierten Ionen wurden in zwei Schritten mit je 50 ml 5 M HNO₃ zurückgetauscht, nachdem anhaftender Boden durch gründliches Waschen mit demineralisiertem Wasser entfernt worden war.

Die einzelnen Proben des 4 h- und des 96 h-Zeitschrittes wurden nach der Titration jeweils vereinigt und getrocknet. In diesen Proben und im unbehandelten Boden wurden der Boden-pH(H₂O) gemessen und die Schwermetallbindungsformen mit einer siebenteiligen sequentiellen Extraktion nach ZEIEN & BRÜMMER (1989) charakterisiert. Die ersten beiden Stufen erfassen die leicht nachlieferbaren, mit NH₄NO₃- und NH₄OAc-extrahierbaren Schwermetalle, während die Fraktionen 3-7 die organisch, in Oxiden und silikatisch gebundenen Anteile erfassen.

In allen Extrakten und Lösungen wurden am Graphitrohr-AAS (Varian AA 400Z) Cd und Pb, am Flammen-AAS (Varian AA 400) Ca, K, Mg, Al, Fe und Mn gemessen.

Die Proben wurden mit Standardmethoden bodenkundlich gekennzeichnet.

Ergebnisse und Diskussion

Die Eigenschaften der untersuchten Böden sind in Tabelle 1 aufgeführt. Während in der Vega (HOK) die Grenzwerte nach AbfklärV (ANONYM, 1992) für die Elemente Cd und Pb teilweise um ein mehrfaches überschritten werden, liegen alle Konzentrationen in der Braunerde (MAG) unterhalb dieser Werte (Tabelle 2). HOK läßt sich nach ULRICH (1981) dem Bereich der Silikatpufferung zuordnen, MAG ist dagegen durch Reaktionen im Aluminiumpufferbereich gekennzeichnet.

Tabelle 1: Eigenschaften von HOK und MAG.

Standort	Bodentyp ^a	Textur ^b	CaCO ₃ -----[g kg ⁻¹]-----	C _{org.}	pH (H ₂ O)	KAK _{eff.} [mmol _c kg ⁻¹]	BS [%]	Fe _o ^c -----[g kg ⁻¹]-----	Fe _a ^d	Al _o ^e	MnO _x ^f
HOK	Vega	Lu	n.n. ^g	12,8	6,1	159	97	5,2	11,1	0,5	2,1
MAG	Braunerde	Ls4	n.n.	39	3,6	109	9	4,3	6,4	1,8	n.n.

^a Nach AG BODEN (1994); ^b geschätzt mit der Fingerprobe nach AG BODEN (1994); ^c Oxalateextrahierbares Fe (Summe der Fraktionen 1-5 nach ZEIEN & BRÜMMER, 1989); ^d Ascorbinsäure-/oxalateextrahierbares Fe (Summe der Fraktionen 1-6 nach ZEIEN & BRÜMMER, 1989); ^e Oxalateextrahierbares Al (Summe der Fraktionen 1-5 nach ZEIEN & BRÜMMER, 1989); ^f Manganoxide (Fraktion 3 nach ZEIEN & BRÜMMER, 1989); ^g nicht nachweisbar.

Tabelle 2: Elementgesamtgehalte und Anteile der Fraktionen 1 und 2 (F1+2) von HOK und MAG.

Standort:	Cd [mg kg ⁻¹]	Anteil F1+2 ^a [%]	Pb [mg kg ⁻¹]	Anteil F1+2 [%]	Al [g kg ⁻¹]	Anteil F1+2 [%]	Fe [g kg ⁻¹]	Anteil F1+2 [%]	Mn [g kg ⁻¹]	Anteil F1+2 [%]
HOK	7,5	44	716	1,2	16,6	n.n. ^b	17,8	n.n.	2,34	0,5
MAG	0,2	68	43	39,7	7,6	11,3	8,2	2,2	0,05	n.n.
Grenzwert^c	1,5		100							

^a Anteil der leicht verfügbaren Fraktionen 1 und 2 (nach ZEIEN & BRÜMMER, 1989) am Gesamtgehalt; ^b nicht nachweisbar; ^c Bodengrenzwerte der Abfallklärslammverordnung (ANONYM, 1992), Königswasseraufschluß.

In der Probe HOK übersteigt der Protoneneintrag die Pufferrate des Silikatpuffers. Die Protonenbelastung führt daher auch zu einer Freisetzung austauschbarer basischer Kationen (Abbildung 1a). MAG puffert durch die Auflösung von Oxiden, wodurch v.a. Al und Fe freigesetzt werden (Abbildung 1b).

In den ersten zwei Stunden steigen die Cd- und Pb-Freisetzungskurven in MAG schneller an als in HOK, was in den unterschiedlichen Anfangsgehalten in leicht nachlieferbaren Fraktionen begründet ist (Abbildung 2). Während dieser Zeit geht aus HOK mehr Cd und Pb in Lösung, als zu Beginn in den Fraktionen 1 und 2 enthalten war. Dies weist darauf hin, daß durch die starke Absenkung des pH auf 3 neben Silikat- und Austauscherpuffer auch andere Systeme Protonen puffern.

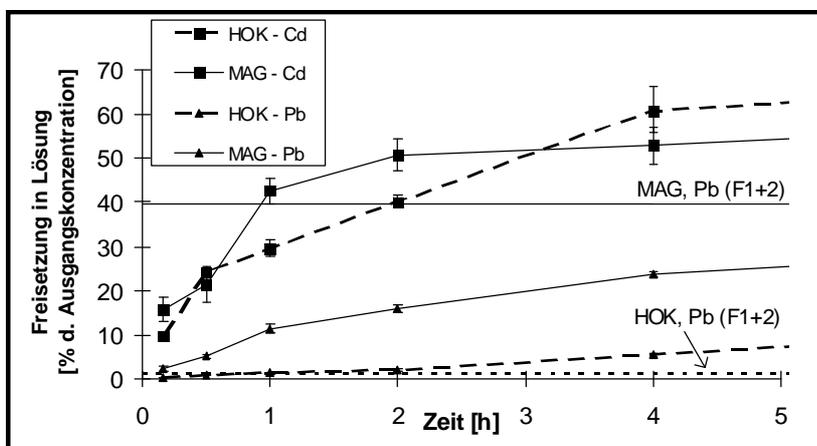
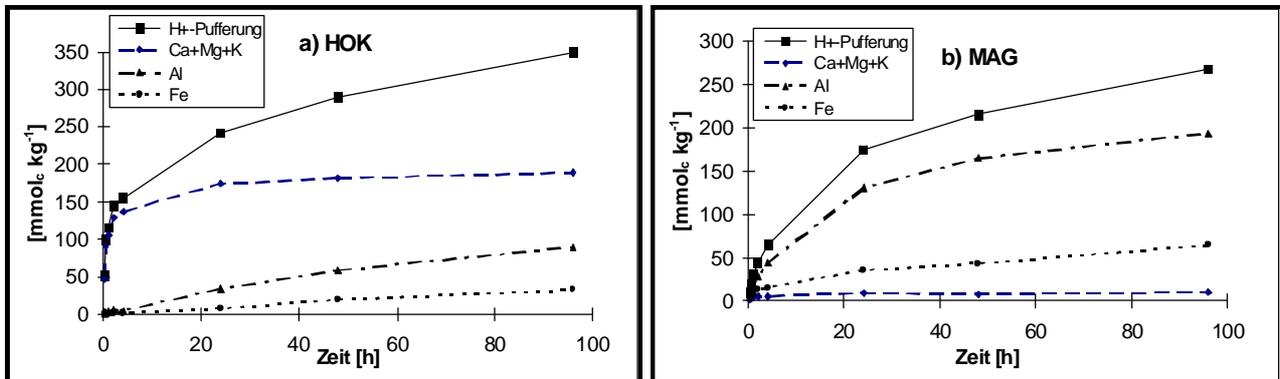


Abbildung 1 (oben):

Summenkurven für die Protonenpufferung und für die Freisetzung von Al, Fe und der Summe aus Ca, Mg und K während der pH_{stat}-Reaktion von HOK (a) und MAG (b).

Abbildung 2 (links):

Freisetzung von Cd und Pb in % der Ausgangskonzentration während der ersten 4 h Versuchsdauer sowie Pb-Anteil in den leicht nachlieferbaren Fraktionen 1 und 2.

In den ersten 4 h steigt der Al-Anteil in den leicht nachlieferbaren Fraktionen 1 und 2 der Probe HOK von 0 auf 4 % der Gesamtkonzentration (Abbildung 3a), da durch die Überschreitung der Pufferrate von Silikat- und Austauscherpuffer auch Al-Verbindungen reagieren. Aus MAG geht in 4 h das Doppelte des zu Beginn leicht verfügbaren Eisens in Lösung (Abbildung 3b). Hier scheint neben dem Aluminium- auch der Eisenpuffer zu reagieren.

Durch diese Pufferreaktionen sinkt in HOK während der ersten 4 h der Pb-Anteil in den Fraktionen 3-7 von 99 auf 78 % des Gesamtgehaltes, derjenige des Cd von 56 auf 16 % (Abbildungen 3 c und 3 d). In der Probe MAG fällt die Freisetzung aus den Fraktionen 3-7 geringer aus, da aufgrund der kleineren Differenz zwischen Boden-pH und pH während der Versuchsdurchführung die Puffer weniger belastet werden.

Bei ausreichender Basensättigung geht nur ein geringer Teil des aus den Fraktionen 3-7 freigesetzten Al und Pb in Lösung, der größte Teil wird am Austauscher gegen Ca, Mg und K eingetauscht, die ihrerseits in die Lösung freigesetzt werden. Aluminium und Pb verbleiben überwiegend in der Bodenmatrix, jedoch in leicht bioverfügbarer Form. Erst nachdem die basischen Kationen nahezu vollständig vom Austauscher verdrängt wurden, finden sich auch Al und Pb in der Lösung. Dies ist bei HOK nach 96 h, bei MAG schon zu Beginn der Fall.

Cadmium ist am Austauscher nicht so konkurrenzstark wie Pb und wird daher in den leicht verfügbaren Fraktionen nicht angereichert.

Schlußfolgerungen

Die starke pH-Absenkung bei pH_{stat}-Versuchen setzt Schwermetalle aus mehreren Puffersystemen, auch aus Al- und Fe-Oxiden und -Hydroxiden frei. Bei hoher Basensättigung werden die Schwermetalle z.T. durch Austausch mit basischen Kationen in leicht bioverfügbarer Form in der Bodenmatrix zurückgehalten. Diese „Zwischenspeicherung“ ist für Pb stärker als für Cd.

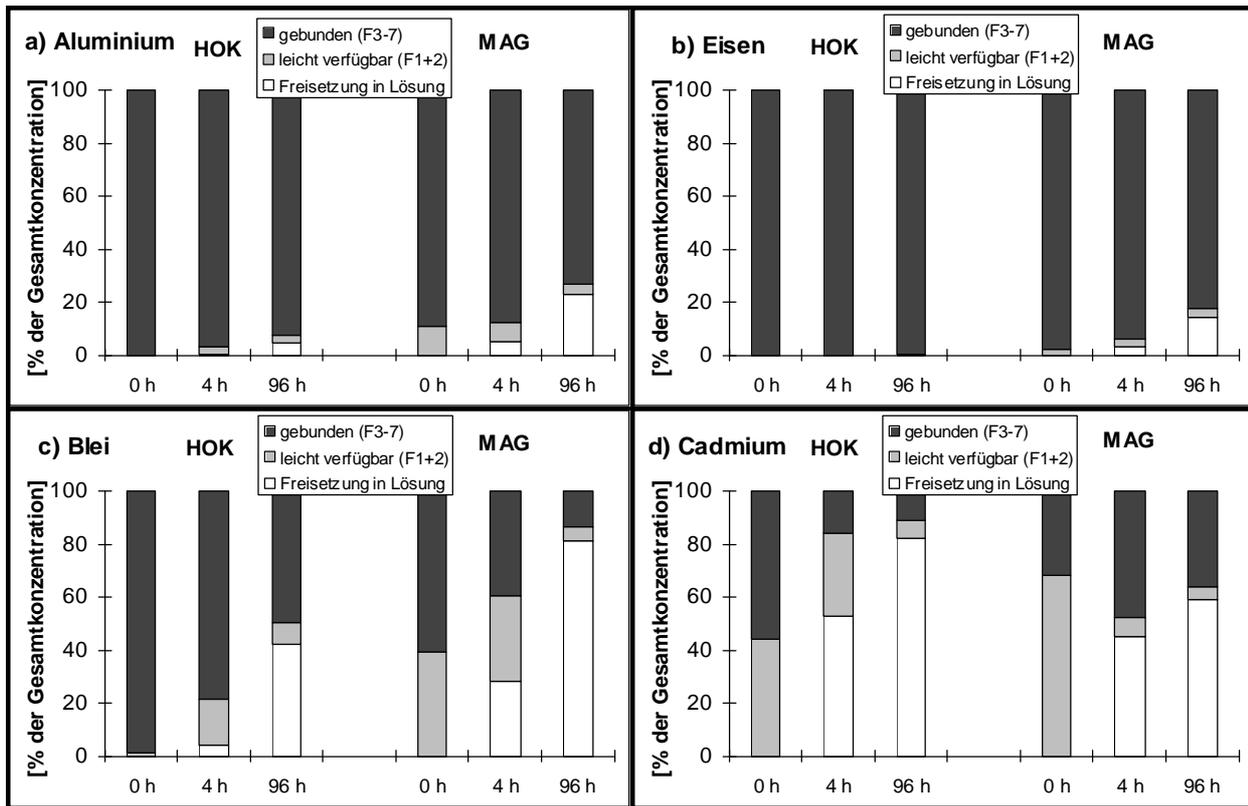


Abbildung 3: Anteil der Freisetzung in Lösung und der leicht nachlieferbaren Fraktionen 1 und 2 von Al (a), Fe (b), Cd (c) und Pb (d) am Gesamtgehalt vor Versuchsbeginn sowie nach 4 und 96 h Experiment.

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. M. Kaupenjohann und dem Bayerischen Umweltministerium für ihre fachliche Beratung, Herrn Dr. Vladimir Linkes und Herrn Dr. Jozef Kobza für ihre Unterstützung und der Bayerischen Staatskanzlei für die finanzielle Förderung.

Literatur

- AG BODEN (1994): Bodenkundliche Kartieranleitung, 4. Aufl., Hannover, 392 S.
- AMACHER, M. (1991): Methods of obtaining and analyzing kinetic data. In: SPARKS, D.L. & D.L. SUAREZ: Rates of soil chemical processes, SSSA Special Publication Number 27, Madison, WI: 19-59.
- ANONYM (1992): Klärschlammverordnung (AbfKlärV) vom 15. April 1992. Bundesgesetzblatt Z5702 A, Teil I: 912-927.
- KAUPENJOHANN, M. (1989): Chemischer Bodenzustand und Nährelementversorgung immissionsbelasteter Fichtenbestände in NO-Bayern. Bayreuther Bodenkundl. Berichte 11, 202 S.
- KAUPENJOHANN, M. & W. WILCKE (1995a): Heavy Metal Release from a Serpentine Soil Using a pH-Stat Technique, Soil Sci. Soc. Am. J. 59: 1027-1031.
- KAUPENJOHANN, M. & W. WILCKE (1995b): Untersuchungen zur pH-Pufferkinetik von Böden mit einer neuen pH_{stat}-Technik, Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 76: 1441-1444.
- MURACH, D. (1984): Die Reaktion der Feinwurzeln von Fichten (*Picea abies* Karst.) auf zunehmende Bodenversauerung, Göttinger Bodenk. Ber. 77: 126 S.
- SCHWERTMANN, U., P. SÜSSER & L. NÄTSCHER (1987): Protonenpuffersubstanzen in Böden, Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 150: 174-178.
- ULRICH, B. (1981): Ökologische Gruppierung von Böden nach ihrem chemischen Bodenzustand, Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 144: 289-305.
- VAN DE SAND, M. & W.R. FISCHER (1994): Quantifizierung der wichtigsten Mechanismen zur Säurepufferung carbonatfreier Böden, Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 157: 369-373.
- ZEIEN, H. & G.W. BRÜMMER (1989): Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden, Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 59/I: 505-510.