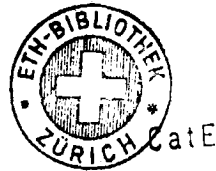


**Wirkung einer gepufferten Ammonium-Acetat-
EDTA-Extraktion auf ausgewählte
Bodenbestandteile und natürliche Bodenproben**



ABHANDLUNG
zur Erlangung des Titels
DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

KARL STEPHAN ZIMMERMANN
Dipl. Forsting. ETH
geboren am 18. Juni 1960
von Döttingen AG

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. H. Sticher, Referent
Dr. P. Blaser, Korreferent

Zürich, 1997



Kurzfassung

Um die Wirkungsweise der NH_4 -Acetat-EDTA Extraktion zu untersuchen, wurden gezielte Experimente mit definierten Bodenbestandteilen und mit Bodenproben durchgeführt. Das Ziel der Arbeit war die Ueberprüfung der grundsätzlichen Hypothese, wonach die NH_4 -Acetat-EDTA Extraktion eine pflanzenrelevante Fraktion erfasst.

Die extrahierbaren Elementfraktionen sind operationell definiert und deshalb ist die Wirkung der NH_4 -Acetat-EDTA-Extraktion zeit- und temperaturabhängig. Mit Batch-Extraktionen an zwei kalkfreien Bodenproben, die sich bezüglich Gehalt an organischer Substanz und Mineralogie unterschieden, wurden diese Abhängigkeiten untersucht. Vor allem bei den Elementen Fe und Al ist mit einem Fehler von mehr als 5% zu rechnen, wenn die Extraktionszeit um 10 Minuten unter- oder überschritten wird. Noch wichtiger als eine genaue Extraktionszeit, ist die Einhaltung der Extraktionstemperatur. Schon bei Abweichungen von wenigen Grad Celsius weisen die extrahierbaren Gehalte von Al, Fe, Ca, Cu, Ni, Co, Cr, Mn und Pb einen Fehler von 5% und mehr auf.

Soll die NH_4 -Acetat-EDTA Extraktion eine pflanzenrelevante Fraktion erfassen, so dürfen innerhalb der Standardextraktionszeit von einer Stunde keine Elemente aus kristallinen Strukturen gelöst werden. Deshalb wurde die Auflösungskinetik von ausgewählten Mineralen mit Batch-Experimenten bei 20°C untersucht. Die NH_4 -Acetat-EDTA-Extraktion löst mineralische, stark kristalline Reinphasen (Albit, Kaolinit, Goethit, Magnetit) innerhalb der Standardextraktionszeit von einer Stunde nicht auf. Einzig beim Magnetit wurden namhafte Fe-Mengen nach Extraktionszeiten von mehr als 30 Stunden gelöst, da gelöstes Fe^{2+} einen autokatalytischen Effekt hat und durch reduktive Auflösung den Prozess beschleunigt. Der schlecht kristalline 6-Linien-Ferrihydrit, der eine sehr grosse Oberfläche hat, wurde nach 120 Stunden Extraktionszeit zu ca. 50% aufgelöst. Hingegen wurden nach einer Stunde Extraktionszeit nur ca. 5% des Ferrihydrits gelöst.

Zu der durch Pflanzen mobilisierbaren Fraktion gehören auch die mit der organischen Substanz des Bodens komplexierten Elemente sowie die an mineralische Oberflächen adsorbierten Elemente. In Abhängigkeit der Dauer der Adsorption können sich die Bindungsverhältnisse dieser Elemente so ändern, dass sie für Pflanzen nicht mehr verfügbar sind. Am Beispiel von Goethit, einem Schwarztorf aus einem Hochmoor und einer Oberbodenprobe wurde untersucht, ob zwischen der Adsorption von Kupfer und der anschlies-

senden Desorption durch die NH_4 -Acetat-EDTA Extraktion ein Hystereseeffekt zu beobachten ist. Das an Goethit adsorbierte Kupfer konnte, unabhängig von der Desorptionszeit, mit der NH_4 -Acetat-EDTA-Extraktion nicht wieder vollständig desorbiert werden. Diese unvollständige Desorbierbarkeit konnte mit Readsorption von Cu-EDTA-Komplexen an Goethit erklärt werden. Zudem konnte in Abhängigkeit der Desorptionszeit ein zusätzlicher Hystereseeffekt bei Desorptionszeiten von 15 Minuten beobachtet werden, der aber bei langen Desorptionszeiten von 21 Tagen nicht mehr auftrat. Er konnte mit der im Vergleich zur Adsorption langsameren Desorptionskinetik erklärt werden.

An Torf adsorbiertes Kupfer konnte durch die Extraktion wieder vollständig desorbiert werden. Dies kann mit den relativ hohen Cu/C-Verhältnissen erklärt werden, wodurch die Cu-organischen Komplexe weniger stark koordiniert sind.

Bei der Oberbodenprobe wurde die Adsorption von Cu und Zn studiert. Bei den anschliessenden Desorptionsexperimenten wurden Cu-kontaminierte Bodenproben Inkubationszyklen mit wechselnden Feuchtigkeits- und Temperaturverhältnissen ausgesetzt. Die Desorption wurde in Abhängigkeit der Inkubationszeit studiert. Cu adsorbiert stärker und schneller als Zn an Oberbodenproben, die einen hohen Gehalt an organischer Substanz aufweisen. Cu-kontaminierte Bodenproben, die während 6 bis 60 Tagen inkubiert wurden, zeigten keinen Hystereseeffekt zwischen Adsorption und Desorption von Kupfer. Es konnte keine biologische oder physikalisch-chemische Cu-Festlegung nachgewiesen werden. Mögliche Gründe dafür sind eine zu kurze Inkubationsdauer, zu hohe eingesetzte Cu-Konzentrationen und eine zu starke Extraktionswirkung der NH_4 -Acetat-EDTA Extraktion für den Nachweis von derart geringen Effekten.

In einem abschliessenden Gewächshausversuch wurde überprüft, ob die mit NH_4 -Acetat-EDTA extrahierbaren Elementgehalte im Boden mit den durch die Pflanzen aufgenommenen Gehalten korrelieren. Die oberirdische Biomasse von Pflanzen, die auf unterschiedlich stark mit Schwermetallen kontaminierten Böden während 2 Monaten im Gewächshaus gediehen, wies Schwermetallgehalte auf, die mit denjenigen im Boden korreliert sind. Dies gilt nur für diejenigen Elemente, die von den Pflanzen aufgenommen werden und in die oberirdischen Pflanzenteile transportiert werden. Die Güte dieser Korrelation ist für die NH_4Cl - und die NH_4 -Acetat-EDTA-Extraktion vergleichbar.

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass die NH_4 -Acetat-EDTA Extraktion vor allem die tauschbar an die Bodenmatrix gebundenen

und die organisch komplexierten Elemente erfasst. Von amorphen und schwach kristallinen anorganischen Verbindungen wie dem Ferrihydrit werden innerhalb der Standardextraktionszeit von einer Stunde nur kleine Mengen gelöst. Dies widerspricht aber grundsätzlich nicht einer möglichen Wirkung von Pflanzen, die im Rhizosphärenbereich den pH-Wert aktiv senken und organische Komplexbildner ausscheiden können, was ebenfalls zu einer geringfügigen Lösung von amorphen Verbindungen führen kann. Im Gewächshausexperiment konnten denn auch enge Zusammenhänge zwischen NH_4 -Acetat-EDTA extrahierbaren Elementgehalten im Boden und entsprechenden Pflanzengehalten gefunden werden.

Abstract

In this work, a comprehensive study was performed on the NH_4 -acetate-EDTA extraction procedure. Several specific experiments were conducted to investigate the effect of this extraction on soils and well-defined soil components. The aim of this work was to examine the basic hypothesis that NH_4 -acetate-EDTA extracts a fraction of elements that is available to plants.

The extractable element fractions are defined operationally, and, therefore, strongly dependent on extraction time and temperature. These dependencies were investigated by performing batch extractions on two soil samples. Both samples were free of carbonates but differed in soil organic matter content and mineralogy. In particular there was an error of more than 5% in extractable iron and aluminium if extraction time deviated more than 10 minutes from the prescribed time of one hour. Keeping an accurate and constant temperature during the extraction is even more important. The extractable concentrations of aluminium, iron, calcium, copper, nickel, cobalt, chromium, manganese and lead differed by more than 5% if temperature deviated a few degrees.

If one assumes that the NH_4 -acetate-EDTA procedure extracts an element fraction available to plants, soil minerals of high crystallinity should not be dissolved during the extraction. Therefore, the dissolution kinetics of several minerals was investigated using batch-experiments. Albite, kaolinite, goethite and magnetite were not dissolved within the standard extraction time of one hour. After 30 hours of extraction, magnetite was dissolved to a large extent, whereas only negligible amounts were dissolved of the other three minerals. The deviating behaviour of magnetite could be explained by an autocatalytic effect due to the release of Fe^{2+} . In addition, a 6-line ferrihydrite was investigated. Within 120 hours NH_4 -acetate-EDTA dissolved about half of the ferrihydrite. However, within one hour extraction time only 5% of the ferrihydrite were dissolved.

Elements that are complexed by soil organic matter or adsorbed at mineral surfaces can be considered part of the fraction that can be mobilized by plants. The binding environment of an element can change with time of adsorption in such a way, that the element is not plant available any more. The hysteresis between Cu-adsorption and subsequent desorption with NH_4 -acetate-EDTA was investigated for goethite, an acid peat from a bog and a top soil sample. Independent of the time of desorption, Cu adsorbed at goethite could not be desorbed completely by NH_4 -acetate-EDTA. This could be explained by re-

adsorption of Cu-EDTA complexes. Within a short desorption time of 15 minutes, an additional hysteresis was observed between Cu-adsorption and desorption by NH_4 -acetate-EDTA which could be explained by different desorption kinetics when compared to adsorption kinetics.

Copper, adsorbed at acid peat, was removed completely by NH_4 -acetate-EDTA. This can be explained by the relatively high Cu/C-ratios leading to Cu-organic complexes with low coordination numbers.

The adsorption of Cu and Zn at the top soil sample was studied. Before desorption, the soil samples were incubated under repeatedly changing humidity and temperature. Desorption as a function of time of incubation, was studied for Cu-contaminated soil samples only. Cu adsorption at the soil sample with high organic matter content was faster and stronger than adsorption of Zn. Cu-contaminated soil samples that were incubated for 6 to 60 days showed no hysteresis between adsorption and desorption. There was no biological nor physico-chemical fixation of Cu. This behaviour may be explained by too short incubation times, too high Cu-concentrations during adsorption or a too strong extraction ability of the NH_4 -acetate-EDTA that covers a small hysteresis.

In a greenhouse experiment the correlations between NH_4 -acetate-EDTA extractable contents of various elements in the soil and the extent to which the corresponding elements are taken up by the plant were investigated. The plants were grown in soil materials which differed in the degree of contamination by heavy metals. The element contents in the shoot biomass were strongly correlated with the extractable element contents in the soil. This was found only for those elements, that, after being taken up by the plants, were translocated within the plants into the shoot. The goodness of correlation was similar for the NH_4 -acetate-EDTA and the NH_4Cl -extraction.

In the present work it could be shown that by NH_4 -acetate-EDTA mainly the exchangeable and the organically complexed fractions of elements are extracted. Amorphous and poorly crystalline inorganic compounds were only slightly soluble in NH_4 -acetate-EDTA within the standard extraction time of one hour. This is consistent with active element mobilization by the plants. Plants are able to lower the pH-value in the rhizosphere and to excrete organic ligands which also can dissolve amorphous compounds. Therefore, the correlation between NH_4 -acetate-EDTA soluble element content and plant uptake, that were observed in the greenhouse experiment, are very strong.