

Zur vertikalen Mobilität von Selen, Arsen und Schwefel in Modell - Bodensäulen

M. SAGER

Summary

Top layers from chernozem soils (Haplic, Gleyic and Calcic Chernozems) from the East of Austria were packed into 4 columns each, containing about 5 kg of soil at 230 cm column length. A mixture of nutrient and trace elements was applied on top (NPK, Ca, S, B, Mo, As, Se, V) and were percolated with the annual precipitation within 2 months. They were kept in the dark in order to prevent growth of higher plants and algae. The eluates were analyzed for total contents. Prior to selenium determination, the eluates had to be ashed with magnesium nitrate. Within a pre-run, the effective pore volume for each column was determined via permeation of chloride, applied as KCl. After 1 pore volume, steep peaks of dissolved sulfur occurred in all eluates. Selenium was preferably retained, and eluted in a non-quadrivalent form. Total arsenic exerted elution curves similar to phosphorus, but with less pronounced differences. Arsenic elution started after 2 pore volumes, but the mobility remained low with respect to the total amount present in the columns. The fractions mobilizable with oxalate and with NaOH, yielded profiles substantially different.

Selen ist ein essentielles Element (SAGER 1993). Einer möglichen Unterversorgung der Böden Mitteleuropas kann entweder durch Zusatz zu NPK Düngern in Form von löslichem Natriumselenat, oder durch Düngung mit Gülle und Stallmist von selensupplementierten Nutztieren entgegengewirkt werden.

Table 1 gibt Gesamtelementgehalte in Böden (Königswasserextrakte) sowie in organischen Düngemitteln wieder. Im Boden bestimmen pH-Wert, Hydroxide, mikrobielle Aktivität, Mitfällung mit Pyrit, sowie die Konkurrenz mit anderen Nährstoffen (Schwefel, Phosphor) Mobilität und Bindungsform von Selen. Im vorliegenden Projekt wurde Selen u.a. zusammen mit Arsen, Schwefel und Phos-

Table 1: Vorkommen von Selen in Böden und organischen Düngemitteln

	Bereich mg/kg	Median mg/kg	Probenzahl
Postglaciale Sedimente		0,30	173
Glaciale Sedimente		0,25	179
Löss		0,21	280
Molasse		0,26	78
Flysch		0,30	94
Nördliche Kalkalpen		0,31	80
Schiefer und Gneisse der Böhm. Masse		0,23	102
Granite der Böhm. Masse		0,16	113
Schweinemist	1,08 – 7,7	3,09	25
Schweinegülle	1,16 – 1,41	1,31	4
Hühnermist	0,54 – 1,78	1,33	6
Gülle von Mastbulen	0,12 – 0,13	0,125	2
Gülle von Milchkühen	0,804 – 0,864	0,825	2
Luftgetrockneter Klärschlamm	0,33 – 10,8	1,25	16

Table 2: Aufgabemengen auf die Säulen

Nährstoffe pro Hektar			Absolutmengen
160 kg/ha	als NH_4NO_3		
320 kg/ha P_2O_5	als $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	113 mg Ca	175 mg $\text{PO}_4\text{-P}$
200 kg/ha K_2O	als $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	208 mg K	20 mg $\text{SO}_4\text{-S}^*$
2 g/ha B			2,5 mg B
0,8 g/ha Mo und V			1,0 mg Mo und V
0,4 g/ha As und Se			0,5 mg As und Se

phor untersucht, die stark im Boden metabolisierbar sind und auch einander als Anionen konkurrieren könnten. Als Untersuchungsziele sollten folgende Fragen beantwortet werden können:

wie verteilt sich ein auf die Oberfläche aufgebracht Stoff im Bodenprofil, wie hoch ist die Migration ins Grundwasser und wie hängt dies von konventionell bestimmten Bodeneigenschaften ab.

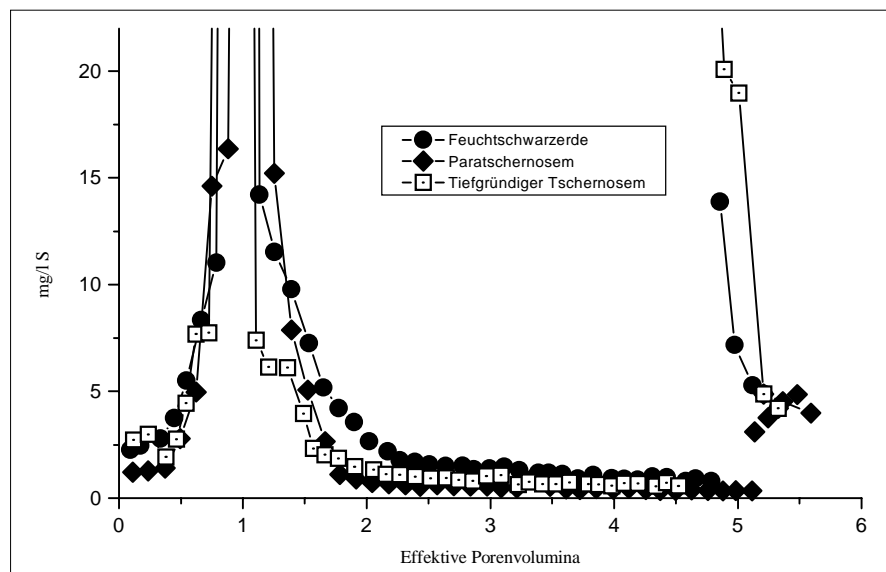


Abbildung 1: Schwefel in den Eluaten

Autor: Doz. Dr. Manfred SAGER, Bundesamt und Forschungszentrum für Landwirtschaft, Spargelfeldstraße 191, A-1226 WIEN

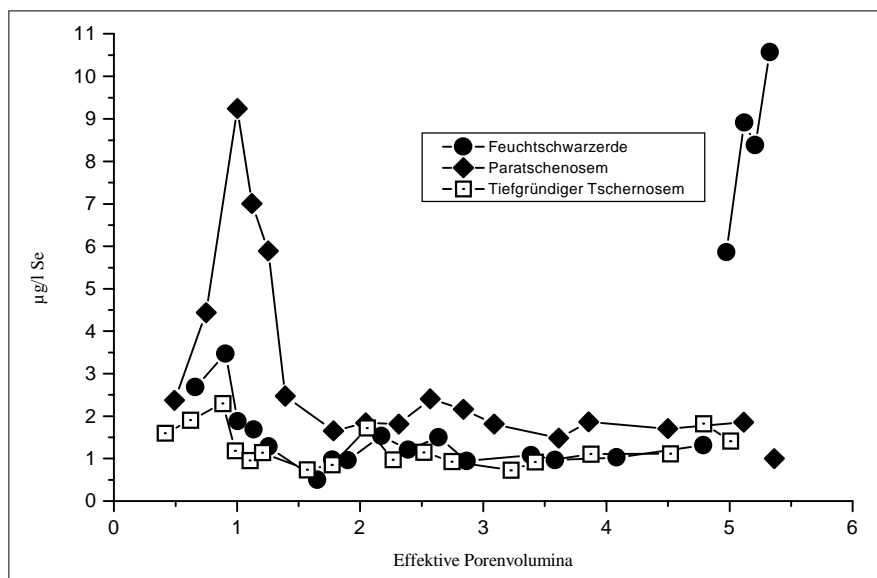


Abbildung 2: Selen in Eluaten

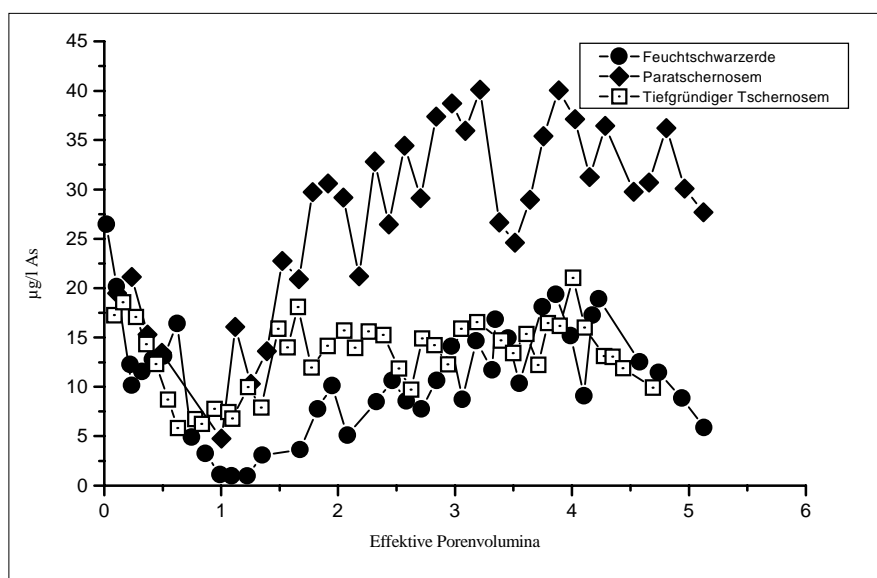


Abbildung 3: Arsen in den Eluaten

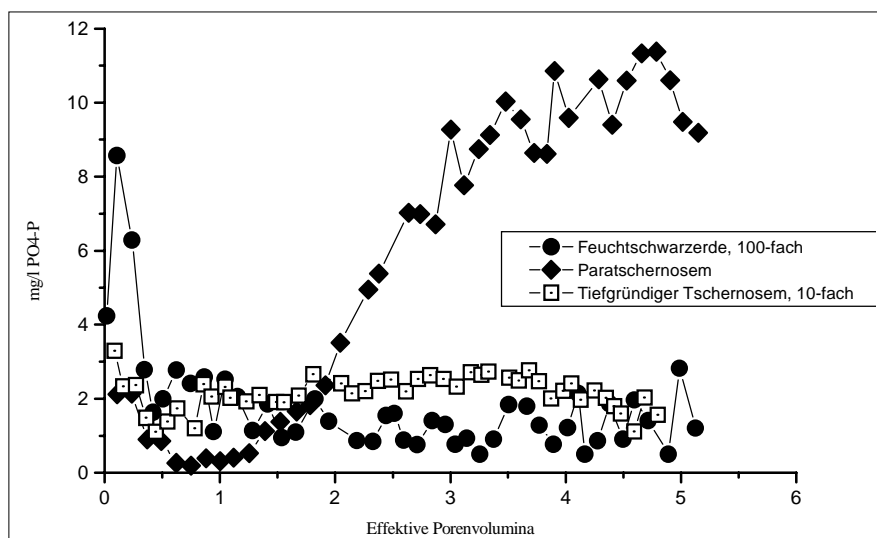


Abbildung 4: Phosphor in Eluaten

Schüttelversuche zur Ermittlung mobiler Anteile führen innerhalb weniger Stunden zu einem Ergebnis, können aber nur eine Momentaufnahme wiedergeben (SAGER 1996). Experimente in Modellbodensäulen können zwar die Verhältnisse nicht so realistisch wie in großen Feldlysimetern simulieren, man kann aber den Stofftransport über längere Zeiträume (z.B. eine Wachstumsperiode) zum Transport des Wassers unter Erhalt des Bodenlebens in Beziehung setzen, und mehrere Bodenproben unter gleichen Bedingungen bearbeiten. Neben zahlreichen Kurven aus Eluatkonzentration gegen die Zeit bzw. Porenvolumen kann man nach dem Versuch die Bodensäule zerteilen und Konzentrationsprofile im verbleibenden Festkörper erstellen. Im Gegensatz zum Großlysimeter können auch toxische Stoffe aufgebracht werden, ohne die Umwelt zu gefährden.

Material und Methodik

Die untersuchten Böden sollten häufig vorkommend, für die Agrarproduktion interessant und von hoher biologischer Aktivität sein. So wurden die gepflügten Schichten von Schwarzerden (Paratschernosem, Feuchtschwarzerde und Tiefgründiger Tschernosem) aus dem Osten Österreichs in je 4 Säulen gepackt, um die höchstmögliche Beweglichkeit von als Düngemittel aufgegebenem Selen, Arsen und Schwefel durch Auswaschen mit dem natürlichen Regen zu untersuchen. Die Säulen enthielten etwa 5 kg Boden bei 30 cm Säulenlänge und erhielten den Jahresniederschlag innerhalb von 2 Monaten.

Sie wurden im Dunklen bei Zimmertemperatur ohne Höhere Pflanzen und Algen gehalten, um möglichst hohe vertikale Mobilität zu erzielen. Die potentiell anionischen, aber doch metabolisierbaren Elemente Schwefel (als Sulfat), Selen (als Selenit) und Arsen (als Arsenat) wurden mit einer NPK Düngergabe zugefügt. Die Eluate von den Säulen wurden auf den Totalgehalt der darin gelösten Stoffe analysiert. Zur Bestimmung von Gesamtsele mussten Teile der Eluate mit Magnesiumnitrat versetzt werden. In einem Vorlauf wurde das effektive Porenvolumen für jede Säule über das Durchlaufen von Chlorid, gegeben als KCl, bestimmt. Um die Säule

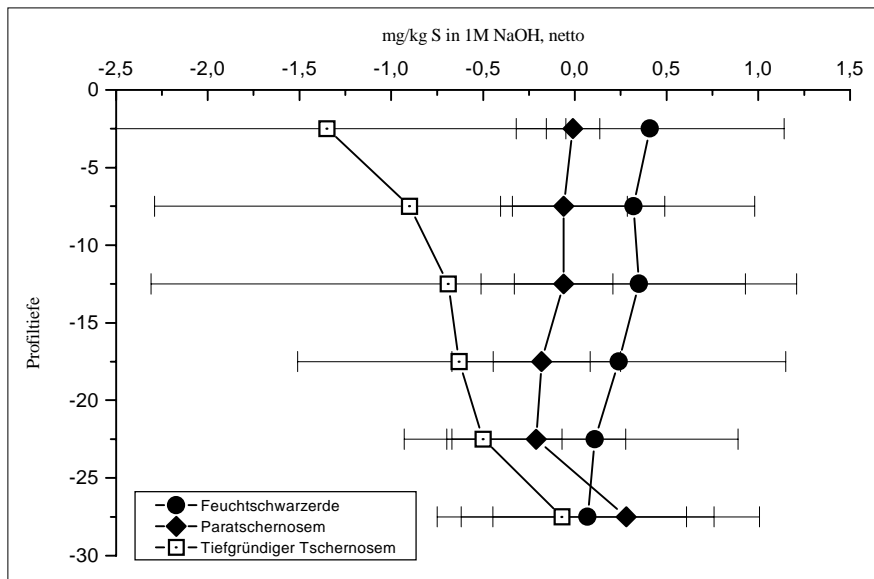


Abbildung 5: Schwefel im Bodenprofil / Extrakt netto, mit 1M NaOH

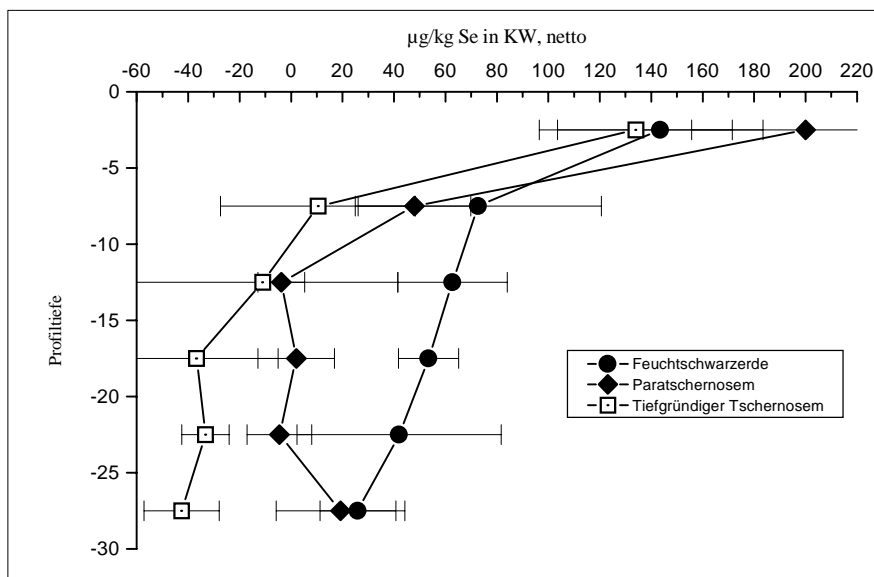


Abbildung 6: Selen im Bodenprofil / Extrakt netto, in Königswasser

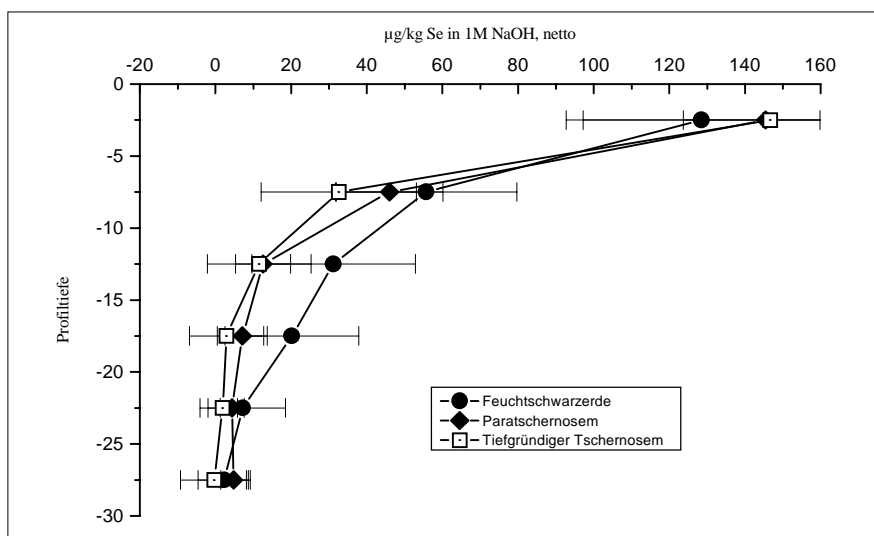


Abbildung 7: Selen im Bodenprofil / Extrakt netto, in NaOH

len miteinander vergleichen zu können, wurden alle Volumina in Vielfachen des jeweiligen Porenvolumens angegeben (SCHOISSENGEIER 1999).

Ergebnisse

Schwefel (wahrscheinlich lösliches Sulfat) wurde bei einem Porenvolumen nach Aufgabe der Düngelösung massiv abgegeben, 2-3 mal mehr als es der Aufgabe entsprach (möglicherweise wegen Ionenaustausch und Schwefelmineralisation) und mit geringerer Halbwertsbreite als es der Dispersion in der Säule entsprach (ermittelt mit Chlorid; = Schneeballeffekt; vgl. CURTIN D., SYERS J.K. 1990). Nach dem Trocknen erfolgte in allen Fällen wieder massive Freisetzung (Abbildung 1). Beim Selen trat die Spitze nach einem Porenvolumen nur beim Paratschernosem auf. Nach dem Trocknen gab die Feuchtschwarzerde deutlich Selen ab (Abbildung 2). Die Kurven von Arsen und Phosphor ähnelten sich weitgehend, der höchste Austrag erfolgte aus dem sauren Paratschernosem. Die Unterschiede zwischen den Böden waren beim Phosphor jedoch wesentlich höher (Abbildung 3 und 4).

Die Analyse der Profile vor und nach dem Versuch soll zeigen, in welchen Schichten die aufgegebenen Stoffe anzutreffen sind und ob mobile Fraktionen die Verhältnisse besser wiedergeben als eine Gesamtanalyse (vgl. CHAO & SANZOLONE 1989). Als mobile Fraktionen wurden saure Oxalatlösung als selektiv für Eisenhydroxide und Natronlauge als selektiv für Huminstoffe gewählt; die Gesamtanalyse entspricht dem üblichen Königswasser. In den Abbildungen 5-11 wurden die Konzentrationsdifferenzen vor und nach dem Versuch in den Bodenprofilen dargestellt. Die eingezeichneten Schwankungsbreiten ergeben sich aus den 4 Parallelversuchen.

Bei der Differenz mobilisierbarer Anteile in den Bodenprofilen kommen eventuelle Phasentransformationen während der Versuchsdauer, wie Abbau von organischem Material und Anstieg von oxalat-extrahierbarem Eisen, zum Tragen. Alkalimobiler Schwefel wird, besonders im Tiefgründigen Tschernosem, deutlich von oben nach unten ausgewaschen, die mit der NPK Düngung aufgebraachte Menge hinterließ im Profil kei-

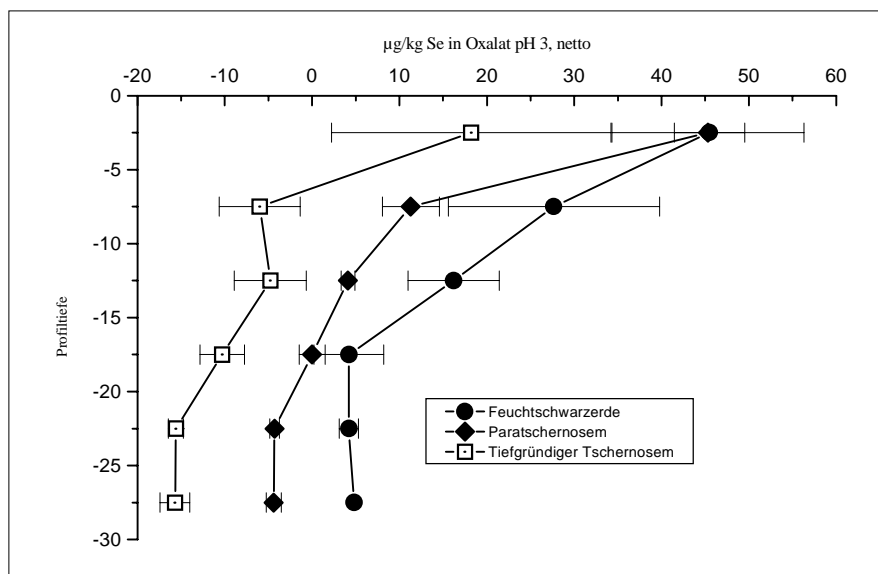


Abbildung 8: Selen im Bodenprofil / Extrakt netto, in Oxalat pH 3

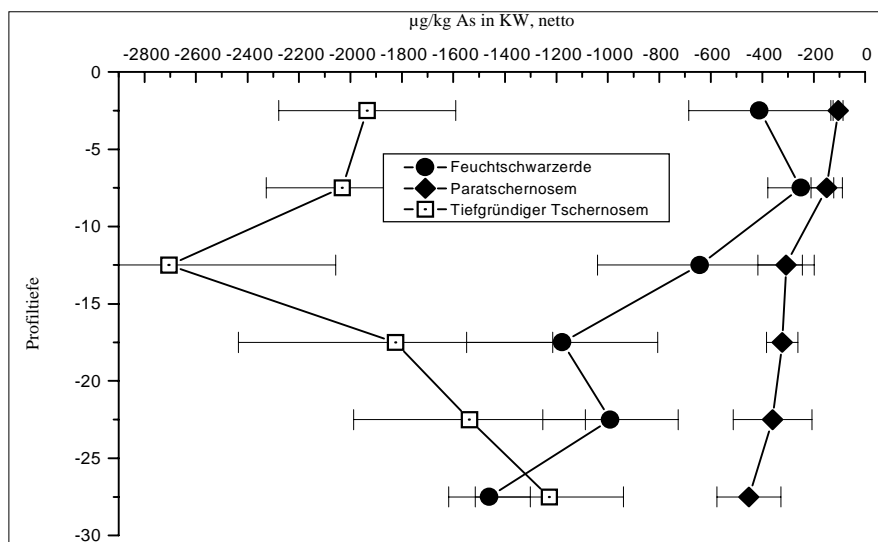


Abbildung 9: Arsen im Bodenprofil / Extrakt netto, in Königswasser

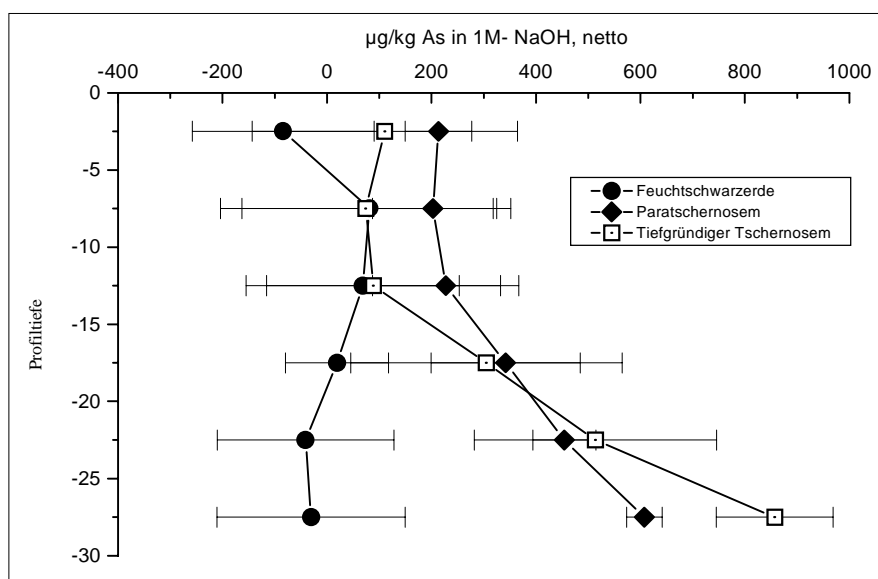


Abbildung 10: Arsen im Bodenprofil / Extrakt netto, in Natronlauge

ne Spuren (Abbildung 5). Die Beladung mit Selen erfolgte in den obersten Schichten, was durch Königswasser, Natronlauge und auch Oxalat wiedergegeben wird (Abbildung 6-8). Während die alkalimobile Beladung für die 3 Böden ziemlich gleich ist, erkennt man in Oxalat und Königswasser für die Feuchtschwarzerde eine breitere Beladung, und für den Tiefgründigen Tschernosem eine breitere Auswaschung (DUNGAN und FRANKENBERGER (1998), GUO, FRANKENBERGER und JURY (1999), NEAL, SPOSITO, HOLTZCLAW und TRAINA (1987). Beim Arsen war die aufgebrauchte Menge zu gering, um deutlich hervorzutreten; die 3 Extraktionen liefern durchaus unterschiedliche Ergebnisse (Abbildung 9-11). Bei der gleichzeitigen Aufgabe eines Überschusses Phosphat war möglicherweise aber auch eine erhöhte Arsen-Mobilität zu erwarten (ROY W.R., HASSETT J.J. und GRIFFIN R.A. 1986).

Literatur

- CHAO T.T. and R. F. SANZOLONE, 1989: Fractionation of Soil Selenium by Sequential Partial Dissolution, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53, 385-392
- CURTIN D. and J. K. SYERS, 1990: Extractability and adsorption of sulfate in soils. *J. Soil Sci.* 41, 305-312
- DUNGAN R.S. and W.T. JR. FRANKENBERGER, 1998: Reduction of Selenite to Elemental Selenium by *Enterobacter Cloacae* SL D1a-1. *J. Environ. Qual.* 27, 1301-1306
- GUO L., W.T. JR. FRANKENBERGER and W.A. JURY, 1999: Evaluation of Simultaneous Reduction and Transport of Selenium in Saturated Soil Columns, *Water Res. Res.* 35, 663-669
- NEAL R.H., G. SPOSITO, K.M. HOLTZCLAW and S.J. TRAINA, 1987: Selenite Adsorption on Alluvial Soils. I. Soil Composition and pH Effects. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51, 1161-1165
- ROY W.R., J.J. HASSETT and R.A. GRIFFIN 1986: Competitive Coefficients for the Adsorption of Arsenate, Molybdate and Phosphate Mixtures by Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50, 1176-1182
- SAGER M., 1996: Discrimination between Cr(VI) and Cr(III) load by sequential leaching methods, *Die Bodenkultur* 47(4), 213-222
- SAGER M., 1993: Selenium, in: *Environmental Contamination*, J.P. Vernet ed., Elsevier Amsterdam
- SCHOISSENGEIER M. (1999): Mobilität von Anionen in Bodensäulen. Diplomarbeit an der Universität für Bodenkultur Wien

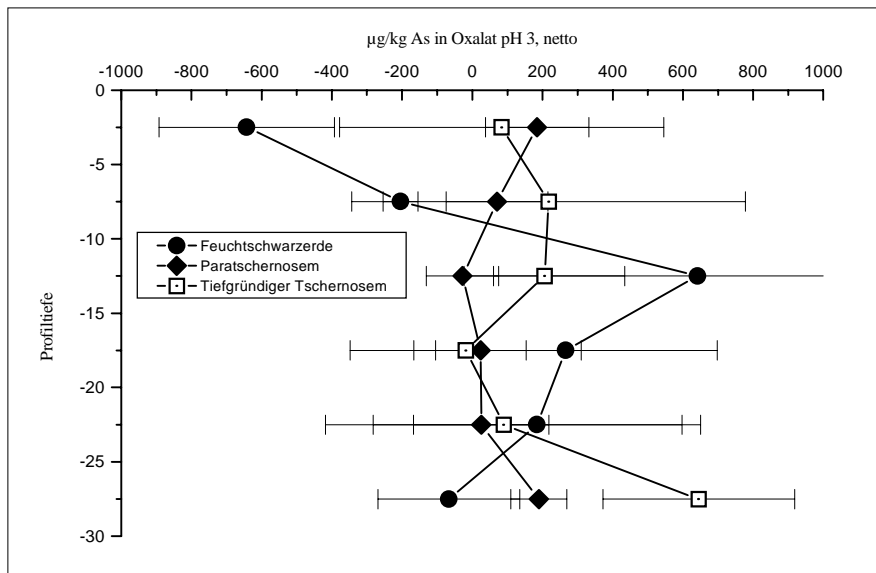


Abbildung 11: Arsen im Bodenprofil / Extrakt netto, in Oxalat pH 3

Zusammenfassung

Oberschichten von Schwarzerden (Paratschernosem, Feuchtschwarzerde und Tiefgründiger Tschernosem) aus dem Osten Österreichs wurden in je 4 Säulen

zu etwa 5 kg Boden bei 30 cm Säulenlänge gepackt, eine Mischung aus Nährstoffen und Spurenelementen aufgegeben (NPK, Ca, S, B, Mo, As, Se, V) und erhielten den Jahresniederschlag innerhalb von 2 Monaten. Sie wurden im

Dunklen bei Zimmertemperatur ohne Höhere Pflanzen und Algen gehalten, um möglichst hohe vertikale Mobilität zu erzielen. Die Eluate von den Säulen wurden auf den Totalgehalt der darin gelösten Stoffe analysiert. Zur Bestimmung von Gesamtselen mussten Teile der Eluate mit Magnesiumnitrat verascht werden. In einem Vorlauf wurde das effektive Porenvolumen für jede Säule über das Durchlaufen von Chlorid, gegeben als KCl, bestimmt. Nach 1 Porenvolumen, traten steile Spitzen von gelöstem Schwefel in allen Eluat auf. Selen wurde meist stark zurückgehalten und konstant in einer nicht-vierwertigen Form ausgewaschen. Gesamt-Arsen zeigte ähnliche Auswaschkurven wie Phosphor, jedoch mit weniger ausgeprägten Unterschieden, begann mit dem Auswaschen nach 2 Porenvolumina und blieb in seiner Mobilität im Vergleich mit den Gesamtgehalten in der Bodensäule auf konstant niedrigem Niveau. Die mobilen Arsen-Fractionen Oxalat und Natronlauge zeigten durchaus unterschiedliche Profile.

