

DISS. ETH NO. 29657

**The effect of organic input composition on soil processes
controlling Zn and Cd uptake by wheat crops**

A thesis submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

Jill Ostrom Bachelder
M.Sc. Chimie, Université de Montréal

born on 01.07.1994

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Emmanuel Frossard
Dr. Matthias Wiggerhauser
Dr. Julie Tolu
Prof. Dr. Lenny Winkel
Prof. Dr. Adrien Mestrot

2023

Summary

Wheat grown in low-Zn soil can exhibit decreased biomass yields and decrease Zn concentrations in resulting food products. Soil amendment with organic inputs can increase soil available Zn, either through direct addition of available Zn or by solubilizing Zn immobilized in the soil solid phases. However, amendment with organic inputs may also lead to an increase in soil available Cd, a highly toxic non-essential element with similar chemical properties and biological uptake pathways as Zn. Because wheat-derived food products are a major source of Cd in humans, it is essential to evaluate the effect of organic inputs on soil availability of both Zn and Cd. This thesis aims (1) to understand the soil processes through which organic inputs increase soil available Zn and Cd and (2) to determine how these processes relate to uptake of Zn and Cd by wheat crops.

In chapter 1, we present a chemical characterization of 28 organic inputs of diverse composition used in agricultural systems. Organic matter (OM) molecular composition was determined using pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (Py-GC/MS). Binding of water-extractable Zn and Cd to lower vs. higher molecular weight OM was measured by size exclusion chromatography coupled to ultraviolet detection and triple-quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry (SEC-UV-ICP-MS/MS). Our analyses revealed that OM molecular composition varied significantly among the 28 collected organic inputs. Using principal component analysis, we identified organic inputs enriched in rapidly degradable OM (green manures, lignified crop residues + litter, and monogastric farmyard manure) and those depleted in rapidly degradable OM (ruminant farmyard manure, ruminant (cattle) slurry, and composts). We also observed that water-extractable Zn and Cd was associated with lower molecular weight OM in organic inputs enriched in rapidly degradable OM compared to inputs that were depleted in rapidly degradable OM. Altogether, the results of chapter 1 suggest a link between binding of water-extractable Zn and Cd to lower molecular weight OM and enrichment in rapidly degradable OM.

In chapter 2, we selected one organic input enriched in rapidly degradable OM (poultry manure) and two inputs that were depleted (cattle manure, industrial compost). A non-contaminated, arable soil from Jura, Switzerland was collected, amended with the selected organic inputs, and incubated for 8 weeks. An ammonium treatment was also included to observe the effect of decreased soil pH due to nitrification. Source tracing of diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA)-extractable Zn and Cd (i.e., derived from the inputs vs. from the soil) was performed using isotope spiking. Multisurface modelling (WHAM VII) of 0.43 M HNO₃-extractable Zn and Cd was used to determine soil concentrations of free Zn²⁺, free Cd²⁺, and water-extractable Zn and Cd bound to OM (concentrations were too low to be measured by SEC-UV-ICP-MS/MS). Microbial CO₂ respiration was measured to determine how much of the OM from the organic

inputs was mineralized. Addition of organic input-derived DTPA-Zn followed the trend of enrichment in rapidly degradable OM, i.e., poultry manure > cattle manure > compost. No increase in DTPA-Cd was observed due to the low concentrations of Cd in these inputs. As expected, enrichment of organic inputs in rapidly degradable OM led to increased microbial CO₂ respiration. Isotope source tracing revealed that organic inputs did not increase soil-derived Zn or Cd in the DTPA-extractable pool, i.e., via solubilization from the non-DTPA-extractable soil solid phases. Soil pH decreased with ammonium application, but this had little effect on DTPA-extractable Zn and Cd. Multisurface modelling showed that organic inputs increased Zn and Cd binding to dissolved organic matter, likely due to complex formation with free Zn²⁺ and Cd²⁺ in the soil solution. The incubation experiment showed that soil amendment with organic inputs led to the expected increases in OM degradation and nitrification, but this did not translate to solubilization of soil-derived Zn and Cd from the soil solid phases.

In chapter 3, we performed a wheat-growth pot experiment to understand the effect of the chemical composition of organic inputs on soil availability and plant uptake of Zn and Cd. Similar to chapter 2, a Jura soil was treated with organic inputs enriched in rapidly degradable OM (sunflower, poultry manure), and organic inputs depleted in rapidly degradable OM (cattle manure, compost), and an ammonium treatment. Wheat grown in the amended soil was harvested at the end of tillering (8 weeks) and at full maturity (19 weeks). Chemical characterization of pot soil was performed after 8 weeks of wheat growth. Extraction of pot soil with DGT was performed to measure soil available Zn and Cd. Binding of water-extractable Zn and Cd to lower vs. higher molecular weight OM was measured using SEC-UV-ICP-MS/MS. Multisurface modelling of 0.43 M HNO₃-extractable Zn and Cd was used to determine concentrations of free Zn²⁺ and Cd²⁺. Source tracing of Zn and Cd in plant biomass (i.e., derived from the inputs vs. from the soil) was performed using isotope spiking. This experiment demonstrated that soil amendment with organic inputs containing a wide range of rapidly degradable OM did not increase plant uptake of soil-derived Zn and Cd. Decreased pH with ammonium treatment did lead to increased plant uptake of soil-derived Zn and Cd. Pot soil characterization with WHAM and SEC showed increased formation of Zn and Cd complexes with DOM. SEC analysis further indicated that Zn and Cd was primarily bound to higher-molecular-weight DOM and thus was not likely to be available. Furthermore, comparison with multisurface modelling data indicated that increased DOM with organic inputs likely led to complexes between soil solution free Zn²⁺ and Cd²⁺ species, which may be why organic amendments did not increase plant uptake of soil-derived Zn and Cd.

Zusammenfassung

Weizen, der in Böden mit niedrigem Zn-Gehalt angebaut wird, kann zu verringerten Biomasseerträgen und geringeren Zn-Konzentrationen in den daraus resultierenden Nahrungsmitteln führen. Die Anwendung organischer Inputs kann das im Boden verfügbare Zn erhöhen, entweder durch direkte Zugabe von verfügbarem Zn oder durch Solubilisierung von Zn, das in den festen Phasen des Bodens immobilisiert ist. Die Anwendung organischer Einträge kann jedoch auch zu einer Erhöhung des im Boden verfügbaren Cd führen, einem hochtoxischen, nicht essentiellen Element mit ähnlichen chemischen Eigenschaften und biologischen Aufnahmewegen wie Zn. Da aus Weizen gewonnene Nahrungsmittel eine Hauptquelle der Cd-Exposition beim Menschen darstellen, ist es wichtig, die Auswirkungen organischer Einträge auf die Bodenverfügbarkeit von Zn und Cd zu bewerten. Diese Arbeit zielt darauf ab, (1) die Bodenprozesse zu verstehen, durch die organische Einträge das im Boden verfügbare Zn und Cd erhöhen, und (2) zu bestimmen, wie diese Prozesse mit der Aufnahme von Zn und Cd durch die Weizenpflanzen zusammenhängen.

In Kapitel 1 präsentieren wir eine chemische Charakterisierung von 28 organischen Materialien unterschiedlicher Zusammensetzung. Die molekulare Zusammensetzung der organischen Substanz (OM) wurde mittels Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (Py-GC/MS) bestimmt. Die Bindung von wasserextrahierbarem Zn und Cd an OM mit niedrigerem bzw. höherem Molekulargewicht wurde durch Größenausschlusschromatographie gekoppelt mit Ultraviolett-detektion und induktiv gekoppelter Triple-Quadrupol-Plasma-Massenspektrometrie (SEC-UV-ICP-MS/MS) gemessen. Unsere Analysen ergaben, dass die molekulare Zusammensetzung von OM zwischen den 28 gesammelten organischen Inputs erheblich variierte. Mithilfe der Hauptkomponentenanalyse identifizierten wir organische Inputs, die an schnell abbaubarem OM angereichert waren (Gründünger, verholzte Ernterückstände + Einstreu und monogastrischer Hofdünger) und solche, die an schnell abbaubarem OM abgereichert waren (Hofmist von Wiederkäuern, Gülle von Wiederkäuern (Rinder) und Industriekomposte). Wir beobachteten auch, dass mit Wasser extrahierbares Zn und Cd mit OM mit niedrigerem Molekulargewicht in organischen Inputs verbunden war, die an schnell abbaubarem OM angereichert waren, im Vergleich zu Inputs, die an schnell abbaubarem OM abgereichert waren. Insgesamt deuten die Ergebnisse von Kapitel 1 darauf hin, dass ein Zusammenhang zwischen der Bindung von wasserextrahierbarem Zn und Cd an OM mit niedrigerem Molekulargewicht und der Anreicherung in schnell abbaubarem OM besteht.

In Kapitel 2 haben wir einen organischen Input ausgewählt, der mit schnell abbaubarem OM angereichert ist (Geflügelmist), und zwei Inputs, die abgereichert waren (Rindermist, Kompost). Ein nicht kontaminierter Ackerboden aus dem Jura in der Schweiz wurde gesammelt, mit diesen Inputs angereichert und 8 Wochen lang

inkubiert. Die Quellenverfolgung von DTPA-extrahierbarem Zn und Cd (d. h. abgeleitet aus den Einträgen im Vergleich zum Boden) wurde mithilfe von Isotopenspitzen durchgeführt. Die Speziationsmodellierung von Zn und Cd (WHAM VII) wurde verwendet, um die Bodenkonzentrationen von freiem Zn^{2+} , freiem Cd^{2+} und wasserextrahierbarem Zn und an OM gebundenem Cd zu bestimmen (die Konzentrationen waren zu niedrig, um mit SEC-UV-ICP-MS/MS gemessen zu werden). MS). Die Zugabe von aus organischem Input gewonnenem DTPA-Zn folgte dem Trend der Anreicherung in schnell abbaubarem OM, d. h. Geflügelmist > Rindermist > Kompost. Außerdem wurde Ammonium auf den Boden aufgetragen, um die Auswirkung eines durch Nitrifikation verringerten Boden-pH-Werts zu beobachten. Aufgrund der geringen Cd-Konzentration in diesen Inputs wurde kein Anstieg von DTPA-Cd beobachtet. Wie erwartet führte die Anreicherung organischer Einträge in schnell abbaubarem OM zu einer erhöhten mikrobiellen CO_2 -Atmung. Organische Einträge führten nicht zu einer Erhöhung des aus dem Boden stammenden Zn oder Cd im DTPA-extrahierbaren Pool, d. h. durch Solubilisierung aus den festen Phasen des Bodens. Der pH-Wert des Bodens sank durch die Anwendung von Ammonium, dies hatte jedoch nur geringe Auswirkungen auf das mit DTPA extrahierbare Zn und Cd. Die Mehrflächenmodellierung zeigte, dass organische Einträge die Zn- und Cd-Bindung an gelöste organische Stoffe erhöhten, was wahrscheinlich auf die Komplexbildung mit freiem Zn^{2+} und Cd^{2+} in der Bodenlösung zurückzuführen ist. Das Inkubationsexperiment zeigte, dass die Bodenverbesserung mit organischen Einträgen zu den erwarteten Steigerungen des OM-Abbaus und der Nitrifikation führte, diese lösten jedoch Zn und Cd nicht in der von uns erwarteten Weise aus den festen Phasen des Bodens.

In Kapitel 3 führten wir ein Weizenwachstumstopfexperiment durch, um die Auswirkung der chemischen Zusammensetzung organischer Inputs auf die Bodenverfügbarkeit und die Pflanzenaufnahme von Zn und Cd zu verstehen. Ähnlich wie in Kapitel 2 wurden organische Inputs, die mit schnell abbaubarem OM angereichert waren (Sonnenblumen, Geflügelmist), zwei Inputs, die erschöpft waren (Rindermist, Kompost), und eine Ammoniumbehandlung als Ergänzungen zu demselben Boden mit niedrigem Zn-Gehalt verwendet, der im Jura beprobt wurde. Schweiz. Der im veränderten Boden angebaute Weizen wurde am Ende der Bestockung (8 Wochen) und bei voller Reife (22 Wochen) geerntet. Die chemische Charakterisierung der Topferde wurde nach 8 Wochen Weizenwachstum durchgeführt. Die Extraktion von Topferde mit DGT wurde durchgeführt, um das im Boden verfügbare Zn und Cd zu messen. Die Bindung von wasserextrahierbarem Zn und Cd an OM mit niedrigerem bzw. höherem Molekulargewicht wurde mithilfe von SEC-UV-ICP-MS/MS gemessen. Zur Bestimmung der Konzentrationen von freiem Zn^{2+} und Cd^{2+} wurde eine Mehrflächenmodellierung von mit 0,43 M HNO_3 extrahierbarem Zn und Cd verwendet. Die Quellenverfolgung von Zn und Cd in pflanzlicher Biomasse (d. h. abgeleitet aus den Einträgen im Vergleich zum Boden) wurde mithilfe von Isotopenspitzen durchgeführt. Dieses Experiment zeigte, dass eine

Bodenverbesserung mit organischen Inputs, die ein breites Spektrum an schnell abbaubarem OM enthalten, die Pflanzenaufnahme von aus dem Boden stammendem Zn und Cd nicht erhöhte. Ein verringerter pH-Wert durch die Ammoniumbehandlung führte tatsächlich zu einer erhöhten Pflanzenaufnahme von aus dem Boden stammendem Zn und Cd. Ähnlich wie beim Inkubationsexperiment in Kapitel 2 zeigte die Charakterisierung des Topfbodens eine erhöhte Bildung von Zn- und Cd-Komplexen mit DOM. Die SEC-Analyse ergab, dass Zn und Cd hauptsächlich an DOM mit hohem Molekulargewicht gebunden waren und daher wahrscheinlich nicht verfügbar waren. Darüber hinaus deutete ein Vergleich mit Mehrflächenmodellierungsdaten darauf hin, dass ein erhöhter DOM mit organischen Einträgen wahrscheinlich zu Komplexen zwischen bodenlösungsfreien Zn^{2+} - und Cd^{2+} -Spezies führte, was möglicherweise der Grund dafür ist, dass organische Änderungen die Pflanzenaufnahme von aus dem Boden stammendem Zn und Cd nicht erhöhten.