

Zur Mobilität ausgewählter Anionen in Bodensäulen

M. SAGER und M. SCHOISSENGEIER

Problemstellung

Das Aufbringen von Düngemitteln, die Ablagerung von Abfällen und die atmosphärische Deposition sind die wichtigsten Quellen des Eintrags diverser Stoffe in unsere Böden. Neben dem Übergang in die Biomasse finden im Boden auch Transformationen und Transportprozesse ins Grundwasser statt. Letztere können eine Quelle diffuser Verunreinigung des Grundwassers bilden.

Düngemittel enthalten häufig nicht nur die Hauptnährstoffe N-P-K, sondern auch Spurenelemente wie B, Co, Cu, Mo und Zn in löslicher und somit pflanzenverfügbarer Form. Die Beimischung von Selen als Selenat wird in Österreich zur Zeit diskutiert. Arsenit und Arsenat wären unerwünschte Stoffe. Da in Böden viele feste Phasen mit Ionenaustauschvermögen, wie Humus, Tonminerale oder Hydroxide, an ihrer Oberfläche häufig negativ geladen sind, werden Anionen beim Gang durch die Bodensäule, z.B. beim Auswaschen durch Regen, viel weniger zurückgehalten als Kationen. Das ist für Nitrat und Chlorid zwar hinlänglich bekannt, für andere Anionen aber weniger. Daher lag es nahe, die überwiegend anionischen Spurenelemente Arsen, Bor, Selen, Molybdän, Vanadium (in alkalischer Lösung), sowie ihr Verhalten im Vergleich mit Phosphat und Sulfat, zu untersuchen.

Für die landwirtschaftliche Praxis relevant ist die Aufgabe im Zuge einer Düngung, also zusammen mit großem Überschuß an Nitrat/Phosphat/Sulfat/Chlorid. Diese Nährelemente konkurrieren um die Adsorptionsplätze und fördern mikrobielle Umsetzungen. Nitrat und Sulfat behindern aber auch Anaerobie während des Experiments. Die Fragestellung lautet: wie schnell werden nach einer üblichen Düngung die im Dünger enthaltenen Nährstoffe und Spuren bei stärkeren Regenereignissen aus der geackerten Bodenzone in tiefere Schichten oder ins Grundwasser ausgewaschen?

Für das Auswaschen ins Grundwasser entsprechen die Versuchsverhältnisse dem schlimmsten Fall: kein Entzug durch die Nutzpflanze oder durch Algenaufwuchs, keine horizontale Abschwemmung, Wasseraufgabe entsprechend Starkregen über eine Periode von 2 Monaten.

Material und Methodik

12 zylindrische Säulen von 12,6 cm Durchmesser (=125 cm²) und 40 cm Länge aus transparentem Polypropylen wurden in Büchnertrichter aus Kunststoff auf doppelte qualitative Filter gesetzt, und mit einem Dichtungsring befestigt. Luftgetrockneter Boden wurde bis 30 cm Höhe mit einer kleinen Schaufel eingefüllt und mit Quarzsand überschichtet. Gewählt wurden eine Feuchtschwarzerde, ein Paratschernosem und ein tiefgründiger Tschernosem, alle aus Sierndorf/Jedenspeigen an der March. Die Proben wurden vor Beginn der Wachstumsperiode mit einer Schaufel aus geackertem Gelände gezogen; sichtbare Pflanzenteile wurden von Hand entfernt, Steine wurden nicht bemerkt. Das ergab 5 kg Trockenmasse. Vor dem Aufgeben von Lösungen wurden die Säulen gleichzeitig von unten mit dest. Wasser gesättigt, um die Tonminerale quellen zu lassen, aber nicht überstaut. Die Säulen nahmen jede etwa 1 Liter Wasser auf.

In einem Vorlauf wurde für jede Bodensäule das effektive Porenvolumen bestimmt. 50 ml KCl-Lösung (1000 mg/l K) wurden aufgegeben und 2 mal täglich mit je 50 ml dest. Wasser nachgewaschen. In den Eluaten wurden pH-Wert, Chlorid (mit Cl-sensitiver Elektrode) und Kalium (Flammenemission) gemessen. Die Kurve Chlorid/Eluatvolumen wurde mit einer Gauß-Kurve gefittet, und das gefittete Maximum als effektives Porenvolumen der betreffenden Säule definiert. Im Hauptversuch werden die Volumina der Eluate in Vielfa-

chen des effektiven Porenvolumens ausgedrückt, um die einzelnen Säulen überhaupt miteinander vergleichen zu können. Die Porenvolumina lagen im Bereich 1,0 - 1,2 Liter.

Als anorganischer Dünger wurde ein N-P-K- 15:15:15 bei einer üblichen Ausbringungsmenge von 160 kg N/ha als NH₄NO₃, 320 kg P₂O₅/ha als Ca(H₂PO₄)₂·H₂O, 200 kg K₂O/ha (zu 20% K₂SO₄ und 80% als KCl) gewählt. Die Spurenelemente wurden in Konzentrationen aufgegeben, die mindestens der 1000-fachen Nachweisgrenze der verwendeten Analysenverfahren entsprechen, nämlich je 50 mg/l B und V, 20 mg/l Mo und je 10 mg/l As und Se. Das entspricht 2,5 mg B und V, 1 mg Mo sowie 0,5 mg As und Se pro Säule oder 2 g/ha, 0,8 g/ha bzw. 0,4 g/ha. Nährstoffe und Spurenelemente wurden gemeinsam in 50 ml Lösung aufgebracht. Täglich außer an den Wochenenden wurde mit 3 mal 50 ml nachgewaschen, ohne zu überstauen und dazwischen freier Luftzutritt erlaubt. Das entspricht geringfügig mehr als 1/10 effektives Porenvolumen. Nach 40 Fraktionen in einem Zuge wurde etwa 6 Wochen trocken gelassen und nochmals 5 Fraktionen gesammelt, um den Einfluß von Trocknung und Belüftung abzuschätzen.

Die Eluate von den Säulen wurden gewogen, in jeder 5. Probe der pH-Wert bestimmt und mit HNO₃ suprapur stabilisiert. Die meisten Daten wurden mittels ICP-OES als Multi-Elementbestimmung erhalten, wobei alle Proben pur und 1+4 verdünnt gemessen wurden; die Spitzenwerte nach 1 Porenvolumen mußten 1+9 verdünnt werden. Hieraus wurden Al/As/B/Be/Ca/Cd/Co/Cr/Cu/Fe/K/Li/Mg/Mn/Mo/Ni/Na/P/Pb/S/Sr/V/Zn erhalten. Arsen war zum Teil zu unempfindlich und wurde mit Hydrid-AAS nachgemessen. Zur Analyse auf Gesamt-Selen mit Hydrid-AAS war Aufschluß erforderlich, erreicht durch Eindampfen mit KMnO₄/Mg-Nitrat, Auf-

Autoren: Doz. Dr. Manfred SAGER und M. SCHOISSENGEIER, BFL-Wien, Institut für Agrarökologie, Abteilung Analytik III, Spargelfeldstraße 191, A-1126 WIEN

schluß im Muffelofen und Konversion mit HCl. Be/Cd/Cr und Pb waren sehr häufig unter der Nachweisgrenze. Zink nimmt beim Stehen in den Plastikfläschchen zu und muß bald bestimmt werden. Die Bodensäulen standen in einem dunklen Raum im Keller, bei etwa konstanter Temperatur (21-24°) und schwankender Luftfeuchtigkeit (55-90%).

Einige Bodeneigenschaften:

	Paratschernosem	Feuchtschwarzerde	Tiefgründiger Tschernosem
Karbonat			
0-10 cm	0	0,9 %	1,3 %
10-20 cm	0	1,1 %	1,1 %
20-30 cm	0	0,7 %	1,2 %
Humus			
0-10 cm	0,9 %	2,5 %	3,6 %
10-20 cm	0,9 %	2,5 %	3,4 %
20-30 cm	1,0 %	1,9 %	3,4 %
Ton			
0-10 cm	7 %	13 %	13 %
10-20 cm	6-7 %	14 %	13 %
20-30 cm	7 %	15 %	13 %

Ergebnisse

Der **pH-Wert** in den Eluaten unterschied sich zwischen Feuchtschwarzerde und tiefgründigem Tschernosem nicht, war aber beim Paratschernosem um mehr als eine Einheit niedriger. Das wirkt stark auf das Lösen von Eisen und Mangan bzw. die möglicherweise daran haftenbleibenden Spuren.

Für das **Bor** stieg die Retardation vom Paratschernosem über die Feuchtschwarzerde zum tiefgründigen Tschernosem an. Beim Paratschernosem wurde bereits nach 1,4 Porenvolumina ein ausgeprägtes Maximum erreicht und die Auswaschung nach etwa 4 Porenvolumina abgeschlossen. Die Feuchtschwarzerde gab von sich aus etwas höhere Bor-gehalte ab, das Maximum der aufgegebenen Menge wurde bei etwa 3,4 Porenvolumina erreicht. Vom tiefgründigen Tschernosem wurde kaum Bor abgegeben, mit einer Maximalkonzentration im Eluat bei etwa 3,6 Porenvolumina.

Eisen und Mangan wurden aus dem Paratschernosem nach 1 Porenvolumen

massiv freigesetzt. Sie blieben dann konstant hoch und fielen in den Eluaten bald als Hydroxide aus; deswegen mußte rasch angesäuert werden. Aus der Feuchtschwarzerde kam praktisch kein Eisen. Beim tiefgründigen Tschernosem pendelte sich der Eisengehalt in den Eluaten nach anfänglichen starken Schwankungen bei etwa 5 mg/l ein, was für Grundwässer immer noch ein hohes Niveau ist. Mineralwässer ab 10 mg/l werden „Eisenquellen“ genannt!

Calcium erschien in den Eluaten in allen Fällen mit der Wasserfront, wobei nach 2 Porenvolumina wieder das Niveau vor dem Peak erreicht wurde.

Magnesium zeigte beim Paratschernosem und bei der Feuchtschwarzerde ein Maximum mit der Wasserfront gefolgt von starkem Abklingen, beim tiefgründigen Tschernosem jedoch ein stetes Abklingen ohne Maximum. Auch beim **Natrium** waren die Austräge geprägt von Maximalwerten zu Beginn mit folgendem gleichsam hyperbolischem Abklingen.

Die Mengen waren signifikant umgekehrt zu den aufgegebenen Stoffen Calcium, Kalium, Phosphat und Sulfat. Der Austrag war am stärksten aus der Feuchtschwarzerde, weniger aus dem tiefgründigen Tschernosem und gering aus dem Paratschernosem.

Der Austrag der nicht aufgegebenen Stoffe Magnesium und Natrium ist durch Kationenaustausch gegen aufgegebenes Calcium und Kalium erklärbar. Die Austauschkapazität steigt in der Reihe Paratschernosem - tiefgründiger Tschernosem - Feuchtschwarzerde an. Die Retardation für die aufgegebenen Anionen steigt ja auch in derselben Reihenfolge (siehe unten).

Kalium zeigte im tiefgründigen Tschernosem keine Spitze - nimmt langsam ab durch Auswaschen. Aus der Feuchtschwarzerde kam fast nichts, ein leichtes Maximum mit der Wasserfront war aber auch hier. Kalium und Natrium ver-

hielten sich also verschieden! Beim Paratschernosem zeigte Kalium einen starken Austrag mit der Wasserfront, der rasch abklang und dann konstant blieb.

Sulfat (gemessen wurde gelöster Gesamtschwefel) zeigte überall eine starke Spitze bei 1 Porenvolumen - wird also in allen 3 Böden nicht retardiert. Nach dem Trocknen zeigte sich wieder ein starker Anstieg mit rascher Auswaschung.

Aufgegebenes Phosphat, Arsen, Molybdän und Vanadium waren nach etwa 2 Porenvolumina im Eluat nachweisbar und blieben dann am selben Niveau, schwankten aber zwischen den einzelnen Säulen gleichen Bodentyps erheblich. Beim Paratschernosem wurden die höchsten Mengen ausgetragen. Der tiefgründige Tschernosem gab stetig geringe P und Mo- Mengen ab. Die Feuchtschwarzerde hielt aufgegebenes As, Mo und V stark zurück, nur Sulfat passierte als scharfer Peak.

Im Paratschernosem kam **Selen** zum Teil gemeinsam mit dem Sulfat. Aus der Feuchtschwarzerde kam Selen massiv nach etwa 5 Porenvolumina, nach dem Trocknen; leider war hier das Ende des Versuchs. Aus dem tiefgründigen Tschernosem wurde von dem Selen nur ein bißchen gemeinsam mit dem Sulfat erhalten, der Rest blieb adsorbiert.

Alkali- (Li, Na, K) und Erdalkali-Ionen (Mg, Ca, Sr, Ba) verhielten sich allgemein weitgehend parallel und hatten ein ausgeprägtes Maximum bei 1 Porenvolumen, wanderten also so schnell wie Chlorid. Dann zeigten sich hyperbolische Auswaschkurven. Bei der Feuchtschwarzerde waren die Maxima breiter und die Auswaschung flacher, was auf die vermutlich höhere Kationenaustauschkapazität zurückzuführen ist.

Nach dem **Trocknen** war die Auswaschung von Phosphat signifikant niedriger und von Kalium und Sulfat signifikant höher als nach der Serie von 40 „Regengüssen“.