# BODENKUNDLICHE GESELLSCHAFT DER SCHWEIZ SOCIETE SUISSE DE PEDOLOGIE

**BULLETIN 13** 

1989

Jahrestagung vom

2./3. März 1989

in Zollikofen

Referate, Texte zu den Postern

Arbeiten vom Vorjahr

Referate eines bodenkundlichen Kolloquiums vom Frühjahr 1989 in Zürich

Tätigkeitsberichte

Redaktion: M. Müller, Zollikofen

Juris Druck, Zürich

### BODENKUNDLICHE GESELLSCHAFT DER SCHWEIZ SOCIETE SUISSE DE PEDOLOGIE

Adresse: Eidg. Forschungsanstalt für landwirtschaftlichen Pflanzenbau, 8046 Zürich-Reckenholz 01 371 88 00

Postcheck-Konto: BGS Bern 30-22131-0 Bern

Vorstand / Comité 1989 - 1991

Präsident / Président: H. Häni, Liebefeld

Vize-Präsident / Vice-président: J.-P. Dubois, Lausanne

Beisitzer / Assesseur: P. Lüscher, Birmensdorf

Sekretär / Secrétaire: L.-F. Bonnard, Zürich-Reckenholz

Kassier / Caissier: A. Kaufmann, Jegenstorf

Redaktion / Rédaction

M. Müller, Schweiz. landw. Technikum, 3052 Zollikofen

Dokumentationsstelle / Service des documents

P. Lüscher, EAFV, Zürcherstr. 111, 8903 Birmensdorf 01 739 22 99

Vorsitzende der Arbeitsgruppen / Présidents des groupes de travail

Klassifikation und Nomenklatur: J. Presler, FAW Wädenswil

Körnung und Gefüge: J.-A. Neyroud, Nyon

Lysimeter: W. Stauffer, Liebefeld

Bodenzoologie: W. Matthey, Neuchâtel

Bodenschutz: Ch. Salm, Egliswil

Koordination Ausstellung BODEN/SOL

U. Zihlmann, Zürich-Reckenholz 01 371 88 00

#### BULLETIN B G S 13 (1989)

Inhalt

Refe	rate, Texte zu den Postern	
K. S	TAHR Analyse der Mobilität von Nährstoffen und Spuren- elementen in Böden	5
HJ	. FIEDLER und G. ILGEN Einsatzgebiete, methodische Entwicklung und Verfahren der Boden- und Pflanzenanalyse in der Forstwirtschaft	17
P. F	EDERER, H.W. SCHMITT und H. STICHER Wie repräsentativ sind Bodenanalysen?	37
W.E.	H. BLUM Zur Analytik in der Bodengenetik und Taxonomie	43
J.J.	OERTLI Eine einfache, genaue Methode zur Entnahme und Aufbereitung von Bodenproben	49
P. TI	RUEBY, J.C. LIU und E. ALDINGER Eine bodenchemische Methode zur Diagnose von Nährstoff- mangel in Fichtenbeständen	57
S.K.	GUPTA Metallverteilung zwischen fester und löslicher Phase des Bodens und ihre Bedeutung zur Beurteilung ökologischer Probleme	69
CATHE	ERINE KELLER  Comparaison de deux méthodes d'extraction de la solution du sol: application à l'étude des flux de métaux lourds dans un alocrisol et un podzol	75
J. HE	ERTZ und C. ANGEHRN-BETTINAZZI Ungenauigkeit von Schwermetallanalysen - ein Homogenitätsproblem?	81
A. DÉ	ESAULES Die Erfassung und Beurteilung der Schwermetallkontamina- tion bei der Verwendung von Stahlgeräten für die Entnahme und Aufbereitung von Bodenproben	93
R. VO	ON ARX, G. KARLAGANIS, H.U. AMMON und R. CAMENZIND Nachweisverfahren und Messungen von Atrazin im Boden einer Maiskultur	97
J.J.	OERTLI und U. SCHMIDHALTER Variabilität innerhalb Texturklassen beim schweizeri- schen, deutschen und amerikanischen System	103
K. RC	OTH, H. FLUEHLER und W. ATTINGER TDR - eine Methode zur Messung des volumetrischen Wassergehaltes	117

J. NIEVERGELT Nährstoffauswaschung in Grosslysimetern. Vergleich zweier Fruchtfolgen auf zwei Bodenformen	123
E. MATHYS  GYRISCOP: un plan de fumure intégré  1	29
JA. NEYROUD et G. CHRISTINET Evaluation de la stabilité structurale des sols	133
V. PRASUHN Aggregatstabilitätsmessungen unter künstlicher Beregnung	137
Arbeiten vom Vorjahr	
PF. LAVANCHY, A. MERMOUD Etude in situ des transferts couplés eau-sels dans des sols à nappe peu profonde	143
Referate eines bodenkundlichen Kolloquiums im Frühjahr 1989 in Zürich	
R. SCHULIN Zur thermodynamischen Bedeutung des Bodenwasserpotentials und seiner Komponenten	151
Bodens and thre Bedeutung zur Baurzestung Okologisenst	163
Jahresbericht / Rapport d'acivité 1988	175
CONTINUE OF STREET STRE	
	177
Autorenverzeichnis	180

#### REFERATE, TEXTE ZU DEN POSTERN

ANALYSE DER MOBILITÄT VON NÄHRSTOFFEN UND SPURENELEMENTEN IN BÖDEN

KARL STAHR Institut für Bodenkunde und Standortslehre der Universität Hohenheim, Postfach 700562, D-7000 Stuttgart 70

Es sind eine Vielzahl von Methoden bekannt, die mobile verfügbare oder auswaschungsgefährdete Fraktionen einzelner Nähr- oder Spurenelemente bestimmen sollen. Alle diese Methoden haben ihre berechtigten Anwendungsgebiete. Alle haben enge Grenzen ihrer Aussagefähigkeit. Aus diesem Grunde wächst die Zahl der Methoden ständig weiter. Die Vorhersage der Mobilität einzelner oder aller Elemente wird dadurch nicht wesentlich leichter.

#### 1. Fragestellungen bei Mobilitätsanalysen

Mobile Elemente werden in allen Horizonten eines Bodens untersucht. Ausnahmsweise steht auch in Frage, welche Menge an mobilen Stoffen der Gesamtboden enthält. Versucht man, die Grundfragestellungen, die hinter solchen Untersuchungen stehen, zu identifizieren, so ergibt sich eine Dreigliederung (Fig. 1). Der erste Fragenkomplex gilt dem Schicksal von Stoffeinträgen in Böden, sei es durch unbeabsichtigte Immissonen oder durch Zufuhr von Düngemitteln. Hier muß

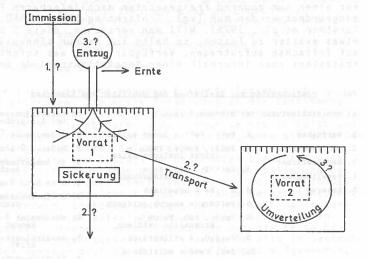


Fig.1: Fragestellungen zur Mobilität von Bioelementen

ergründet werden, ob die zugeführten Stoffe in bewegliche Formen übergeführt werden oder beweglich bleiben. Mindestens ebenso häufig wird die Frage nach der Gefährdung des Austrags eines Stoffes gestellt. Ausgewaschene Nährstoffe gehen der Pflanzenproduktion verloren, andere Bioelemente können das Grundwasser oder Oberflächengewässer erreichen und eutrophieren bzw. belasten. Eine Nebenfrage könnte hier sein, inwieweit durch Auswaschung betroffene Böden andere Böden derselben Landschaft durch Zufuhren verändern können. Der dritte Fragenkomplex ist derjenge, der sich mit den Umwandlungen von Stoffen innerhalb eines Ökosystems befaßt. Hier ist zu beantworten, ob die Möbilität zur Auffüllung schwerer verfügbarer Vorräte oder zu Umsetzungen im Stoffhaushalt der Bodenorganismen und schließlich zu Pflanzenaufnahme und Einbau in neugebildete Phytomasse führt.

#### 2. Zur Begriffsbestimmung

Stoffe, die im Boden mobil sind, sind dem Ursprung des Namens entsprechend beweglich. Ob sie sich aber aktuell bewegen, in naher Zukunft bewegen werden oder nur bewegt werden könnten, gibt der Name nicht her, genau so wie es keine anerkannte Maßeinheit für Mobilität gibt. Werden mobile Elemente analysiert, so handelt es sich im allgemeinen nicht um die wirklich zur Zeit bewegte Fraktion, sondern mehr um eine mobilisierbare Fraktion. In diesem Sinne gehört Mobilität in eine eine Reihe von Begriffen, die den Ansprüchen exakter Naturwissenschaftler nicht genügen, dem prozessorientierten oder angewandten Bodenkundler oder Ökologen aber als Zielgrößen erscheinen (Tab. 1). Obwohl auch hier die Zahl der verwendeten Begriffe inflatorisch ist, ergeben sich häufig 4 bis 5 Stufen der Mobilität, wobei die Stufe "mobilisierbar" nach der aktuell verfügbaren bzw. beweglichen Fraktion und vor einer nur zögernd freigesetzten nachlieferbaren Form eingeordnet werden muß (vgl. Schlichting-Blume, 1960, Förstner et al., 1976). Will man versuchen, diese 5 Begriffe etwas exakter zu fassen, so halte ich es für sinnvoll, sie auf Zeitachse aufzutragen. Verfügbar wäre, was sofort, spätestens aber innerhalb einer Vegetationsperiode entzogen

#### Tab. 1: Möglichkeiten zur Skalierung der Mobilität von Elementen

A)	Mobilitätsstufen	B)	Bindungsformen	C) Extraktionsverfahren und Zielgröße
1.	verfügbar	1.	Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> ≈ ionar gelöst	1. Bodenlösung 2 gelöst
	mobilisierbar nachlieferbar	2.	FeCl <sub>2</sub> , FeNO <sub>3</sub> , FeSO <sub>4</sub> = leicht lösliche Salze	2. H2Odest <sup>↑</sup> löslich 3. 1n Ammoniumacetat <sup>↑</sup>
4.	verwitterbar	3.	Fe2+-X-, Fe3+-X- = austauschbar	austauschbar
5.	Reserve	4.	R - Fe = organisch	4. 0.1n NaOH <sup>↑</sup> organisch
		5.	Fe(OH)3 = amorph oxidisch	5. H+-Ionenaustauscher = carbonatisch
		6.	Fe203, Fe0, Fe00H = kristallin oxidisch	6. NH4-oxalat \$\frac{1}{2}\$ amorph oxidisch
		7.	Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> = silikatisch	7. Na-dithionit-citrat
		2a)	FeS, FeS2 = sulfidisch	krist. oxidisch
		2b)	FeCO <sub>3</sub> = carbonatisch	8. HF-HClO4-Aufschluß ≙ silikatisch

oder ausgewaschen werden kann. Mobilisierbar ist dann die Fraktion, welche in mehreren Vegetationsperioden angeliefert und ausgewaschen oder entzogen werden kann. Nachlieferbare Fraktionen sind bereits so immobil, daß sie in einem Menschenalter oder einer Waldgeneration noch nicht aufgebraucht sind. Verwitterbar schließlich ist, was in Jahrtausenden umgewandelt und ausgetragen werden kann. Reservefraktionen wären solche, die z.B. während des Holozäns noch nicht umgewandelt wurden.

Exakter als diese Mobilitätsstufen ist die Ansprache von Bindungsformen eines Elements. Diese Bindungsformen, hier für das Element Eisen dargestellt, geben dem Bodenkundler, sofern er sie wirklich kennt, wichtige Hinweise auf mögliche Umwandlungen innerhalb kürzerer oder längerer Perioden. Diese sind aber nur dann verwendbar, wenn er die Parameter kennt, welche die Umwandlungen steuern werden. Dies kann z.B. für Eisen in einem Eh-pH-Stabilitätsdiagramm geschehen. Hierbei geben die vorhandenen Bindungsformen Hinweise auf die Umweltbedingungen, welche zur Bildung oder Verteilung der Bindungsformen geführt haben, sie geben aber auch Hinweise über die aktuelle Richtung der Umwandlung. In komplexen Systemen wie unseren Böden ist es häufig nicht möglich, alle Bindungsformen mit der wünschenswerten Genauigkeit zu erfassen (Förstner et al., 1976). Zur Bestimmung der Mobilität und/oder der Bindungsform werden im allgemeinen Trennverfahren angewandt, mit denen der Analytiker versucht, Bindungsformen zu beschreiben oder Pflanzenaufnahme bzw. Auswaschung vorherzusagen. Diese Extraktionsmethoden dienen im allgemeinen der Erfassung einer Bindungsform, z.B. des austauschbaren oder organisch gebundenen Anteils. Trotzdem erscheint es im allgemeinen sinnvoll zu sein, nicht die Bindungsform, sondern zunächst die Freisetzung durch das entsprechende Extraktionsmittel als exaktes Ergebnis zu nennen. Statt mit Mobilität eine Bindungsform oder ein Extraktionsverfahren zu kennzeichnen, ist auch üblich, die Verteilung der Bindungsformen heranzuziehen.

#### 3. Zur Bestimmung der Mobilität

Methoden zur Bestimmung mobiler Elemente lassen sich in drei Gruppen einordnen. Die erste Annäherung an die Bestimmung mobiler Fraktionen lassen effektive Verfahren erwarten. Hierbei werden die Abläufe in der Natur selbst verfolgt und die mobilisierten Stoffe erst dann erfaßt, wenn sie an anderem Ort angelangt sind. Solche effektiven Methoden wären z.B. die Messung des Entzugs an bestimmten Elementen nach Ernte der Pflanzenbestände oder die direkte Bestimmung des Eintrags in Grund- oder Oberflächenwässer. Solche Methoden sind dadurch gekennzeichnet, daß sie lange Beobachtungszeiträume erfordern, trotzdem häufig schlechte Extrapolierbarkeit der Ergebnisse aufweisen. Häufig sind solche Daten nicht kausal interpretierbar. So können bei der Ernte bestimmte Spurenelementgehalte in Pflanzen bereits im Saatgut vorhanden gewesen oder nicht von den Pflanzen aufgenommen,

sondern durch Immissionen auf oder in sie gelangt sein. Eine Verbesserung der Aussage ist dann möglich, wenn man sich bei der Versuchsanordnung entweder durch Erfassung einer weniger mobilen Fraktion oder durch Langzeitbilanzen einen Überblick über größere Zeiträume bzw. über den gesamten Zeitraum der Bodenentwicklung verschaffen kann. - Die zweite Gruppe von Methoden könnte man als prozessuale Methoden bezeichnen. Hierbei wird versucht, die bei der Mobilisierung ablaufenden Prozesse im kleinen Maßstab nachzuahmen, unter Beibehaltung oder unter Beschleunigung der natürlichen Abläufe. Zu diesen prozessualen Methoden gehören Lysimeteruntersuchungen, Topfexperimente zum Pflanzenentzug und auch Extraktionsmethoden, die durch Perkolation oder andere Verfahren die natürlichen Prozesse nachzuahmen versuchen. Alle diese Verfahren sind durch Randeffekte, Probleme der Hochrechnung auf größere Flächen und die Begrenzung der beherrschten bzw. beherrschbaren Versuchsparameter eingeschränkt. So werden im Topfexperiment z.B. nur wirklich aufnehmbare Stoffe von Pflanzen entzogen. Das unterschiedliche Aneignungsvermögen unterschiedlicher Spezies, die verschiedene Wurzelverteilung und damit Zugänglichkeit der Elemente sowie der Witterungsverlauf lassen sich in solchen Experimenten aber selten wirklichkeitsgetreu nachbilden. Auch die EUF-Methode, welche versucht, die aufnehmbaren Nährstoffe durch Simulation dieser Aufnahme vermittels Protonenübertragung zu bestimmen, kann nicht die Heterogenität innerhalb einer Rhizosphäre nachbilden. - Eine dritte Gruppe von Methoden könnte als kausale Methoden eingestuft werden. Hier wird versucht, den Ort der Bindung bzw. die Bindung des Elements selbst zu identifizieren. Solche Methoden verfälschen die natürlichen Bedingungen bewußt, um bestimmte Elemente aus ihren Bindungen zu befreien und dann extrahiert bestimmen zu können. Ĕine solche Extraktion kann dadurch geschehen, daß dem Element ein Bindungspartner angeboten wird, der ihn fester zu binden vermag und der trotzdem später wieder von ihm getrennt werden kann, Beispiel: Extraktion durch Chelatoven. Er kann dadurch gelöst werden, daß um seine Bindungsplätze andere Ionen angeboten werden, die stärker konkurrenzfähig sind (z.B. Austauschreaktionen) oder dadurch, daß der bindende Stoff aus der Bodenprobe herausgelöst wird, um den an ihn gebundenen Anteil der Elemente zu bestimmen, (z.B. durch Extraktion der Carbonate, der organischen Substanz oder Auflösung der Oxyde). Je beweglicher ein Stoff ist, umso leichter wird es sein, ihn durch eine Fängersubstanz herauszulösen oder durch einen Kontrahenten zu eliminieren. Je fester die Bindung ist, umso häufiger wird es notwendig sein, die Trägersubstanz zu entfernen. Es ist also wenig sinnvoll, austauschbare Kationen dadurch zu bestimmen, daß man die Austauscher zerstört oder einem Plagioklas Kaliumsalze anbietet, um ihn zur Freisetzung von Čalzium und Natrium zu 

## 4. Übertragbarkeit der Ergebnisse

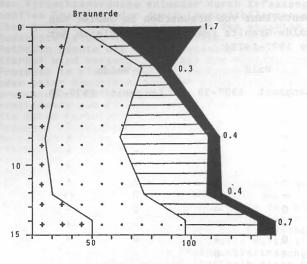
Tabelle 2 zeigt Untersuchungen an Standorten des Granitgebietes der Bärhalde, bei denen die im Jahreslauf verlorenen

Tab. 2: Elementbilanz von Braunerden im Gebiet des Bärhalde-Granits (Holozän im Vergleich der Jahre 1977-1979)

Two in a fill	Wal	đ	Weid	e
Element	Langzeit	1977-79	Langzeit	1977-79
Be				<del>.</del>
Cđ	Paris Trees	+		+
Co	_	0	-/	+
Cu	n = -0:1	+		8 at +8 for
Ni	-	+	4	+ . / .
Pb	_6.99	++	0	++
Mn	0		0	- <u>- 1</u> 4
Zn	~ sign	+	8 i= ii	1 + + 1
Fe	0	+1 000	0	+
Ca	lancera <del>-</del> characte	0	ice o no m <del>e</del> 17 mare	ili in tenter
Mg	In 1 Library	off process	in bir - bgg	DOM: HE THE
Na	den Leftern	hautig te	U Leaf 12 e Lije?	E celle lake
K		-	The state of the state of	0
A1	0		0	agen - Bin
Si	0	Walling of the	0	85 MALE 2018 A
P	SHIPPORNER A	+		+

oder gewonnenen Mengen an verschiedenen Elementen mit einer Langzeitbilanz über die letzten zehntausend Jahre bei der der Bestand der Böden mit den Ausgangsmengen zu Beginn der Bodenentwicklung verglichen wurde (Keilen, 1978, Heyn, 1989). Alle Hauptelemente zeigen in erster Linie Verluste durch Auswaschung, zum Teil aber auch durch Pflanzenentzug und Erntebei den entsprechenden Standorten. Ähnliches wäre auch bei den Spurenelementen zu beobachten, bestünde nicht die Möglichkeit einer starken Umlagerung zwischen verschiedenen Standorten und der kurzfristigen Anreicherung über Immissionen aus der Atmosphäre. Unterschiede zwischen Langzeit- und Kurzzeitbilanz lassen sich also nicht nur über die Zeitabhängigkeit der Freisetzung am Standort selbst, sondern auch über die Kenntnis verschiedener Phasen der Entwicklung kennzeichnen (Abb. 2). Die Elementzufuhr in jüngster Zeit läßt sich aus der Verschiebung der Bindungsformen im Oberboden erkennen. Bei Podsol besonders wird deutlich, daß auch mineralische Phasen zugeführte Spuren binden können.





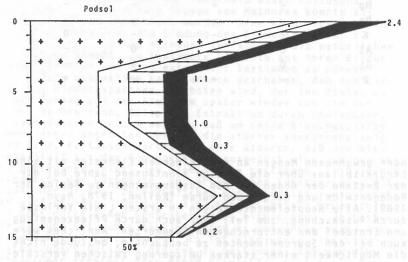


Fig. 2: Tiefenfunktion von Cadmiumfraktionen einer Braunerde und eines Podsols im Gebiet der Bärhalte (Keilen 1978)

100 % = Ausgangsgehalt des Gesteins, + Skelett, • Sand, - Schluff, ■Ton, Zahlen geben den in 0,1n NH<sub>4</sub>0H löslichen Anteil in ‰ wieder. Versucht man, durch Anwendung prozessualer Verfahren, hier z.B. durch ein Topfexperiment, natürliche Vorgänge nachzuvollziehen oder vorherzusagen, so stellt sich häufig heraus, daß durch geringe Variation der Versuchsparameter völlig verschiedene Ergebnisse erzielt werden können (vgl. Tab. 3) (Bode-Meyer, 1987).

Tab. 3: <u>Cadmiumqehalte in Radies (mq/kq TS)</u>, <u>bei Anbau im Topf</u> (Ap-Horizont einer Parabraunerde aus Geschiebesand)

Behandlung	g H <sub>2</sub> O <sub>d</sub>	est	Nährlö	isung	Säur	е	Kalk	ung
Substrat	Blatt	Rübe	Blatt	Rübe	Blatt	Rübe	Blatt	Rübe
ohne Kompost	1.2	0.4	1.1	0.4	1.4	0.7	0.3	0.05
Klärschlamm- Kompost	1.2	0.2	1.7	0.4	1.9	0.3	0.7	0.2
Laub- kompost	0.2	0.05	0.3	0.1	0.4	0.02	0.5	0.2

Dies gilt insbesondere dann, wenn man gleichzeitig solche Extraktionen im Feldversuch zu realisieren beabsichtigt. Kausale Methoden liefern häufig befriedigende Ergebnisse, so lange man sich im bekannten Bereich der Anwendung entsprechender Extraktionsverfahren bewegt. Ein häufig angewandtes Hilfsmittel der Mobilitätsanalyse über verschiedene Bindungsformen stellt die Fraktionierung bzw. sequentielle Extraktion verschiedener Bindungsformen dar (Tab. 4) (Landon, 1989). Nicht gerade selten geschieht es dabei, daß unerwartete Überschneidungen dadurch auftreten, daß immobilere Fraktionen geringere Ausbeuten als mobile aufweisen. Dies tritt häufig dann auf, wenn ein Extraktionsmittel auch alle leichter verfügbaren Fraktionen mit erfassen soll, aber dort nicht die gleiche Selektivität hat, wie bei der spezifisch angestrebten Fraktion und Letztere nur geringe Anteile ausmacht (vgl. Tab. 5).

#### 5. Zukunftsperspektiven

Auch wenn man davon ausgehen kann, daß analytische Probleme in Zukunft noch geringer werden und unsere Möglichkeiten, die Zahl der Analysen pro Zeiteinheit zu erhöhen, sich weiter verbessern werden, so bleiben doch für den Bodenkundler eine große Anzahl von Problemen bei der Bestimmung mobiler Elementanteile (Tab. 6). Wesentliche Fortschritte sind noch von weiteren Untersuchungen zur Konkurrenz verschiedener Ionen in der Bodenlösung und an Austauschern zu erwarten (Sticher et al., 1988). Weiterhin läßt sich erkennen, daß mobile Fraktionen häufig Anteile verschiedener Bindungsformen, aber diese nicht vollständig erfassen. Wasserhaushaltsmodelle ermöglichen in immer besserem Ausmaß die Vorhersage von Gesamtverdunstung, Transpiration oder Grundwasserneubildung. Die direkte Übertragung von Wasserhaushaltsmodellen in Elementumlagerungen bleibt aber nach wie vor problematisch, da die Umverteilung von Stoffen komplexeren Gesetzen unter-

Tab. 4: Elementfraktionierung in einer Ackerparabraunerde aus Geschiebesand

Frakt	cionierung	von Cd			
Hor.	Cdt =100% mg/kg	Edta 7,0		4,6 NH4-1 von t	AC H2Obidest
Ah	0.120	12	30	21	. 2
Al	0.048	<3	15	15	<2
Bt	0.151	34	98	80	<0.5
C	0.028	<4	25	15	i <3
Frakt	ionierung Cut=100%	von Cu			
Ah	11.1	60	46	19	5
Al	1.1	45	26	ee 9 16	5
Bt	3.9	22	19	9	1
С	4.6	30	22	9	0.3
Frakt	ionierung Pbt=100%				
Ah	98.0			30	
Al	7.2	Julyan	3	2	0.2
Bt	10.7	entificature	12	6	0.1
С	10.2	and a list of	11	ченев 4	<0.1

Tab. 5: Modell zur Selektivität von Extraktionsverfahren

1. Extr. zur org. Bindung, 2. Extr. zur oxidischen Bindung

so bieteen doch für den Bodenkundler

				1. Ex	tr. (5 :	1)	2. Ex	tr. (1 :	10)
	Org %	Min %	Xt mg/kg	X <sub>1</sub> mg/kg	Urg &	0x %	X2	Org %	Ox %
Oh	95	5	59	40.2	99.7	0.3	5.5	84	16
Bh	10	90	11	8.2	97.5	2.5	1.8	50	50
Bs	2	98	11	2.8	33.0	67	9.1	1	99
Cv	0.1	99.9	5	1.0	0	100	4.5	0	100

#### Tab. 6: Probleme beim Vergleich mobiler Anteile mit Entzug/Auswaschung

- 1. Ionenkonkurrenz
- 2. Bindungsformen
- 3. Wasserhaushalt (Dispersion)
- 4. Wurzelverteilung
- 5.Differenz Feld Labor a) pH-Wert
  - b) Eh-Wert
  - c) Temperatur
  - d) Mikrovariabilität
- 6. Probenbehandlung a) Trocknung
  b) Gefrieren

liegt, als die des Wassers. Ob mobile Anteile tatsächlich entzogen werden, ist in hohem Maße mit der Wurzelverteilung korreliert, welche nur im Gelände erfaßt werden kann. Auch die Auswaschung ist stark mit der porenabhängigen Elementkonzentration korreliert. Diese müßte bei Verbesserung von Modellen einbezogen werden. Zwischen Feld- und Labormethoden gibt es nach wie vor wesentliche Unterschiede. Nach der Probenahme wird sich in hydromorphen Böden vor allem der pH-Wert durch Oxidation und der Eh-Wert ändern, so daß die Mobilität in der Bodenprobe für viele Elemente im Labor verschieden ist vom Standort. Extraktionstemperaturen unterscheiden sich häufig wesentlich von den in der Natur auftretenden Werten. Schließlich bleibt die Mikrovariabilität innerhalb von Wurzelräumen ein vorläufig kaum lösbares Problem, da hier pH- und Eh-Gradienten in einzelnen Aggregaten auftreten können, die größer sind als zwischen verschiedenen Horizonten oder Bodentypen. Schließlich kann die Probenvorbehandlung beim Trocknen oder Erwärmen einerseits zu Fixierung, anderseits aber auch durch Abtöten der Mikroorganismen zu Mobilisierung von Stoffen führen. Die anschließende Wiederbefeuchtung findet dann ein verändertes Substrat vor.

Zur Diskussion steht, welche Verbesserungen sich durch Berücksichtigung weiterer Einflußgrößen für die Analyse der Mobilität von Elementen erzielen lassen (Tab. 7). Extraktionsverfahren zur Bestimmung verschiedener Bindungsformen oder Mobilitäten von Elementen sind nach wie vor ein probates Mittel. Es empfiehlt sich aber, nicht auf einen einzigen Extrakt zu vertrauen, sondern nach Möglichkeit den mobilisierbaren Anteil in den Rahmen zwischen lösliche und Gesamtgehalte zu stellen. Wesentlich erscheint es, nicht statische

#### Tab. 7 Möglichkeiten der Adaption von Methoden zur Mobilität

- 1.) Nie ein Extrakt allein
  - a) H2O-Extrakt
  - b) Mobilisierbare Fraktion
  - c) Gesamt-Gehalt
- 2.) Reaktionen auf Entzug/Zufuhr einbeziehen
  - a) Gleichgewichtskonzentration
  - b) Pufferkapazität
  - c) Isothermen
- 3.) Berücksichtigung der Bedingungen im Feld
  - a) Berücksichtigung der Reaktionskinetik
  - b) Probenahmetechnik und Lagerung Eh, pH, T, H2O
  - c) Entwicklung von Feldmethoden
    - a) direkte Messung
    - b) Abtrennung einer Lösung

Betrachtungen anzustellen, sondern nach Möglichkeit bei der Analyse dynamische Veränderungen mit einzubeziehen. Hierzu können Verfahren dienen, die Entzug und Zufuhr simulieren, indem in Bodenlösungssystemen Gleichgewichtskonzentrationen in wässriger Lösung bestimmt und die Pufferung des Systems bei Zugabe oder Entzug des Elements geprüft wird. In einem weiteren Bereich empfiehlt es sich dann, Adsorptions- und Desorptionsisothermen zu verwenden (Schwertmann et al., 1976). Gerade solche Isothermenverfahren berücksichtigen aber häufig nicht die Konkurrenzsituation mit vielen anderen Elementen. Der wesentlichste Bereich erscheint mir aber die Berücksichtigung der Unterschiede zwischen Feld- und Labormethoden. Hierbei erscheint es wesentlich, Probenahmetechniken zu entwickeln, bei denen Redoxpotential, pH-Wert und Temperatur sowie die Wassersättigung nicht wesentlich verändert werden. Je stabiler die Bindungsform ist, welche in Frage steht, um so weniger werden sich solche Unterschiede auswirken. Redoxempfindliche Phasen und Elemente, die stark in den Kreislauf der organischen Substanz einbezogen sind, werden stärker reagieren als bisher erwartet wurde. Das Ziel muß deshalb sein, Bestimmungen direkt im Ökosystem, d.h. möglichst im Feld durchführen zu können. Dies läßt sich durch Entwicklung von zerstörungsfreien Direktmessungen im Gelände sowie durch Durchführung von Abtrennungsverfahren vor Ort erreichen.

#### Literatur:

- Bode-Meyer, A. (1987): Schwermetallaufnahme aus Boden-Kompostgemischen. 94 S. Dipl.arb., Inst. f. Ökologie-Bodenkunde, TU Berlin.
- Förstner, Ü., Patchineelam, S.R. und Schmoll, G. (1979): Chemical forms of heavy metals in natural and polluted sediments. Trans. Int. Conf. of management and control of heavy metals in the environment of London.
- Heyn, B. (1989): Elementflüsse und Elementumsetzungen in Waldökosystemen (Bärhalde/Südschwarzwald). Diss. TU Berlin.
- Keilen, K. (1978): Spurenelementverteilung und Bodenentwicklung im Bärhalde-Granitgebiet (Südschwarzwald). 278 S. Freib. Bodenkundl. Abh. 8, Freiburg i. Br.
- Laudon, G. (1989): Spurenelementfraktionierung in Acker- und Waldböden Berlins. - Dipl.arb. Inst. f. Ökologie-Bodenkunde, TU Berlin.
- Schmitt, H.W., Barteller, K. und Sticker, H. (1988): Schwermetallkompetition und Verlagerung in mehrhorizontigen Böden. Bulletin BGS 12, 123-128.
- Schwertmann, U., Fischer, W.R. und Knittel, H. (1976): Berechnung des labilen Phosphats aus Phosphat-Pufferkurven. - Z. Pflanzenern. Bodenk. 199, 273-280, Weinheim.

#### Zusammenfassung

Mobilisierbare Elemente sind in kurzen Zeiträumen aus Böden aufnehmbar oder auswaschungsgefährdet. Mobile Fraktionen stimmen nur ausnahmsweise mit bestimmten Bindungsformen oder dem Resultat bestimmter Extrakltionsverfahren überein. Fraktionierung von Elementen liefert besser interpretierbare Ergebnisse als ein Einzelextrakt. In Zukunft müssen besonders die Ionenkonkurenz, die Mikrovariabilität und die Unterschiede zwischen Feld und Labor in den physikalischchemisch-biologischen Bedingungen berücksichtigt werden.

EINSATZGEBIETE, METHODISCHE ENTWICKLUNG UND VERFAHREN DER BODEN- UND PFLANZENANALYSE IN DER FORSTWIRTSCHAFT

## deBreese Te dr teb not make a samene develorithe H.-J. FIEDLER und G. ILGEN

Wissenschaftsbereich Bodenkunde und Standortslehre, Sektion Forstwirtschaft Tharandt, Technische Universität Dresden, 8223 Tharandt, DDR

1. EINSATZGEBIETE In der Forstwirtschaft hat der Einsatz chemischer Untersuchungsverfahren zur Charakterisierung von Boden und Bestand eine lange Tradition (VATER, 1911). Ein quantitativer Sprung von örtlichen Bodenuntersuchungen zur Analyse flächendeckend gezogener Bodenproben erfolgte mit Beginn der staatlichen Standortskartierung. Im Vordergrund standen die Elemente N und C, die Summe basischer Kationen und die KUK sowie der pH- Wert. Nur für wenige Weiserprofile wurden Vollanalysen des Gesamtbodens durchgeführt (Methoden s. FIEDLER, 1965). Mit dem Ausklingen der Standortskartierung trat die Forstdüngung in den Vordergrund, das Schwergewicht verlagerte sich auf die Pflanzennährstoffe im Boden und die Blattanalyse (MÜLLER, FIEDLER; MÜLLER, 1970). Von Ausnahmen abgesehen, konnten die praktischen Probleme durch die Bestimmung von Gesamt-N, -P und -K in den Blättern gelöst werden. Da die zu düngenden Flächen nur einen geringen Prozentanteil der Waldfläche ausmachten. reichte die analytische Kapazität wissenschaftlicher Einrichtungen aus. An dieser Situation änderten auch die zunächst dominierenden SO2-Schäden nichts, da die Luftanalyse im Vordergrund stand und selbst Blattanalysen auf S kaum gefragt waren. Erst das Auftreten saurer Niederschläge und der neuartigen Waldschäden in Form der Mg-Chlorose bei Fichte löste eine bis dahin nicht gekannte Nachfrage nach Boden- und Blattanalysen aus. Bodenseitig waren zur Kennzeichnung der Pufferbereiche jetzt die einzelnen Ionen selbst am Sorptionskomplex und in der Bodenlösung zu bestimmen, pflanzenseitig erweiterte sich das Spektrum der Elemente um Mg, Ca, Mn, Zn und Al, häu-figer auch um S (NN 1988, FIEDLER und IIGEN, 1983). Die regional und standörtlich unterschiedlichen atmogenen Einträge in die Bestände erzwangen ein Monitoring auf der Grundlage eines engmaschigen Rasters. Dadurch kam es seitens der forstlichen Praxis wie auch der Kontrolleinrichtungen zu einem solchen Massenanfall an Boden- und Blattproben, daß mit herkemmlichen Methoden in den wenigen forstlichen Laboratorien die Arbeit nicht mehr zu bewältigen war. Ein Ausweichen auf die landwirtschaftlichen Untersuchungsanstalten erwies sich als nicht gangbar.

Erst durch die Ausstattung der forstlichen Laboratorien mit modernen Geräten zur Serien- und Multielementanalyse konnte der erforderliche erhöhte Probendurchsatz erreicht und der Umfang bestimmbarer Elemente erweitert werden. Die Kontrolle der Umweltqualität erforderte aber auch einen qualitativen Sprung bezüglich der zu erfassenden Elementkonzentrationen, da Mikronährstoffe und potentiell toxische Spurenelemente, wie z. B. Pb, Cd, Hg und Zn, in die Analysen verstärkt einzubeziehen waren (IIGEN, 1986, FIED-LER et al., 1988). Hohe Anforderungen an die Analytik wurden in den letzten Jahren nicht nur von der Immissionsforschung, sondern auch von der Ökosystemforschung gestellt, bei der es um die Erfassung von Elementkreisläufen und Stoffbilanzen für Mengen- und Spurenelemente geht, wobei Boden, Wasser und Vegetation zu analysieren sind. Bei der Bewertung von Monitoring-Verfahren sind analytische wie biologische und standortsgeographische Kriterien heranzuziehen. Zu ersteren zählen Richtigkeit, Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Analysenverfahren sowie der Aufwand für die Analytik, zu letzteren die Repräsentativität, die biologische Variabilität, die Reproduzierbarkeit des Probenahmeverfahrens und der Aufwand für die Probengewinnung (WAGNER, 1984). Die durch das Umweltmonitoring mittels leistungsstarker Analysenverfahren anfallenden grossen Datenmengen sind mittels Computer-Datenbanken abrufbar zu speichern und mittels mathematisch-statistischer Verfahren zu verdichten (ALBRECHT, 1987). Systematische Probenahme, moderne analytische Chemie und Rechentechnik bestimmen als Einheit in steigendem Maße die Aussagefähigkeit forstlicher Forschungen. In der Forstwirtschaft interessierten bislang die Gesamtelementgehalte in homogenisierten Boden- und Pflanzenproben. Diese behalten auch künftig ihre Bedeutung für die chemische Charakterisierung der Bodenform, die Ermittlung der Umweltbelastung, die Elementbilanzierung von Ökosystemen und die Charakterisierung des Ernährungszustandes der Vegetation. Zum Verständnis des Verhaltens der Elemente im Boden und ihrer physiologischen Wirkung sind jedoch ergänzende Untersuchungen zur Mobilität der Stoffe (Extraktionsverfahren, KAUPENJOHANN et al., 1987) und zur Spezifizierung ihrer Form erforderlich geworden. Da die Elementaufnahme aus der Bodenlösung erfolgt, hat insbesondere der Bindungszustand potentiell toxischer Elemente, wie des Al und der Schwermetalle, im Bodenwasser Beachtung gefunden (DUNEMANN und SCHWEDT, 1984). Andererseits interessiert auch der Bindungsort der Elemente in der Pflanze, wie im Fall der Wurzel bei Ca, Mg und Al sowie Schwermetallen. Die Rasterelektronenmikroskopie in Verbindung mit der Röntgenmikroanalyse ist bisher auf wenige forstliche Laboratorien beschränkt, dürfte sich aber in den nächsten Jahren rasch entwickeln (FIEDLER et al., i. Dr.). Die chemisch-analytischen Aufgaben in der standortskundlichen Forschung stehen heute denen in der agrikulturchemischen Forschung in keiner Weise nach, sie sind zuweilen sogar diffiziler, weil bei der Blattanalyse mit geringen Einwaagen gearbeitet wird und die Schadstoffwirkung zu

lokalisieren ist. Hinsichtlich der chemischen Kennzeichnung von Waldböden empfehlen ELLING und REHFUESS (1984) ein Standardverfahren. Zur Charakterisierung der Kompartimente eines Ökosystems sollte ein bodenkundliches Labor heute folgende Analysen beherrschen (NN 1988):

Mineralboden: pH; austauschbare Kationen H, Na, K, Mg, Ca, Al, Mn, Fe im Perkolat von 1M NH4Cl-Lösung; effektive Kationenaustauschkapazität; Na, K, Mg, Ca, Al, Mn, Fe in der Gleichgewichtsbodenlösung und im 2: 1-Extrakt nach 24-stündigem Schütteln und Filtrieren; C, N und P in der Bodenfestphase; Na, K, Mg, Ca, Al, Mn, Fe und NH4, NO, Cl, SO, und löslicher C in der Perkolationslösung ungestörter Bodenproben.

Auflagehumus: pH; K, Mg, Ca, Mn, Al, Fe (nach Veraschung), Pb, Cu, Zn, Cd (nach Druckaufschluß), N, P (nach Kjeldahlaufschluß), C (trockene Verbrennung).

Vegetation: Blattanalyse auf K, Mg, Ca, Mn, N, P, S, Cl sowie Fe, Si, Zn und Cu.

#### 2. METHODISCHE ENTWICKLUNG

Mit den wachsenden Aufgaben mußte die Entwicklung analytischer Verfahren Schritt halten. So wurde zunächst die gravimetrische durch die volumetrische Analyse abgelöst, später traten zunehmend physikalisch-chemische an die Stelle chemischer Verfahren und schließlich hielten automatische physikalische Verfahren ihren Einzug (BLAKEMORE et al.. 1987). Bedingt durch Mängel im präanalytischen Bereich (mechanische Probenvorbereitung, Aufschluß, Arbeitsorganisation) werden die Kapazitäten moderner Analysengeräte häufig nicht ausgelastet. Nicht selten wird die Leistungsfähigkeit der Meßgeräte durch nicht auf die Analysenaufgabe abgestimmte Verfahren beeinträchtigt. Dadurch werden z. B. wenig aussagefähige Elementspektren analysiert. Die chemische Verfahrenserarbeitung ist offensichtlich hinter der stürmischen Entwicklung der Meß- und Auswertetechnik zurückgeblieben. Oft sind es auch matrixabhängige Parameter. die erhebliche systematische Fehler verursachen und zu falschen Analysenergebnissen führen. Diese müssen erkannt und durch geeignete präanalytische Schritte ausgeschaltet werden. Häufig liegen die Fehler aber bereits in der Art der Probenahme und Probenbehandlung. Dies zwingt den Analytiker zu einer Zusammenarbeit mit dem Versuchsansteller. Für die Elementbestimmung in wäßrigen Aufschlußlösungen bieten sich photometrische, atomspektrometrische und elektrometrische Meßmethoden an. Die Kationenbestimmung wird heute als Einzelelementanalyse mit der Flammenphotometrie (K. Ca), überwiegend aber mit der AAS und vereinzelt bereits als Multielementverfahren mittels der ICP-AES oder der energiedispersiven RFA durchgeführt. Durch die ICP-AES lassen sich Nichtmetalle wie P, B, S, (C) mit erfassen. Auf dem Gebiet der naßchemischen Serienanalyse wurde durch die kontinuierliche Durchflußanalyse (flow-stream-Technik) und die Fließinjektionsanalyse (flow-injection-Technik) eine

wesentliche Rationalisierung erreicht (MATSCHINER und RUT-TINGER, 1985). Mittels optischer oder elektrochemischer Meßmethoden sind dabei die bodenkundlich und hydrologisch interessierenden Ionen, insbesondere auch Anionen, quantitativ faßbar (CAMMANN, 1985, MÖLLER und WINTER, 1985). Für die vollautomatische flow-stream-Technik eignen sich z. B. die Geräte TRAACS 800 von Brahn & Lübbe, BRD bzw. der Analysenautomat ADM 300 des VEB MLW Prüfgeräte-Werk Medin-Neben die Boden- und Pflanzenanalyse ist heute gleichberechtigt die Wasseranalyse (Boden-, Sicker-, Grund-, Fließ- und Regenwasser)getreten, bei der hinsichtlich Probennahme, -aufbewahrung und -vorbereitung andere Gesichtspunkte zu beachten sind. Zur Anionenbestimmung (F, C1, HPO4, NO3, SO4) eignet sich die Ionenchromatographie, z. B. der Tonenchromatograph Dionex 2010 i, wobei organische Substanz zuvor mittels Baker C<sub>18</sub>-Säule entfernt wird (SCHIERL, München; NN Die Chemie der Ionen in wäßriger Lösung ist durch sich schnell einstellende Gleichgewichte charakterisiert. Will man die originale Konzentration und Form eines Ions bestimmen. so dürfen die analytisch-chemischen Manipulationen keines der vorliegenden Gleichgewichte stören. Dies ist in Bodenproben oder -lösungen, in denen viele chemische Gleichgewichte über gemeinsame Ionen miteinander verbunden sind. besonders kompliziert. Für die Spezifizierungsanalyse lassen sich deshalb elektrometrische Methoden wie Polarographie und Inversvoltammetrie mit Erfolg einsetzen. Dazu eignet sich u. a. der Methrom 646VA Prozessor, an dem ein 647VA Stand angeschlossen ist (SCHIERL; NN 1987). Bei der Spezifikation der chemischen Form von Metallen im Boden und in der Bodenlösung gilt es. zwischen freien Metallspezies, kinetisch labilen und stabilen Komplexen bzw. löslichen Tonen, austauschbaren Ionen und organisch gebundenen (komplexierten) Elementen zu unterscheiden. Zur Spezifikation der Formen bestehen folgende analytische Möglichkeiten: Boden: Extraktion mit Wasser; Perkolation mit 0,5 oder 1M neutralem NH,-azetat; Extraktion mit 0,2 M NaOH (pH 12). Bodenlösung: Bindung freier Ionen durch den Kationenaustauscher Dowex 50W in der Na-Form (COTTENIE und VERLOO, 1984). Die Konzentration der komplexierten Metalle, die nicht vom

stimmt. Abtrennung organo-mineralischer Komplexe mit Membranfiltern oder durch Gel-Filtration (-Chromatographie) mit Sephadex G-25 (DUNEMANN und SCHWEDT, 1984).

Austauscher aufgenommen werden, wird mittels ICP-AES be-

Einsatz metallionensensitiver Elektroden (Sensitroden), z. B. für Cu<sup>2+</sup> und Cd<sup>2+</sup>.

Abgestuftes Trennverfahren mittels Dialysen- und Ionenaustauscher-Technik (DIETZE und KÖNIG, 1988). Voltammetrische Bestimmung von Cd2+, Cu2+, Pb2+ und Zn2+; der komplexierte Anteil ergibt sich aus der Differenz zum Gesamtgehalt. Aufnahme von K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> und des nicht in stabilen Komplexen gebundenen Al, Fe, Mn durch Dowex 50WX8 (KREUTZER und SCHIERL, o. J.). Der Anteil organischer Anionen wird ermittelt, indem man die Kationensumme aus den

nichtkomplexierten Metallionen und der berechneten Protonenkonzentration bildet und von dieser die Summe anorganischer Anionen abzieht.

Für Al eignet sich zusätzlich das 8-Hydroxychinolin-Verfahren und die 27Al-NMR-Spektroskopie.

Um mit vertretbarem Aufwand den analytischen Anforderungen bei Boden, Pflanze und Wasser gerecht werden zu können, sind Verfahren zu entwickeln, die sich über große Strecken auf die gleichen Methoden und Geräte stützen. Insbesondere sollten spurenanalytische Methoden im Bereich der Umweltüberwachung so konzipiert sein, daß sie von vielen Laboratorien mit Erfolg eingesetzt werden können. Anzustreben sind einfache Handhabung bei einem Minimum an systematischen Fehlern und ein ausreichender Mindestprobendurchsatz (KNAPP, 1984). Je geringer die zu messenden Mengen werden, desto gravierender und schwerer beherrschbar werden die systematischen Fehler. Bei der Entwicklung leistungsfähiger Analysenmethoden zur Bestimmung von Mengen- und Spurenelementen können recht unterschiedliche Wege beschritten werden. Dazu werden grundsätzliche Gesichtspunkte sowie das Vorgehen in Tharandt im folgenden dargestellt.

#### ANALYTISCHE VERBUNDVERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DES GESAMT ELEMENTGEHALTES IN PFLANZEN UND BÖDEN

#### 3.1. Pflanzenanalyse

Physikalische und chemische Probenvorbereitung

Bei Pflanzenmaterial läßt sich eine Verunreinigung mit mineralischem Staub an den erhöhten Fe-, Al- und Si-Gehalten erkennen. In Immissionsgebieten ist ferner mit äußerlich anhaftenden Spurenelementverunreinigungen zu rechnen. Besonders groß ist die Verunreinigungsgefahr bei Wurzelanalysen. Will man nur die Pflanzeninhaltsstoffe ermitteln. ist daher eine Reinigung mit dest. Wasser, Tensiden oder Chloroform erforderlich (MITSCHICK und FIEDLER, 1987,

Tabelle 1: Elementgehalte 1jähriger Koniferennadeln nach unterschiedlicher Reinigung

a) Herkunft: Fichtendickung; Tharandter Wald, Revier Naundorf; Rauchschadzone II (Randwirkung von Buntmetallhütten)

Behandlung	Fe ppm	Al ppm	Zn ppm	Cu ppm	Pb ppm	Si %
	164	78	56	3,4	5,6	0,55
aqua dest.	103	59	54	2,9	4,1	0,56
Fit 0,1%	datusia en e	58	59	2,6	3,0	0,54
Fit 0,5 %	119	55	59	2,7	3,6	0,56
Fit 1,0 %	110	51	55	2,7	3,6	0,55
CHCl <sub>3</sub> 1 min	69	32	50	2,5	0,86	0,52

b) Herkunft: Kieferndickung; Dübener Heide, Revier Söllichau; Rauchschadzone III (Kraftwerkseinfluß)

Behandlung	Fe ppm	Al ppm	Zn ppm	Cu ppm	Pb ppm	Si %
	270	415	66	4.7	1,26	0.08
aqua dest.	190	340	66	3,5	0,89	0,06
Fit 0,1 %	170	328	64	4,3	0,73	0,06
Fit 0,5 %	145	323	61	4,1	0,68	0,05
Fit 1,0 %	147	324	61	4,1	0,63	0,05
CHCl <sub>3</sub> 1 min	105	285	46	2,9	0,55	0,03

Für die Spurenelementanalyse ist das getrocknete Pflanzenmaterial in Mühlen mit Kunststoffmessern zu zerkleinern.

Der Probenaufschluß ist häufig das schwächste Glied einer analytischen Verbundmethode, weshalb ihm besondere Beachtung zu schenken ist. In der Routineanalytik wird die trokkene Veraschung zum Beseitigen der organischen Substanz angewandt. Wert ist auf eine Vorveraschung des Probengutes bei ca. 300°C zu legen, da sonst die Verbrennungstemperatur wesentlich über die eingestellte Temperatur des Muffelofens steigt. Fehler treten auch durch eine unvollständige Veraschung auf, ferner durch Einbrennen von Aschebestandteilen in die Gefäßwand, durch unvollständiges Lösen silikathaltiger Rückstände und Elementverflüchtigung (für Cd 30 %, bei 450°C, für S 10-50 %), hinzu kommen schlecht kontrollierbare Kontaminationen. Trotz der genannten Einschränkungen können aber die in der forstlichen Pflanzenernährung interessierenden Elemente kostengünstig und genügend genau bestimmt werden. Für den Naßaufschluß unter Normaldruck wird in der Regel HNO3 eingesetzt. Höhere Aufschlußraten erhält man, wenn nicht gerührt wird und die Salpetersäure ruhig siedet. Für den vollständigen Aufschluß von Koniferennadeln sind jedoch Zusätze von H2SO4, HClO4 oder H2O2 nötig. Wenn S bestimmt werden soll, werden HNO3/HClO4-Mischungen angewandt(Tab. 2). Da selbst klare Aufschlüsse noch organische Bruchstücke enthalten, sind elektrochemische Detektionsverfahren nicht ohne weitere Behandlung der Aufschlußlösungen anwendbar. Im Druckautoklaven ist Pflanzenmaterial mit reiner HNO2 bei ca. 170-190°C verlustfrei, kontaminationsarm und weitgehend aufschließbar. Auf Grund des günstigen Einwaage/Säure-Masseverhältnisses ist das Verfahren für Spurenelementuntersuchungen sehr geeignet. Häufig sind jedoch auch hier noch Säuremischungen erforderlich, um z. B. Störungen der spektrochemischen Spurenbestimmung zu vermeiden (WÜRFELS und JACKWERTH, 1985, Abb. 1).

Tabelle 2: Vergleichsanalysen für Fichten- und Kiefernnadeln mit 2 Aufschlußvarianten:

 a) trockene Veraschung und HCl-Extraktion der Asche;

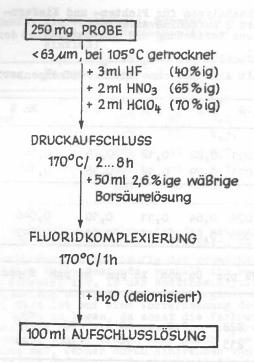
b) NaBaufschluß mit HNO3/HClO4

ICP-AES-Messungen mit ARL 3520 ohne Untergrundkompensation

			_			
Probe	Ca %	Mg %	K %	P %	S %	Mn %
Ficht	; е	***************************************			AUESCHÜ	POLITICA
а	0,81	0,091	0,82	0,12	0,25	0,14
ъ	0,81	0,091	0,79	0,12	0,36	0,14
Kiefe	r					
а	0,46	0,076	0,64	0,11	0,10	0,046
ъ	0,46	0,080	0,64	0,12	0,21	0,047
					WEEDON	
Probe	Al ppm	Fe pp	m Cuj	opm Zn	ppm Sr	ppm B ppm
Ficht	. е		(1119	HENTORES.	J. USTER	
a	205	228	2.	,0 6	52 1	6 27
ъ	252	215		LANGERT AND MODERN L. S.	79 3	0 24
Kiefe	r					P DOM
a	291	252	4	.0	74 ≦1	0 21
ъ	299	251			74 ≦1	0 21

Für die Stickstoff-Bestimmung wird ein gesonderter Aufschluß mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durchgeführt (MÜLLER und FIEDLER, 1969).

Durch Zusatz von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entsteht Peroxomonoschwefelsäure, die die organische Substanz in einer Primärreaktion rasch abbaut. Der vollständige Aufschluß erfolgt bei 380°C. Als Katalysatoren dienen Selen oder Wieninger-Reagens. In der Aufschlußlösung kann der Gesamtphosphor mitbestimmt werden (FIEDLER und ILGEN, 1989, Abb. 2). Ein neues rein physikalisches Verfahren bedient sich der Pyrochemilumineszenz. Der chemisch gebundene Stickstoff der Probe wird bei ca. 1000°C in Stickstoffmonoxid umgewandelt und mit Ozon zur Reaktion gebracht. Das dabei entstehende angeregte, metastabile Stickstoffdioxid strahlt beim Übergang in den Grundzustand eine bestimmte Lichtmenge aus, die mit Hilfe eines Photovervielfachers registriert wird (VEB Geophysikalischer Gerätebau Storkow; Analysenbereich 1 bis 10 000 ppm).



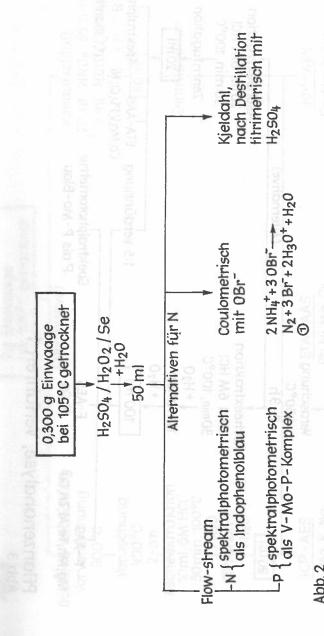
## Abb.1 Chemische Probenvorbehandlung

#### Bestimmungsverfahren

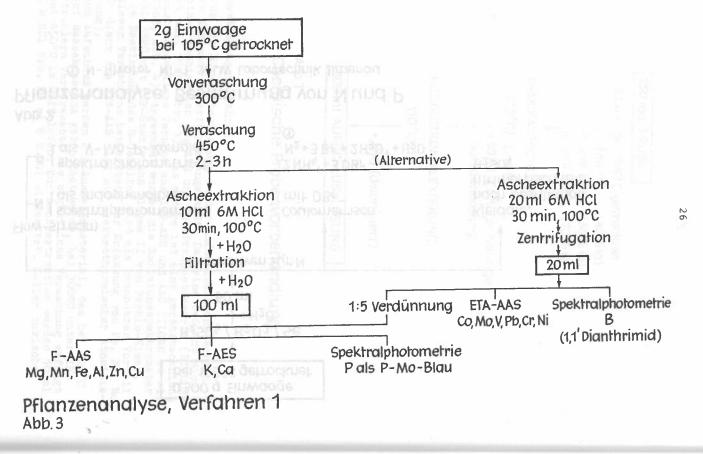
Für die Elementbestimmung in der Aufschlußlösung werden in Tharandt 2 Verfahren angewandt. Das eine bedient sich einer Kombination aus AAS und Spektralphotometrie (FIEDLER et al., 1988; Abb. 3), das andere ist eine gerätetechnisch anspruchsvollere Version aus ICP-AES und AAS (IIGEN et al., 1988, Abb. 4). Angewandt werden die Emissionsspektrometer ARL 3520 mit ICP-Stativ und Plasma II von Perkin-Elmer. Die Bestimmung des S-Gehaltes wird als besonderer Vorteil dieses Verfahrens betrachtet. Zur Erfassung von Pb, Ni, Mo, Cr dient die ETA-AAS (AAS mit elektrothermischer Atomisie-rung).

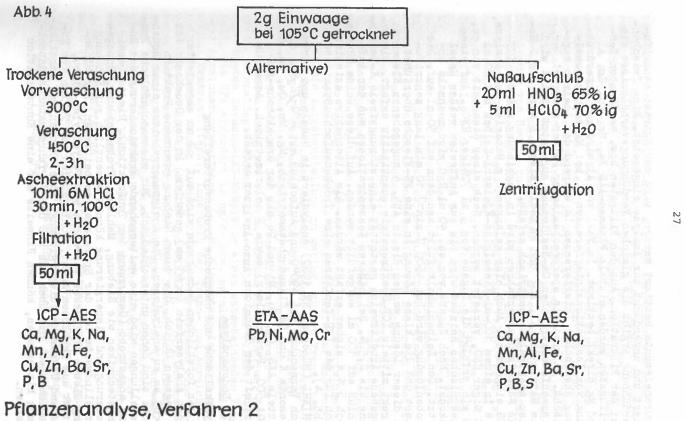
Zum Aufschluß werden 2 g Analysenmaterial, das bei 105°C

Zum Aufschluß werden 2 g Analysenmaterial, das bei 105°C auf Massekonstanz getrocknet wurde, bei 300°C unter IR-Strahlern vorverascht. Die eigentliche Veraschung erfolgt bei 450°C im Muffelofen. Zur Ascheextraktion werden 10 ml 6 M HCl bzw. 20 ml 6 M HCl eingesetzt. Sollen toxische



۵ Pflanzenanalyse, Bestimmung von Nund MLW Labortechnik Ilmenau ① N-Titrator NT-1





Spurenelemente bestimmt werden, wird der Extrakt zentrifugiert und unverdünnt zur Analyse eingesetzt. Eine Zwischenverdünnung ergibt die gleichen Verdünnungsverhältnisse wie bei der Filtration. Aus den Filtraten bzw. verdünnten Zentrifugaten werden mittels Flammen-AAS Fe, Mn, Cu, Zn, Al und Mg direkt bestimmt. Im Fall von Al wird zur Unterdrükkung von Ionisationsinterferenzen K, bei Mg zur Ausschaltung chemischer Interferenzen La während der Analyse zugemischt. La wird als spektrochemischer Puffer auch bei der flammenfotometrischen Ca-Bestimmung zugesetzt. Bei K wird die Matrix mit Al, PO1 und Na modifiziert. P wird als P-Mo-Blau spektralphotometrisch erfaßt. Das Naßaufschlußverfahren wird in Verbindung mit der ICP-AES eingesetzt. Auch hier gelangen 2 g Material zur Analyse. die in einem 100-ml-Kieselglas-Kjeldahl-Kolben mit 20 ml 65 %iger HNO, versetzt werden. Nach einer Standzeit von ca. 10 min erfolgt die Zugabe von 5 ml 70%iger HNO3. Auf einem elektrischen Heizbad wird bis zum Auftreten weißer Nebel gekocht, Nach Zugabe von ca. 40 ml H20 wird nochmals erhitzt. Den Kolbeninhalt füllt man dann auf 50 ml auf. Die Probenlösung wird bei 4500 U min-1 10 min lang zentrifugiert und die klare Lösung in eine PE-Flasche überführt. In dieser Lösung werden die in Abb. 4 angegebenen Elemente direkt mittels ICP-Spektrometrie quantitativ erfaßt. Die angegebene Arbeitsweise gestattet eine störungsfreie K-Bestimmung bis 2,5 %. Bei höheren Konzentrationen muß der Auf-schluß auf 100 ml aufgefüllt werden. Auf diese Weise können noch 5 % K sicher erfaßt werden. Als Alternative existiert auch für das ICP-Verfahren eine Trockenaufschlußvariante SCHIERL (München; NN 1987) analysiert in Nadeln und Streu nach Veraschung bei 490°C und Aufschluß mit HNO3/H2SO4 die Elemente K und Ca flammenphotometrisch, Mg, Mn, Cu, Fe, Zn mittels AAS, Cd, Cu, Ni und Pb mit der Graphitrohr-AAS (HGA 500, Perkin-Elmer) sowie P colorimetrisch. Ammonium wird mit dem Technicon Auto-Analyzer erfaßt.

#### 3.2. Bodenanalyse

Physikalische und chemische Probenvorbereitung

In der forstlichen Bodenkunde wird auf <2 mm abgesiebter Boden analysenfein (<63 mm) gemahlen. In der Geochemie ist es dagegen üblich, die durch Siebung gewonnene Fraktion

<63 Am zu analysieren. Die Analysenergebnisse einer Bodenprobe sind daher unterschiedlich. Für wissenschaftliche Fragestellungen wird eine weitergehende Fraktionierung des Bodens angestrebt (Gewinnung der Tonfraktion). Die Aufbereitungstechniken wie Siebung, Mahlung, Probenteilung, Homogenisierung und Dispergierung können wesentlich zur Erhöhung der Blindwerte bei der Spurenanalyse beitragen. Zur Minderung dieses Einflusses verwendet man Polyethylen-Siebe, Mörser aus farblosem Achat, Schlagmühlen aus Teflon für Humus und Ultraschalldispergierung. Abweichungen der Parallelbestimmungen, die über das Maß der Verfahrensstandardabweichung hinausgehen, können Hinweise auf eine Kontamination liefern.

thergeordnete Gesichtspunkte für die Spurenanalyse sind niedrige Blindwerte durch Einsatz geringer Mengen an hochreinen Reagenzien, Senkung der Desorption und Adsorption an Gefäßwandungen durch inertes Gefäßmaterial und ein günstiges Verhältnis von Gefäßoberfläche zu Probengewicht sowie Vermeidung von Elementverlusten durch Einsatz abgeschlossener Systeme. Diesen Zielen entspricht weitgehend der naßchemische Aufschluß in Autoklaven bzw. Druckbemben. die mit PTFE- oder Quarz-Probegefäßen ausgestattet sind (KNAPP, 1984). Schmelzaufschlüsse von Bodenproben, vorwiegend mit lithiummetaborat eignen sich meist nur für die Bestimmung von Haupt- und Nebenbestandteilen. Da die Gefahr von Kontaminationen (chemikalienbedingt) und Verlusten (temperaturbedingt) beim Schmelzaufschluß relativ groß ist und die hohen Salzgehalte der Aufschlußlösungen die Messungen erschweren, wird bei der Spurenelementanalyse der Säureaufschluß bevorzugt. Beim Abrauchen des Aufschlusses mit H2SO4 oder HClO4 gehen Si, Hg, As, Ti, vermutlich auch Sb, Co, Cu und Mn ganz oder teilweise verloren. Vorteilhaft ist der Druckaufschluß mit HF/HNO3-Mischungen. für Humusproben sind stärker oxydierend wirkende Mischungen einzusetzen. Das Oxydationspotential von HNO2 reicht selbst bei 170°C nicht aus, Bodenhumus völlig zu zersetzen, es entstehen gelb- bis braungelb gefärbte Lösungen, die nachfolgende Operationen erschweren. Neben einer ausreichenden Druckaufschlußkapazität ist beim Abrauchen von HClO4 ein Perchlorsäureabzug unbedingt nötig. Wird die Bestimmung von Spurenelementen durch Matrixinterferenzen gestört oder ist die Empfindlichkeit der Meßtechnik für die Aufgabenstellung zu gering, müssen Trenn- bzw. Anreicherungsoperationen angewandt werden. Beim Druckaufschluß ist die Bestimmung von Cd. Pb. Ni und Cu mittels ETA-AAS, selbst bei Anwendung der Plattformtechnik, der Rohrpyrolisierung und der Matrixmodifikation direkt aus der Aufschlußlösung mit älteren Geräten nicht möglich. Es treten Signaldepressionen von bis zu 50 % auf (ILGEN, 1986). Hier bieten Zeemann-AAS-Meßplätze einen entscheidenden Vorteil. Die RFA erfordert im ng/g- bzw. ng/ml-Bereich geeignete Anreicherungsverfahren (z. B. Elementanreicherung auf dünnen Membranfiltern). Innerhalb der Trenn- und Anreicherungsverfahren nehmen Flüssig-Flüssig-Extraktionen eine bevorzugte Stellung ein (MÜLLER und FIEDLER, 1970). Ionenaustauschverfahren erfordern einen etwas höheren Zeitaufwand. den Einsatz größerer Chemikalienmengen sowie z. T. aufwendige Arbeitsapparaturen. Beim Einsatz von Chelatharzen stellt der Ionenaustausch trotzdem eine Alternative zur Extraktion dar (ILGEN, 1986). Die Matrixabtrennung steht dabei im Vordergrund.

Bestimmungsverfahren

Auch bei der Bodenanalyse laufen in Tharandt zwei Verfahren, die sich im Aufschluß nicht unterscheiden. Verfahren 1 arbeitet mittels AAS und Spektralphotometrie unter Anwendung eines Ionenaustauscher-Trennverfahrens nach dem Ablaufschema in Abb. 5 (IIGEN, 1986).

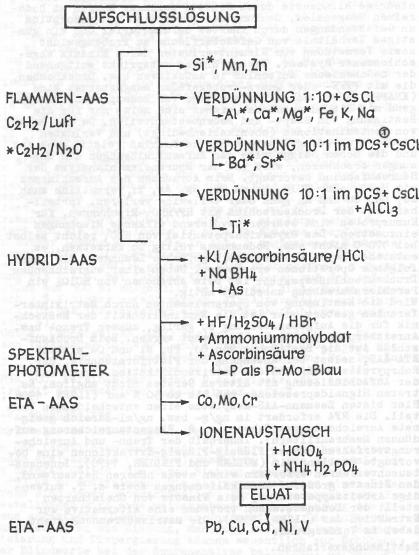
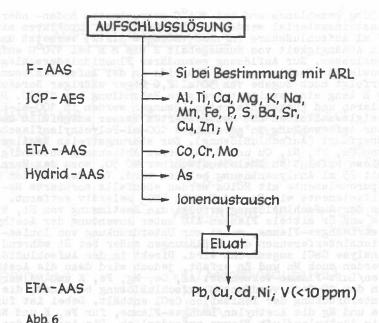


Abb. 5

Bodenanalyse, Verfahren 1

DCS = Doppelkapillarsystem

250mg gemahlenes und bei 105°C getrocknetes Boden- oder Gesteinsmaterial werden im PTFE-Gefäß des Autoklaven mit 7 ml Aufschlußsäure (HF:HNO3:HClO4 = 3:2:2) versetzt und in Abhängigkeit vom Humusgehalt 2 bis 8 h bei 170°C aufgeschlossen. Zur Auflösung sekundärer Fluoridniederschläge sowie zur Maskierung des Fluorids in der Aufschlußlösung erfolgt nach Zugabe von 50 ml 2,6 %iger wäßriger Borsäure 1 h lang eine zweite thermische Behandlung bei 170°C. Die klaren und rückstandsfreien Lösungen werden in 100-ml-Kieselglasmaßkolben mit deionisiertem Wasser aufgefüllt und zur Aufbewahrung in gereinigte 100-ml-Polyethylenflaschen überführt (Aufschlußlösung). Zur störungsfreien Bestimmung von Cd. Pb. Ni. Cu und V ist deren Abtrennung notwendig. Diese erfolgt am Chelataustauscher MC 50, wozu das Harz mit 25 ml Analysenlösung beladen wird. Vor der Elution der Spurenelemente mit HClO4 werden ebenfalls sorbierte Matrixelemente wie Fe und Mn mit KNO3 selektiv entfernt. In der Aufschlußlösung erfolgt die Bestimmung von Si, Ti, Ba und Sr mittels Flammen-AAS unter Anwendung der Acethylen/Lachgas-Flamme, wobei zur Unterdrückung von Ionisa-tionsinterferenzen den Meßlösungen außer bei Si während der Analyse CsCl zugemischt wird. Direkt in der Aufschlußlösung werden auch Mn und Zn erfaßt, jedoch wird dazu die Acethy-len/Luft-Flamme verwendet. Al, Ca, Mg, Fe, K und Na werden in der 10-fach verdünnten Aufschlußlösung bestimmt, die zur Unterdrückung der Ionisation CsCl enthält. Dabei ist für Al. Ca und Mg die Acethylen/Lachgas-Flamme, für Fe, K und Na die Acethylen/Luft-Flamme erforderlich. Die Analyse des As erfolgt nach Vorreduktion mit KI mittels Hydrid-AAS, während P nach Entfernung von Si, F und As spektralphotometrisch als P-Mo-Blau bestimmt wird. Wie As werden auch Co, Mo und Cr direkt in der Aufschlußlösung analysiert. Hierzu ist die ETA-AAS erforderlich. Im Eluat des Ionenaustauschverfahrens sind schließlich Ni, Cu, Cd, Pb und V nach Zugabe von NH4H2PO4 mittels ETA-AAS zu erfassen. Die Verfahrensstandardabweichung und die daraus resultierenden unteren Bestimmungsgrenzen genügen bis auf Ba und Mo den derzeitigen Anforderungen der Boden- und Gesteinsanalytik. Für die Pflanzenanalytik ist das Verfahren zwar ebenfalls einsetzbar, hier reichen aber die Bestimmungsgrenzen selbst bei Probeneinwaagen von 0,5 g nicht aus, um die Elemente Al, Fe. Co und Cr zu bestimmen. Beim Verfahren 2, einer Kombination aus Emissionsspektrosko pie mit induktiv gekoppeltem Plasma und AAS, werden die in Abb. 6 angegebenen Elemente am Plasma II direkt und bei ARL 3520 nach Abtrennung der HF/H3BOSi-Matrix aus der Aufschlußlösung gemessen. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse liegt bei ≤1 % im mittleren Konzentrationsbereich. Die in der AAS üblichen Verdünnungsschritte, die Zugabe von Puffersubstanzen sowie die Sonderbestimmung von P und S entfallen (IIGEN et al., 1987). Die Bestimmung von Si muß über ein Flammen-AAS-Verfahren erfolgen. Elemente wie Hg, As, Sb, Sn und Tl sind mit der ICP-AES in Böden nicht faßbar. Bei dem Vorgehen von SCHIERL (München; NN 1987) werden nach HClO4/HF-Aufschluß mittels ICP-AES die Elemente Na. K. Ca. Mg, Mn, Zn, (Cu), Al, Fe, B, P und nach dem Aufschluß Cu,



Bodenanalyse, Verfahren 2

Cd, Pb und Zn durch Voltammetrie bestimmt. Im wäßrigen Bodenextrakt werden mittels ICP-AES die gleichen Elemente erfaßt, zusätzlich durch Graphitrohr-ASS Cu, Cd und Pb. Die Voltammetrie dient zur Bestimmung des freien Cu, Cd, Pb und Zn.

#### RESUME

Les problèmes chimico-analytiques de l'écologie forestière concernent la génétique du sol, l'alimentation et l'engrais-sement de la forêt, la circulation des éléments et l'etablissement du bilan d'écosystèmes et aussi la recherche sur l'environnement (causes de dommages forestièrs et contrôle de l'état écologique de la forêt). Leur solution admet des méthodes appropriées pour l'analyse en série et la multi-analyse d'éléments permettant l'identification d'éléments majeurs et d'oligo-éléments tout comme de cations et d'anions. Parmi ces méthodes, on met l'accent sur les procédés AAS (spectroscopie par absorption atomique), ICP-AES (spectroscopie par émission atomique), flow-stream et flow-injection, la chromatographie d'anions et la voltammétrie inverse. À cet égard, la manière de la préparation des échantillons et aussi les procédés de concentration et de séparation exercent une influence importante sur la qualité

des résultats. Pour l'analyse du sol tout comme pour l'analyse de plantes sont représentés deux procedes mixtes coordinés reposant sur une combinaison de la séparation dans l'échangeur d'ions, de la méthode AAS et de la spectrophotométrie ou bien des méthodes AAS et ICP-AES.

#### LITERATUR

- ALBRECHT, P., 1987: d BASE III PLUS Datenbanksystem f. 16 Bit Computer Markt u. Technik Verlag, München.
- BLAKEMORE, L.C., SEARLE, P.L., and DALY, B.K., 1987:
  Methods for Chemical Analysis of Soils. NZ Soil Bureau
  Scientific Report 80, Lower Hutt, New Zealand.
- CAMMANN, K., 1985:

  Elektrochemische Anionenanalytik und ihre Bedeutung für die "Speciation Analysis" (Übersichtsbericht).

  Fresenius Z. Anal. Chem. 320, 429 434.
- COTTENIE, A., and VERLOO, M., 1984:
  Analytical Diagnosis of Soil Pollution with Heavy
  Metals.
  Fresenius Z. Anal. Chem. 317, 389 393.
- DIETZE, G., und KÖNIG, N. 1988:

  Metallspeziierung in Bodenlösungen mittels Dialysenund Ionenaustauscherverfahren. Z. Pflanzenernähr.

  Bodenk. 151, 243 250.
- DUNEMANN, L., und SCHWEDT, G., 1984:

  Zur Analytik von Elementbindungsformen in Bodenlösungen mit Gel-Chromatographie und chemischen Reaktionsdetektoren.

  Fresenius Z. Anal. Chem. 317, 394 399.
- ELLING, W., und REHFUESS, K.E., 1984:
  Vorschlag eines Standardverfahrens für die physikalische und chemische Kennzeichnung von Waldböden.
  AFZ 39, 785 787.
- FIEDLER, H.J., 1965:
  Die Untersuchung der Böden. Bd. 2. Verlag Th. Stein-kopff, Dresden.
- FIEDLER, H. J., BARONIUS, G., und EHRIG, F.:
  Rasterelektronenmikroskopische und chemische Untersuchungen grüner und chlorotischer Nadeln eines immissionsgeschädigten Kiefernbestandes. FLORA i. D.
- FIEDLER, H.J., HÖHNE, H., IIGEN, G., und GLOWNA, E., 1988:
  Der forstliche Gefäßversuch. III. Bestimmung der
  Makro- und Mikronährstoffe im Pflanzenmaterial. TU
  Dresden, Hochschulstudium Forstingenieurwesen.
- FIEDLER, H.J., und ILGEN, G., 1983:

  Boden- und Planzenanalyse im Umweltschutz. III. Schwefel, Kohlenstoff und Humus. TU Dresden, Reihe Bodennutzung und Bodenschutz.

- FIEDLER, H.J., und IIGEN, G., 1989:
  Bodenkundliches Praktikum. TU Dresden, Tharandt.
- IIGEN, G., 1986: Zur analytischen Erfassung einiger Haupt-, Neben- und Spurenelemente in Gesteinen und Böden mittels Atomabsorptionsspektralphotometrie. TU Dresden, Tharandt.
- ILGEN, G., MÜNX, M., und FIEDLER, H.J., 1987:
  Boden- und Gesteinsanalyse mittels ICP-Spektrometrie.
  Arch. Acker- und Pflanzenbau u. Bodenkunde.
  Berlin 31, 375 380.
- ILGEN, G., MÜNX, M., und FIEDLER. H.J., 1988:
  Pflanzenanalyse mittels ICP-Spektrometrie. Arch. Ackerund Pflanzenbau u. Bodenkunde. Berlin 32, 551 558.
- KAUPENJOHANN, M., HANTSCHEL, R., HORN, R., und ZECH, W., 1987
  Bodenextrakte zur chemischen Kennzeichnung der Nährstoffversorgung unterschiedlich säurebelasteter Fichten
  standorte. Mittlgn.Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 55/II,
  607 612.
- KNAPP, G., 1984:
  Der Weg zu leistungsfähigen Methoden der Elementspurenanalyse in Umweltproben. Fresenius Z. Anal. Chem. 317, 213 219.
- KREUTZER, K., und SCHIERL, R., 1987:
  Mobilisierung, Komplexierung und Translokation von
  Aluminium- und Schwermetallionen in Waldböden unter
  dem Einfluß atmogener Versauerung. München.
- KREUTZER, K., und SCHIERL, R., 1987:
  Untersuchungsmethoden im Forschungsprojekt Höglwald.
  München.
- MATSCHINER, H. und RÜTTINGER, H., 1985:
  Naßchemische Analytik rationell durchgefährt.
  Wissenschaft u. Fortschritt 35(2), 53 56.
- MITSCHICK, G., und FIEDLER, H.J., 1987:

  Zur Notwendigkeit von Reinigungsschritten bei der

  Blattanalyse. Mengen- und Spurenelemente. Arbeitstagung Leipzig, 44 51.
- MÜLLER, W., 1970:
  Verfahren zur Bestimmung der Makro- und Mikronährstoffe in Koniferennadeln. Arch. Forstwes. 19,
  861 876.
- MÜLLER, W., und FIEDLER, H.J., 1969:

  Zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs in Boden- und
  Pflanzenmaterial nach der Kjeldahl-Methode. Arch.

  Forstwes. 18, 945 956.
- MÜLLER, W., und FIEDLER, H.J., 1970:
  Verfahren zur Bestimmung der Gesamtnährstoffe in
  Waldböden. Tag.-Ber. Nr. 112, Dt. Akad. Landwirtsch.
  Wiss. Berlin, 62 73.

- MÖLLER, J., und WINTER, B., 1985:
  Application of Flow Injection Techniques for the Analysis of Inorganic Anions. Fresenius Z. Anal. Chem. 320, 451 456.
- N.N. 1987: Anleitung zur Waldbodeninventur. Bayer. Forstl. Versuchs- u. Forschungsanstalt. München.
- N.N.:
  Arbeitsanleitung für die bundesweite Bodenzustandserhebung im Wald (BZE) und zur Durchführung von bundesweiten Nadel/-Blattanalysen. Handbuch 5. Entwurf
  15.09.1988.
- VATER, H., 1911:
  Zur Ermittlung des Zulangens der Nährstoffe im Waldboden. Thar. Forstl. Jahrb. 62, 217 271.
- WAGNER, G., 1984:
  Analysen von standardisierten Pappelblattproben zur
  Kontrolle der Umweltbelastung durch persistente Schadstoffe. Fresenius Z. Anal. Chem. 317, 491 493.
- WUERFEIS, M., und JACKWERTH, E., 1985:
  Untersuchungen zur Kohlenstoffbilanz beim Aufschluß
  biologischer Probenmaterialien mit Salpetersäure.
  Fresenius Z. Anal. Chem. 322, 354 358.

Wie repräsentativ sind Bodenanalysen?

p. FEDERER, H.W. SCHMITT und H. STICHER
Labor für Bodenchemie, Institut für Lebensmittelwissenschaften, ETH Zentrum, CH-8092 Zürich

#### 1. Einleitung antiodaminann heppudarwadan rewapak tob samuna

Oft wird ausgehend von Boden-Analysendaten der Wert für eine Fläche hochgerechnet resp. geschätzt. Meist schwanken jedoch die einzelnen Bodenkennwerte über kürzere oder längere Distanzen beträchtlich, sie unterliegen einer ausgeprägten räumlichen Variabilität. Dadurch stellt sich die Frage nach der Repräsentativität der erhobenen Analysen. Diese ist u.a. abhängig von der Probenanzahl und vom Beprobungsmuster.

#### 2. <u>Versuchsflächen</u>

In einer Naturwiese mit Obstbaumbestand auf einer Braunerde, schwach stauend, und einem Acker auf buntem Gley wurde je eine Versuchsfläche von einer Are mit einem Netz von 25 Probenpunkten (Abb.1) belegt und bezüglich der räumlichen Variabilität im Oberboden (0-20cm) untersucht.

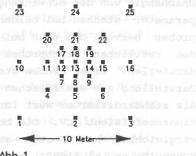


Abb.1 Anordnung der Einzelproben

Dabei wurden die folgenden Bodenkennwerte berücksichtigt: die elektrische Leitfähigkeit, der pH, der Kohlenstoff- und Tongehalt, die Kationenaustauschkapazität, sowie der Cu- und Zn-Gehalt in einem HNO3- und DTPA-Auszug.

### 3. Methodik

Die Parameter der allgemeinen Statistik (z.B. Mittelwert, Standardabweichung, Variationskoeffizient) beschreiben Stichproben, deren Einzelwerte unabhängig voneinander sind. Diese Voraussetzung gilt jedoch selten für chemische und physikalische Bodenkennwerte, da diese räumlich und zeitlich korrelieren. Dieser Umstand wird in der Geostatistik mit der

ulletin BGS 13, 37 - 42 (1989)

Semivarianz berücksichtigt (DUTTER 1985, TRANGMAR et al 1985 und PERRIER 1986). Ein Mass für die Aehnlichkeit von benachbarten Bodenproben bietet auch die multivariante Statistik mit der euklidischen Distanz (MANLY 1986).

#### 4. Ergebnis und Diskussion

Das Ausmass der Messwertschwankungen unterscheidet sich je nach untersuchtem Bodenkennwert stark. Geringe Schwankungen zeichnen die Messreihen für Ton und Zink-Totalgehalt aus, mit Einschränkungen gilt dies auch für den Kohlenstoff- und Kupfer-Totalgehalt. Extrem schwanken die Werte der elektrischen Leitfähigkeit. Die Streuung beim pH-Wert scheint zahlenmässig gering. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass es sich beim pH-Wert bereits um einen logarithmierten Messwert handelt.

Unabhängig von der Schwankungsstärke innerhalb der Analysenparameter stechen bei beiden untersuchten Flächen Einzelproben hervor, die sich bei allen Kennwerten deutlich von den restlichen Stichproben abheben und damit Extremwerte darstellen. Diese Proben stechen auch bei der graphischen Darstellung der euklidischen Distanz deutlich hervor.

Als standardisierter Wert für die Streuung dient der Variationskoeffizient CV. Die berechneten Werte (Tab. 1) sind vergleichbar mit Werten aus der Literatur, z.B. bei WOPEREIS et al.(1988), SEEBOLDT (1985), KOERSCHENS et al.(1978) und SAUERLANDT (1971). Die Variationskoeffizienten sind durch die oben erwähnten Extremwerte stark beeinflusst und verringern sich bei deren Streichung um bis zu 70% (Kohlenstoffgehalt)(Tabelle 1).

Die Verteilung der Messwerte in ihrer räumlichen Lage und die Semivarianzanalyse ergeben in den untersuchten Böden keine systematische räumliche Abhängigkeit unter den Proben mit Abständen von mehr als 125 cm. Aehnliche Ergebnisse finden sich bei WOPEREIS et al. (1988) in der Literatur. Hingegen findet CULLING (1986) für den pH-Wert in einem Humus-Eisen-Podsol einen Range a von ca. 3.5 - 4 m.

Tabelle I: Variationskoeffizienten der ermittelten Bodenkennwerte

-	mit allen k	lerten	ohne Extre	emwert
	Wiese	Acker	Wiese ohne Nr.15	Acker ohne Nr.10
pН	0,05	0,04		
C total	0,13	0,14	0,08	0,05
Tongehalt	0,05	0,06		
KAK total	0,09	0,10	0,07	0,06
Cu HNO3-Auszug	0,07	0,11		
Zn HNO <sub>3</sub> -Auszug	0,03	0,05		
Cu DTPA-Auszug	0,20	0,21	0,17	0,17
Zn DTPA-Auszug	0,21	0,17	0,13	0,13
elekt.Leitfähigkeit	0,52	0,45		

#### 5. Schlussfolgerung

Der gewählte Stichprobenumfang beeinflusst direkt die Sicherheit der Bodenkennwerte. Mit Stichprobengrössen von 20 bis 30 Proben pro Are lässt sich für die meisten chemischen Bodenkennwerte eine Genauigkeit besser 10% erzielen (Tab.2). Durch die Bearbeitung von Einzelproben lassen sich Extremwerte innerhalb der Beprobungsfläche erkennen; bei Mischproben geht diese Information verloren. Jedoch sind Mischprobe und statistischer Mittelwert der Einzelproben einer Stichprobe bezüglich der Zuverlässigkeit gleichwertig (KOERSCHENS, 1978). Dabei bleibt zu bedenken, dass die saisonalen Schwankungen von Bodenkennwerten beträchtlich sein können.

Tabelle 2: minimale Stichprobengrösse zur Erzielung eines Vertrauensbereiches von 10% (  $\alpha$  = 0.05 )

	Wiese	Acker
pH	4	2
C total	29	34
Tongehalt	5	7
KAK total	15	16
Cu HNO3-Auszug	10	22
Zn HNO <sub>3</sub> -Auszug	2	5
Cu DTPA-Auszug	70	80
Zn DTPA-Auszug	75	50
elektrische Leitfähigkeit	500	350

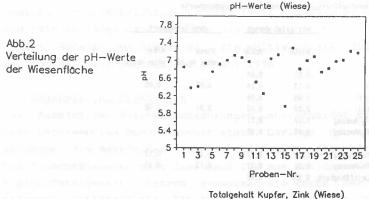


Abb.3 Verteilung der Cu— und Zn—Totalgehalte der Wiesenflöche

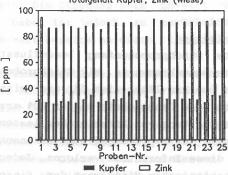
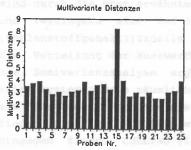
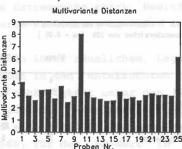


Abb.4
Mittelwerte der euklidischen Distanz zwischen den Proben für alle Parameter

a) Wiesenfläche
b) Ackerfläche





Kationenaustauschkapazitö

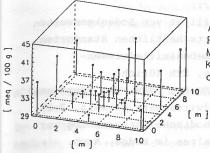
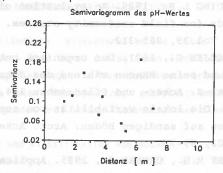


Abb.5 Räumliche Verteilung der Messwerte für die Kationenaustauschkapazität der Wiesenfläche

Abb.6 Semivariogramm des pH-Wertes der Wiesenfläche als typisches Beispiel



#### 6. Zusammenfassung

In zwei landwirtschaftlichen Flächen (Acker und Naturwiese) wurde der Einfluss der räumlichen Variabilität auf die Signifikanz von chemischen Bodenanalysendaten untersucht. Ausgehend von den Analysenwerten und von Literaturangaben konnte gezeigt werden, dass für die meisten chemischen Bodenkennwerte Stichprobengrössen von 20 bis 30 Proben pro Are zur Erzielung eines repräsentativen Mittelwertes ausreichend sind.

#### 7. Literatur

- CULLING W.E.H., 1986. Highly erratic spatial variability of soil-pH on Iping Common Est Sussex. Catena, Vol.13:1.
- DUTTER R., 1985. Geostatistik, Eine Einführung mit Anwendungen. B.G. Teubner, Stuttgart.
- FEDERER P., 1988. Räumliche Variabilität von Bodenkennwerten im Wurzelbereich von 2 landwirtschaftlichen Standorten. Diplomarbeit am Institut für Lebensmittelwissenschaften, Labor für Bodenkunde, ETH Zürich.
- FEDERER P., SCHMITT H.W. und STICHER H., 1989. Wie repräsentativ sind Bodenanalysen. Landwirtschaft Schweiz, 2:03
- KOERSCHENS M., SPITZL M., 1978. Methodische Untersuchung zur Bestimmung des  $C_{t}$  und  $N_{t}$ -Gehaltes im Boden. Arch. Acker- u.Bodenkd. 22:11, 705-711.
- MANLY, BRYAN F.J., 1986. Multivariante statistical methods:
  A primer. Chapman and Hall, London-New York.
- PERRIER E.R., WILDING L.P., 1986. An evaluation of computational methods for field uniformity studies. Advances in agronomy, Vol.39, 265-312.
- SAUERLANDT W., TIETJEN C., 1971. Der organisch gebundene Kohlenstoff und seine Phasen während des Jahresablaufes im Ackerboden. Z. Acker- und Pflanzenbau 134, 313-322.
- SEEBOLDT M., 1985. Die lokale Variabilität von ausgewählten Bodenmerkmalen auf sandigen Böden. Arch. Acker- u. Bodenkd. 29:02, 69-75.
- TRANGMAR B.B., YOST R.S., UEHARA G., 1985. Application of geostatistics to spatial studies of soil properties. Advances in agronomy, Vol. 38, 45-94.
- WOPEREIS M.C., GASCUEL-ODOUX C., BOURRIE G. and SOIGNET G.,
  1988. Spatial Variability of heavy metals in soil on a
  one-hectare scale. Soil science, Vol.146:2, 113-118

moternwert of the Selection of the Selec

#### ZUR ANALYTIK IN DER BODENGENETIK UND -TAXONOMIE

Winfried E.H. Blum
Institut für Bodenforschung und Baugeologie
der Universität für Bodenkultur Wien
Gregor-Mendel-Str. 33, A-1180 Wien, Österreich

#### CELOS CIR H.S. SOLL TAXONOMY ... VETO BURES STAFF, 1975.

#### METHODES ANALYTIQUES POUR LA GENESE ET LA CLASSIFICATION DES SOLS

Sur la base d'une déscription du développement des sols en Europe centrale, la valeur diagnostique de charactéristiques physiques, chimiques, minéralogiques et biologiques pour une évaluation de la genèse et l'ordre systematique des sols est discutée.

#### 1. EINLEITUNG UND ABGRENZUNG DER FRAGESTELLUNG

Infolge der ständigen Wissenserweiterung über Böden allgemein, insbesondere jedoch über deren ökologischen Funktionen, haben sich die analytischen Fragestellungen in der Bodenkunde erheblich erweitert. - Daher erscheint eine Neuabgrenzung analytisch-methodischer Ansätze zwischen den folgenden drei großen Themenbereichen sinnvoll:

- Entstehung und Klassifikation von Böden;
- Bodenfruchtbarkeit, d.h. der Boden als Standort für die Biomassenproduktion;
- Böden als Filter-, Puffer- und Transformationssysteme für den Schutz des Grundwassers und der Nahrungskette sowie für die Generhaltung, vergleiche BLUM, 1988.

Im folgenden soll zunächst versucht werden, die methodischen Ansätze für die Klärung der Entstehung und Klassifikation von Böden neu zu überdenken und, soweit möglich, deutlicher von anderen Fragestellungen abzugrenzen.

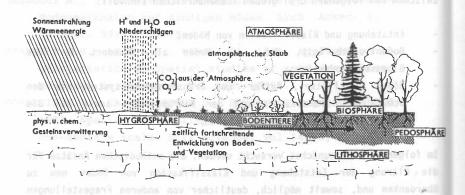
Die Bodengenetik stellt die Frage nach der Entstehung von Böden und versucht daher insbesondere solche Eigenschaften zu analysieren, die

Informationen über die Entstehung von Böden vermitteln. - Die Taxonomie beschäftigt sich mit der Einordnung von Böden in systematische Kategorien (=Taxa, Einzahl Taxon), wobei unterstellt wird, daß derart geordnete Einzelglieder unmittelbar miteinander verwandt sind. - Daß eine Ordnung von Böden nicht unbedingt genetischen Gesichtspunkten folgen muß, sondern auch ausschließlich auf physikalischen, chemischen, mineralogischen und anderen "morphologischen" Merkmalen beruhen kann, zeigt die U.S.SOIL TAXONOMY, vergl. SOIL SURVEY STAFF, 1975.

Da die europäischen Klassifikationssysteme in ihrem Ansatz jedoch genetisch ausgerichtet sind, wird im folgenden versucht, die genetisch definierten Taxa morphologisch zu analysieren und genauer zu definieren, vergleiche dazu auch ARBEITSKREIS FÜR BODENSYSTEMATIK DER DEUTSCHEN BODENKUNDLICHEN GESELLSCHAFT, 1985. Die folgenden Ausführungen beziehen sich zunächst nur auf mitteleuropäische Verhältnisse und sind als erste Überlegungen aufzufassen.

#### 2. BODENGENESE, BODENSYSTEMATIK UND DIAGNOSTISCHE BODENEIGENSCHAFTEN

Die nacheiszeitliche Entwicklung von Böden in Mitteleuropa wird schematisch aus Abbildung 1 ersichtlich.



<u>Abb.1</u>: Bodenbildung als langandauernder, kontinuierlicher und teilweise irreversibler Umwandlungsprozeß (GANSSEN, 1965)

die Frage nach der Entstehung von Böden

Hieraus kann abgeleitet werden, daß sich Bodeneigenschaften in sehr langen Zeiträumen (in 12.000-14.000 Jahren) gleichsinnig, d.h. in einer bestimmten Richtung entwickelt haben und diese Entwicklung bei vielen Eigenschaften irreversibel verlaufen ist, wie zum Beispiel die Zerkleinerung der Gesteine durch physikalische, chemische bzw. biochemische Verwitterung, die Mineralentstehung, Mineralumwandlungen u.a.. Es gibt jedoch auch Böden, für die derartige Definitionen nicht voll zutreffen, wie zum Beispiel grund- und stauwasserbeeinflußte Böden, da in diesen reversible Prozesse ablaufen. Ähnliches gilt für Böden, deren Entwicklung durch massive anthropogene Einflüsse verändert wurde.

Versucht man zunächst die Entstehung von Böden zu untersuchen, so ist einsichtbar, daß vor allem solche Eigenschaften herangezogen werden müssen, die als Endprodukte langandauernder, gleichsinniger und irreversibler Bodenbildungsprozesse angesehen werden können. Dabei versteht sich von selbst, daß bei solchen Untersuchungen keine Prozesse aufgeklärt, sondern mittels einmaliger Erhebungen nur qualitative und quantitative Bodeneigenschaften, d.h. die jeweiligen Ergebnisse der Prozesse erfaßt werden.

Hierbei darf auch nicht übersehen werden, daß in Mitteleuropa alle Böden durch anthropogene Einflüsse direkt (z.B. durch Rodung für landwirtschaftliche Nutzung, Ackerbau Umwandlung von Urwald in Nutzwald u.a.) oder indirekt (z.B. durch Luftimmissionen, vor allem bei Waldböden) mehr oder weniger stark verändert wurden, sodaß bestimmte, vor allem kurzfristig veränderbare, wie z.B. biologische Eigenschaften über die Ergebnisse langfristiger Bodenentwicklungen wenig aussagen können. Viele Böden bzw. Bodenassoziationen sind heute auch nicht mehr durch naturnahe Vegetationsformen bedeckt, sodaß ihre Entwicklung bzw. ihre Eigenschaften nur unter stark gestörten Bedingungen z.B. unter landwirtschaftlicher Nutzung untersucht werden können.

#### 3. BEWERTUNG DIAGNOSTISCHER EIGENSCHAFTEN

In Tabelle 1 wurde versucht, einzelne diagnostische Eigenschaften von Mineralböden, im Sinne des oben genannten Ansatzes, auf ihre Aussagefähigkeit für genetische- u. taxonomische Fragestellungen zu bewerten.

Tab.1: DIAGNOSTISCHE EIGENSCHAFTEN VON MINERALBÖDEN FÜR DIE GENETISCHE INTERPRETATION UND TAXONOMIE

BOD	ENE	IG	EN:	SCH	<b>IAF</b> 1	EN

AUSSAGEN ÜBER ART UND INTEN-SITÄT DER BODENENTWICKLUNG

<u>vertikal</u>	im	Boden:	<u>horizontal</u>	ZW.	Böden:
-----------------	----	--------	-------------------	-----	--------

#### Gestein:

		gleich:	untersch.
physikalische:			
Boden-/Horizontmächtigkeit	+	PRINCE CHARGE	rw3 11 / 697 90 3
Textur	+	+	0
Struktur (einschl.Mikro-			
morphologie)	Falley	115= 404 - 455	TEGENCIA CONTROL
Farbe	* A MARINE	remilitär Endom Ser Bosenorrali	Afreverito
chemische:			
pH-Wert	is etc	sandern witte	0
Carbonat-/Salzgehalt	+	ussumbanders, a	vT2L377neup
C <sub>t</sub> org.	+	nebrew I	Zesse errab
KAK, S-, T-Wert (Feinbod./ <u>Ton</u> )	+	40.000	
Gesamtgehalt einzelner			
Elemente	110550 + 19, Ack	hropogene Ein aftische Nutzun	lands risch
mineralogische:			
pedogene Oxide (Fe, Al, Mn)	+	men toder went	Mat dboden)
Gesamtminerale (einschl.			
Schwerminerale)	+	HE PROPERTY	+
Tonminerale	English H	with Japan, adam	Konnen. Vsa durch mater
biol./biochemische:	EDIETS.	u still insufaction	0

<sup>=</sup> uneingeschränkte Aussage

Es handelt sich hierbei um einen Ansatz, der zunächst sehr allgemein gehalten ist und verschiedene, konkrete Fragestellungen notwendigerweise nicht berücksichtigt, wie z.B. die Auswirkungen des Vorverwitterungsgrades bei gleichen Ausgangsgesteinen, z.B. in Form von Deckschichtenfolgen, u.ä.. Ebenso wurden Böden mit reversiblen Bodenbildungsprozessen wie z.B. stau- und grundwasserbeeinflußte Böden oder stark anthropogen veränderte Böden nicht speziell berücksichtigt.

Bei der Bewertung einzelner Bodeneigenschaften wurden drei unterschiedliche Fragestellungen unterschieden:

- vertikale Verteilung von Eigenschaften innerhalb eines Bodens von oben nach unten oder unten nach oben;
- horizontaler Vergleich von Eigenschaften unterschiedlicher Böden bzw. Bodenhorizonten, die sich
  - . aus gleichem Ausgangsgestein, oder
  - . aus unterschiedlichen Gesteinen

#### entwickelt haben.

In Tabelle 1 wurden Eigenschaften, die eine uneingeschränkte Aussage für die genetische Interpretation und Taxonomie besitzen mit einem +, Aussagen die nur unter bestimmten Bedingungen gelten, z.B. für Böden unter naturnahen Vegetationsformen, wie z.B. Wald, oder für Böden mit gleicher Bodenbearbeitung etc., mit einem - gekennzeichnet. Dort wo keine Aussagen erwartet werden, ist ein O angegeben.

Vergleicht man die physikalischen Bodeneigenschaften im Hinblick auf die unterschiedlichen Fragestellungen, so wird deutlich, daß vor allem die Horizontmächtigkeit, die Textur und auch die Farbe von erheblicher Aussagefähigkeit sind.

Bei den chemischen Bodeneigenschaften ermöglichen Carbonat- und Salzgehalt sowie Gesamtgehalte einzelner Elemente für bestimmte Fragestellungen uneingeschränkte Aussagen.

Von außerordentlich großer Bedeutung sind jedoch die mineralogischen Bodeneigenschaften, wobei vor allem der Gehalt an pedogenen Oxiden des

Aussage nur unter besonderen Bedingungen, z.B. bei Böden unter Wald oder natürlichen Vegetationsdecken, Böden mit gleicher Bodenbearbeitung etc.

<sup>0 =</sup> keine Aussage

Eisens, Aluminiums u. Mangans und der Gesamtmineral- (einschl. Schwermineral-) und Tonmineralgehalt von Böden von hoher Aussagefähigkeit sind.

Biologische bzw. biochemische Bodeneigenschaften wie z.B. Humusform, Humusgehalt, biologische Aktivitätsparameter u.ä. besitzen nur unter besonderen Bedingungen eine Aussagefähigkeit und sind daher für Fragen der genetischen Interpretation und Taxonomie nur sehr bedingt aussagefähig.

#### 4. LITERATUR

- ARBEITSKREIS FÜR BODENSYSTEMATIK DER DEUTSCHEN BODENKUNDLICHEN GESELLSCHAFT, 1985: Systematik der Böden der Bundesrepublik Deutschland (Kurzfassung). - Mitteilungen Deutsche Bodenkundl. Ges. 44, 1-90.
- BLUM, W.E.H. 1988: Problèmes de conservation du sol. Collection sauvegarde de la nature No.39, Conseil de l'Europe Strasbourg.
- GANSSEN, R.: 1965: Grundsätze der Bodenbildung.- Bibliograph. Institut Mannheim.
- SOIL SURVEY STAFF, SOIL CONSERVATION SERVICE, U.S. DEPARTMENT OF AGRICULTURE, 1975: Soil Taxonomy. Agriculture Handbook No. 436, Washington.

EINE EINFACHE, GENAUE METHODE ZUR ENTNAHME UND AUFBEREITUNG VON BODENPROBEN.

## Dieta sonifernoria J.J. Oertli ed ania cash deminaters

Institut für Pflanzenwissenschaften, ETH, 8092 Zürich

#### 1. EINLEITUNG

Der Wunsch des Landwirts, seinen Betrieb optimal zu bewirtschaften, die Aufgabe, eine jedes Jahr um 100 Millionen wachsende Weltbevölkerung gesund und ausreichend zu ernähren, die Pflicht, dies auf eine Art durchführen zu können, dass nachteilige Belästigungen und Schädigungen der Umwelt auf einem Minimum gehalten werden, verlangen zuverlässige Methoden um den Standort, unser Produktionssystem, zu erfassen und die Eingriffe richtig durchführen zu können.

Dazu müssen wir imstande sein, eine genaue, aussagekräftige Diagnose durchzuführen und anschliessend die richtige Therapie anzuwenden. Dies gilt insbesondere auch für die Nährstoffversorgung der Pflanzen, wo versucht wird, durch Boden- und Pflanzenanalysen den Standort zu beschreiben. Dies ist keine einfache Angelegenheit: Schon seit sehr langer Zeit weiss man, dass Gesamtanalysen des Bodens nur sehr wenig oder überhaupt nichts aussagen über die potentielle Stoffaufnahme durch die Pflanzen. Der Boden kann einen bestimmten Nährstoff in einer Mengel enthalten, die den Pflanzen für Zehntausende von Jahren genügen sollte und trotzdem leiden die Pflanzen unter Mangel und umgekehrt können unter den richtigen Bedingungen schon kleine Mengen zu Vergiftungen führen. Es gibt also Formen des Nährstoffes, die besser verfügbar sind als andere. Von einer guten Bodendiagnose wird erwartet. dass sie Auskunft über diese Verfügbarkeit und die Menge, die verfügbar ist, liefert. Hier erst beginnen die eigentlichen Schwierigkeiten. Die Verfügbarkeit ist nämlich nicht nur eine Bodeneigenschaft, sondern sie wird durch die Pflanze mitbestimmt. Ein bestimmter Nährstoff kann für die eine Pflanzenart leicht, für die andere aber nur schwer verfügbar sein. Weitere Komplikationen ergeben sich daraus, dass die meisten Mineralnährstoffe im Boden ionisiert sind und deshalb die ganze Ionengarnitur für die Verfügbarkeit eines einzelnen Nährstoffes mitbestimmend ist, und zwar auf eine Art, die wiederum von der Pflanze, deren Alter, Gesundheitszustand usw. abhängt. Es ist nicht das Ziel dieser Arbeit, im Detail auf diese Punkte einzugehen, obgleich sie fundamental wichtig sind für die heutige Thematik. Ich möchte lediglich anführen, dass ich gute Gründe für die Erklärung habe, dass es kaum je möglich sein wird, auf Grund von Bodenanalysen eine allgemein gültige Aussage über die Verfügbarkeit der Nährstoffe zu machen. Wir müssen die Tatsache akzeptieren, dass Bodenanalysen empirisch sein werden, d.h. sie sind für den Bewirtschafter oder den Naturschützer gerade so gut wie die Eichkurve, welche die Pflanzenreaktion in Abhängigkeit des Analysenwertes darstellt. Es ist also falsch, anzunehmen, dass eine bestimmte Extraktionsmethode brauchbar ist, ohne dass sie zuerst gegenüber dem Pflanzenwachstum und -verhalten geeicht wird.

Man glaubt heute, in der N-min Methode einen Weg gefunden zu haben, um wenigstens für Stickstoff dieses Problem lösen zu können. Dies ist leider nicht der Fall. Mit der Aufnahme von Stickstoff durch Pflanzen nimmt dessen Konzentration im Boden und damit die Verfügbarkeit ab. Wahrscheinlich ist dieser Fehler eher unbedeutend im Vergleich zur Vernachlässigung des mobilisierbaren Stickstoffs. Gerade in unseren Illit-reichen Böden können wesentliche Mengen an Ammonium fixiert sein, die, weil sie nicht austauschbar sind, nicht durch die N-min Analyse erfasst werden, aber trotzdem "langsam verfügbar" sind. Der Fehler durch Vernachlässigung dieser Stickstoffform ist variabel, kann aber bedeutend sein. Im Laufe einer Vegetationsperiode werden in der Regel auch bedeutende Stickstoffmengen von einer anderen Quelle, nämlich der organischen Substanz mineralisiert. Auch diese Fraktion wird von der N-min Methode nicht erfasst.

Man hat versucht, die mineralisierbare Fraktion im Boden zu schätzen. Inkubationsmethoden sind zeitaufwendig und in ihrer Aussagekraft beschränkt. Sie werden bei bestimmten Temperaturen durchgeführt, die kaum je den zum vornherein unbekannten Wetterbedingungen entsprechen. Ich habe wesentliche Zweifel, dass auch die verschiedenen chemischen Extraktionsmethoden, die zu diesem Zweck vorgeschlagen wurden, zu brauchbaren Ergebnissen führen werden. Bis heute fehlen dazu weitgehend geeignete Eichkurven, und selbstverständlich spielt auch hier das Klima mit. In neuerer Zeit ist auch die Elektro-Ultra-Filtrationsmethode zur Bestimmung des mobilisierbaren Stickstoffs eingesetzt worden. Forscher, die sich mit dieser Methode befasst haben, sind von ihrer Brauchbarkeit überzeugt. Weitere Untersuchungen sind aber dringend notwendig - zudem ist die Methode nicht billig. ir die andere aber nur schwer verfügbar

Ein anderer Weg, um den mobilisierbaren - oder mobilisierten Stickstoff zu erfassen, ist eine Serie von Bodenanalysen im Verlaufe der Vegetationszeit verbunden mit mässigen Eingriffen, in diesem Fall mässiger Düngung. Falls dies möglich wäre, könnten die Risiken für Fehlerträge und Umweltbelastung auf ein Minimum herabgesetzt werden. Ein solches Vorgehen müsste selbstverständlich auch ökonomisch tragbar sein.

An dieser Stelle möchte ich auf eine Methode der Bodenprobenentnahme und Aufarbeitung hinweisen, die diese Bedingungen erfüllt. Sie war ursprünglich als Methode für den Praktiker gedacht; sie bietet aber auch für Laboranalysen bedeutende Vorteile.

#### 2, DIE METHODE

- 1. Schritt: Mit einer geeigneten Vorrrichtung werden Bodenproben von bekanntem Volumen genommen und in einem Kessel deponiert. Die Zahl der Proben hat sich nach den üblichen Empfehlungen zu richten, um eine repräsentative Mischprobe zu erhalten. Wichtig ist, dass das Gesamtvolumen der Bodenproben bekannt ist.
- 2. Schritt: Wasser, das den bestimmten Nährstoff nicht enthält, wird den Bodenproben beigegeben. Die Wassermenge ist von der Methode her gesehen gleichgültig. Mit der Wassermenge lässt sich die Nährstoffkonzentration in einen für die Analysen günstigen Bereich bringen. Eine Wassermenge, deren Volumen ungefähr dem der Bodenproben entspricht, ist empfehlenswert.
- 3. Schritt: Das Boden-Wassergemisch wird gut durchgerührt, bis eine homogene Suspension entsteht. Anschliessend wird der Nährstoffgehalt in der flüssigen Phase der Suspension bestimmt. Je nach Methode muss dazu die Suspension filtriert werden.
- 4. Schritt: Dem Bodenwassergemisch wird nochmals nährstofffreies Wasser zugesetzt. Es genügt hier, ein kleines Aliquot zu verwenden, um Wasser zu sparen. Bedingung ist aber, dass das Volumen des zugegebenen Wassers genau dem Bodenvolumen entspricht, das im Aliquot enthalten ist. Die Suspension wird wieder gut durchmischt und der Nährstoffgehalt in der Suspension nochmals bestimmt.
- 5. Schritt: Berechnung. Bezeichnet man das Ergebnis der ersten Bestimmung mit c<sub>1</sub> (Schritt 3) und das der zweiten Bestimmung mit c<sub>2</sub> (Schritt 4), dann ist die Konzentration c des Nährstoffs in der Einheit Bodenvolumen:

$$c = \frac{c_1}{c_1} - \frac{c_2}{c_2}$$

Um den Nährstoffgehalt in einer Hektare zu erhalten, muss die erhaltene Konzentration noch mit dem Bodenvolumen in einer Hektare multipliziert werden.

#### 3. BEWERTLING

(a) Die Methode ist von Theorie her absolut genau, d.h. es müssen keine Schätzungen vorgenommen werden. Ein besonderer

Vorteil ist, dass der Wassergehalt im Boden keine Rolle spielt.

Beim üblichen Vorgehen wird der Nährstoffgehalt zuerst auf das Trockengewicht bezogen und anschliessend mit Hilfe der scheinbaren Dichte auf das Volumen umgerechnet. Das Trockengewicht wird in der Regel bestimmt, die scheinbare Dichte aber nur geschätzt. Eine Messung der scheinbaren Dichte ist sehr aufwendig und benötigt zudem ebenfalls die Entnahme von Bodenproben nach Volumen. All diese Operationen, die Zeit und Ausrüstung benötigen oder bei Schätzungen recht ungenau sein können, entfallen bei dieser Methode. Die Methode ist also entweder genauer, oder wenn auf die konventionelle Art die gleiche Genauigkeit erreicht werden soll, dann ist die Methode wesentlich rationeller im Arbeitsaufwand.

- (b) Die Methode ist auch deshalb genauer, weil in der Suspension keine Durchmischungsfehler mehr vorhanden sind im Gegensatz zur Standardprozedur, wo versucht wird, die verschiedenen Einstichproben als Böden zu mischen. Es ist nicht sicher, ob hier immer die gewünschte Durchmischung erzielt werden kann, vor allem wenn es sich um Frischproben handelt.
- (c) Eine wesentliche Ersparnis an Einrichtungen und an Arbeitsaufwand wird erzielt, weil eine Reihe von üblichen Schritten in der Bodenaufbereitung wegfallen, nämlich:
- das Sieben, das unter Umständen recht zeitaufwendig sein kann.
- das Durchmischen der einzelnen Einstichproben zu einer homogenen Masse, sodass die zur Analyse ausgewogene Probe auch wirklich repräsentativ ist,
  - die Trockengewichtbestimmung,
- das Auswägen einer Bodenprobe.
- (d) Vorausgesetzt es stehen geeignete Analysenmethoden zur Verfügung, so kann sogar der Landwirt gewisse Nährstoffbestimmungen selber im Felde durchführen. In den vergangenen Jahren sind eine Reihe von Schnelltests auf dem Markt erschienen. So kann beispielsweise der Nitratgehalt von der Farbreaktion eines speziell präparierten Papiers, das für kurze Zeit in die Lösung eingetaucht wird, abgeschätzt werden. Solche Methoden sind billig und sind in bezug auf Sicherheit vollkommen ungefährlich. Das Resultat ist sofort bekannt und falls Zweifel am Ergebnis bestehen, kann der Test leicht wiederholt werden. Durch eine Analyse im Felde wird auch der Transport zum Labor gespart, ein Transport, der die N-min Methode doch wesentlich verteuert. Es ist zu hoffen, dass diese Schnelltests in den kommenden Jahren verbessert werden, der Bedarf dafür ist vorhanden.

In der Einleitung wurden die Schwierigkeiten diskutiert, den mobilisierbaren Stickstoff zu erfassen. Es handelt sich um eine Fraktion, die gar nicht zum vornherein bestimmt werden kann. Ihr Ausmass wie auch ihre Wirksamkeit hängen stark vom laufenden Wetter ab. Diese ganze Problematik fällt praktisch weg, wenn es möglich ist, über eine billige, schnelle,

zuverlässige Methode die Nährstoffversorgung über die ganze Wachstumsperiode zu überwachen. Eine Frühjahrsdüngung könnte dann sehr zurückhaltend gegeben werden und die Notwendigkeit und das Ausmass eventueller Nachdüngungen wäre durch solche Bodentests einfach bestimmbar. Für den Produzenten würden auf diese Art die Düngerkosten optimiert und das Risiko einer Umweltbelastung würde minimiert. Es ist meine Ueberzeugung, dass wir auf diese Weise viel weiter kommen um die Umwelt zu schützen als mit unzähligen Bestimmungen und Vorschriften, die bald von jedem Landwirt ein Jusstudium verlangen werden, das ihm sagt, wofür und wieviel er bestraft wird, ihm aber doch nicht viel hilft, es besser zu machen.

(e) Die Methode lässt sich auch auf eine Bestimmung der austauschbaren Nährionen anwenden. Durch Verwendung einer 1molaren Calciumchlorid Lösung als Extraktionsmittel würde man z.B. das im Bodenwasser vorhandene und den Grossteil des austauschbaren Kaliums oder Ammoniums erfassen. Vielleicht ware dies kein schlechtes Mass für das verfügbare Kalium, wenn fixiertes Kalium nur eine unbedeutende Rolle spielt. Hingengen bringt die Methode keine Vorteile, schwerlösliche Nährstoffe zu bestimmen wie z.B. Phosphate, die im Bodenwasser nur in sehr geringen Konzentrationen vorhanden sind, aber doch schnell nachgeliefert werden. Aber zur Bestimmung der Verfügbarkeit dieser Nährstoffe gibt es heute ohnehin noch keine perfekte Methode, und wird es wahrscheinlich auch nie geben. Es wäre zu untersuchen, ob allenfalls eine Konzentrationsbestimmung des Phosphors in einer Suspension eine Korrelations zur P Versorgung der Pflanzen hätte.

Wie bei allem, das von Menschen geschaffen wird, finden wir auch hier Nachteile:

- (f) Es müssen zwei anstatt nur eine Analyse durchgeführt werden. Falls mit Schnelltests gearbeitet wird, dürfte dieser Punkt kaum ins Gewicht fallen. Aber selbst bei Laboranalysen wird der Zeit- und Kostenaufwand kleiner sein als der Gewinn, der durch Einsparungen an anderer Stelle erzielt wird (Punkt c).
- (g) Es werden grössere Mengen an Wasser benötigt, in welchem die zu bestimmenden Nährstoffe nicht enthalten sind. Es ist nicht absolut notwendig, dass das Wasser wirklich rein ist, die Berechnungsformel wird aber komplizierter als oben angegeben und der Test weniger empfindlich.
- (h) Der Test ist übermässig empfindlich auf analytische Fehler bei der Bestimmung von c2, dagegen wenig empfindlich auf Messfehler bei c1. Dies geht unmittelbar aus einer Betrachtung der obigen Berechnungsformel hervor. Die zweite Konzentration (Schritt 4) muss also besonders sorgfältig bestimmt werden.

(i) Bei der Verdünnung (Schritt 4) kommt es zu Ionenaustauschreaktionen, sodass die Bestimmung des löslichen Anteils eines austauschbaren Ions mit einem Fehler behaftet wird. Dies ist aber ein Fehler, der bei allen Extraktionen von austauschbaren Ionen auftritt, ausser man nehme die Extraktion beim natürlichen Bodenwassergehalt vor. Allerdings würde auch dies kaum eine Verbesserung bringen, denn der Bodenwassergehalt ist in der Natur keine Konstante.

#### 4. AUSBLICK

Das Ziel dieser Arbeit war, eine Methode zur
Bodenprobenvorbereitung zu beschreiben, die dem
konventionellen Arbeitsgang überlegen ist. Da der
Bewirtschafter letzten Endes an Nährstoffgehalten in einem
Volumen und nicht in einem Gewicht interessiert ist, so
dürfte der vorgeschlagene Weg leichter zum Ziel führen, da
er genauer und einfacher ist.

Voraussetzung ist allerdings, das Bodenproben von bekanntem Volumen entnommen werden können. Diese Aufgabe erweist sich als schwieriger als angenommen. Wir konnten nämlich feststellen, dass Bodenproben komprimiert werden, wenn ein zugeschliffenes Rohr in den Boden eingetrieben wird. Wahrscheinlich liegt die Schuld bei der Reibung an der Rohrwand. Auf alle Fälle sind wir nicht mehr ganz überzeugt, dass sogenannte ungestörte Bodenproben bei lockeren Böden auch wirklich ungestört sind. Für unsere Zwecke benötigen wir nur Kenntnis über das Volumen, sonst spielt es keine Rolle, wenn die Proben nach der Entnahme zerfallen.

Für eine Verwendung der Methode im Felde durch den Praktiker müssen auch ungefährliche, billige, genaue chemische Tests zur Verfügung stehen. Es gibt Produkte auf dem Markt, die die ersten beiden Bedingungen erfüllen, inbezug auf Genauigkeit lassen sie aber noch zu wünschen übrig, zum Mindesten was unsere Ansprüche betrifft.

#### (5) ZUSAMMENFASSUNG

Eine Methode zur Bodenprobenvorbereitung für genaue Analysen wird präsentiert und Vor- und Nachteile werden besprochen. Bodenproben von bekanntem Volumen werden mit Wasser vermischt und der Nährstoffgehalt bestimmt. Nach einer zweiten Wassergabe, die genau dem ursprünglichen Bodenvolumen entspricht, wird der Nährstoffgehalt nochmals bestimmt. Ueber eine einfache Formel lässt sich dann der für den Praktiker wichtige Nährstoffgehalt in der bewirtschafteten Fläche genau berechnen.

#### 6. SUMMARY

A method for soil preparation for accurate analyses is presented and advantages and disadvantages are discussed.

Soil samples of known volumes are mixed well with water and the nutrient concentration in the liquid phase is determined. After a second addition of water which must correspond to the original volume of the soil, the nutrient content is again determined. A simple mathematical relation then gives the nutrient content for a cropped field.

#### 7. RESUME

Une méthode de préparation d'échantillons de sols pour une analyse précise est présentée, les avantages et les inconvénients y sont aussi discutés. L'échantillon d'un volume connu est mélangé à de l'eau et la teneur en éléments nutritifs est déterminée. Après un deuxième mélange avec une quantité d'eau qui correspond exactement au volume initial du sol, la teneur en éléments est à nouveau déterminée. À l'aide d'une simple formule le praticien peut ainsi calculer exactement la teneur en éléments nutritifs principaux de la surface cultivée.

EINE BODENCHEMISCHE METHODE ZUR DIAGNOSE VON NÄHRSTOFFMANGEL IN FICHTEN-BESTÄNDEN.

P. Trüby, J.C. Liu und E. Aldinger

Institut für Bodenkunde und Waldernährungslehre der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg/Br.

#### 1. Einleitung

Zur Bestimmung der Nährstoffversorgung von Waldbeständen hat sich die Nadel- bzw. Blattanalyse bewährt. Dennoch besteht für Standorte, wo eine standardisierte Probenahme nur schwer möglich ist, ein Interesse an der Bestimmung verfügbarer Nährstoffe im Boden. Entsprechende Verfahren werden für landwirtschaftlich genutzte Böden seit langem eingesetzt. Die meisten dieser Methoden sind jedoch auf die Bestimmung einzelner Nährstoffe ausgerichtet (SCHACHTSCHABEL, 1960; THUN et al., 1955; NEHRING. 1960). Bei einigen Verfahren wird außerdem die Bodenacidität durch Zugabe von Puffersubstanzen so verändert, daß eine Bestimmung des in sauren Böden meist dominierenden Aluminiums ausgeschlossen ist (JACKSON. 1958). Diese Methoden geben keinen Einblick in die im Boden herrschenden Ionengleichgewichte. Deren Betrachtung erscheint aber bei den i.a. schlecht. mit Nährstoffen versorgten, oft sehr sauren Waldböden wichtig. Als aussagekräftig erachtet werden daher vor allem die Mengen an austauschbaren und leichtlöslichen Kationen. Zu deren Bestimmung sind zahlreiche Verfahren bekannt (MEHLICH, 1948; MEIWES et al., 1984; BECKETT, 1965; BACHE, 1974). Diese sind z.T. nur mit großem technischem Aufwand durchführbar und oft ist nicht bekannt nach welchen Kriterien die Extraktionsbedingungen festgelegt wurden.

Basierend auf diesen bekannten Methoden optimierten wir ein einfaches, diskontinuierliches Extraktionsverfahren mit NH4Cl so, daß es mit möglichst geringem technischem Aufwand eine reproduzierbare Erfassung der austauschbaren und löslichen Kationen ermöglicht. Weiterhin sollte durch eine geeignete Standardisierung eine zutreffende Charakterisierung der verfügbaren Nährstoffe im Boden erreicht werden.

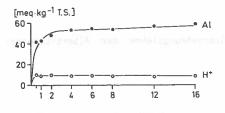
#### 2. Material und Methoden

Die Optimierung der Methode erfolgte an einem breiten Spektrum von Böden Südwestdeutschlands. Detaillierte Boden- und Standortsbeschreibungen finden sich bei LIU (1988). Extrahiert wurden zunächst 2.5 g lufttrockene Feinerde mit 0.5 M  $\rm NH_4Cl-L\ddot{o}sung$ .

K, Mg, Ca, Mn und Fe wurden AA-spektrometrisch, H<sup>+</sup> und Al titrimetrisch bestimmt

#### 3. Ergebnisse Parker-Organium MON Barmon 12 PMS MONTEN BROKEN MICH.

#### 3.1. Optimierung der Extraktion



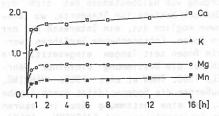
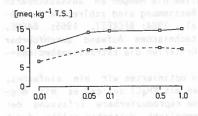


Abb. 1: Extrahierte Kationenmengen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit nach TRÜBY und ALDINGER (1989)



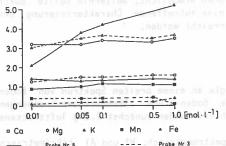


Abb. 2: Extrahierte Kationenmengen in Abhängigkeit von der NH4Cl-Konzentration der Austauschlösung nach TRÜBY und ALDINGER (1989)

Um Einblick zu erhalten in die Kinetik der Austauschreaktion, wurden die Extraktionszeiten zwischen 0.5 und 16 h variiert (Abb. 1). Die Austauschreaktion offensichtlich schon in weniger als 4 h weitgehend quantitativ abgelaufen. Aus arbeitstechnischen Gründen ist es jedoch sinnvoll, die Suspension über Nacht stehenzulassen. Dies ist ohne Einfluß auf die extrahierbaren Kationenmengen.

Die Beziehungen zwischen der extrahierbaren Kationenmenge und der Konzentration der Austauschlösung zeigen Abb. 3 und 4. Die extrahierten Mengen an Ca nehmen mit steigender Konzentration der Austauschlösung z.T. deutlich zu. Der Anstieg nimmt jedoch mit zunehmender Konzentration der Extraktionslösung stark ab. Bei K und Mg ist die extrahierte Menge weitgehend von unabhängig NHAC1-Konzentration. Der Austausch erfolgt bei diesen Elementen je nach Probe schon mit einer 0.05 - 0.1 M NH4C1-Lösung annähernd quantitativ.

Im Unterschied dazu steigt die extrahierte Menge an Fe und Al mit der Konzentration der Austauschlösung stark an

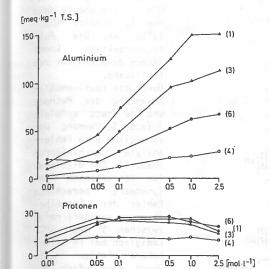


Abb. 3: Extrahierte Mengen an Al und H<sup>+</sup> in Abhängigkeit von der NH4Cl-Konzentration der Austauschlösung nach TRÜBY und ALDINGER (1989)

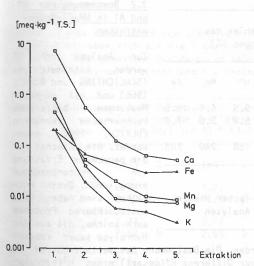


Abb. 4: Extrahierbare Kationenmengen bei diskontinuierlicher Extraktion nach TRÜBY und ALDINGER (1989)

und nimmt der Anstieg erst bei höheren Konzentrationen etwas ab. Der Austausch ist vermutlich selbst bei Verwendung einer gesättigten NH4C1-Lösung nicht vollständig. Die Menge an extrahiertem Fe ist bei den hier untersuchten Proben durchweg gering.

Die extrahierten Mengen an H<sup>+</sup> nehmen zunächst mit der NH<sub>4</sub>Cl-Konzentration zu und erreichen ein Maximum bei 0.05 M Lösung. Bei einer Probe ist der Austausch nahezu unabhängig von der Konzentration der Extraktionslösung.

Um zu klären, welche Anteile der extrahierbaren Gesamtmenge bereits bei einmaliger Extraktion erfaßt werden, wurde 5 mal hintereinander extrahiert. Bei Mg, Ca, K und Mn werden mit dem ersten Extraktionsschritt stets mehr als 90 % extrahiert. Bei zweimaliger Extraktion liegt die Ausbeute meist über 95%.

Im Unterschied dazu ist der Austausch von H+ und Al je nach Probe auch bei 5-maliger Extraktion nicht vollständig. Bei Al nehmen die extrahierten Mengen nach der ersten Extraktion allerdings stark ab. Bei Fe liegen die extrahierten Mengen insgesamt nahe der Meßgrenze der AAS. so daß nicht beurteilt werden kann, ob der Austausch an Fe nach der 2. Extraktion noch eine

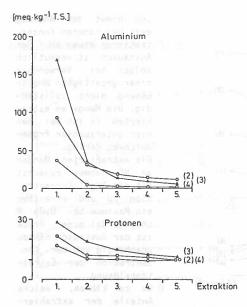


Abb. 5: Extrahierte Mengen an H+ und Al bei diskontinuierlicher Extraktion nach TRÜBY und ALDINGER (1989)

Tabelle 1: Mittlere relative Fehler des gesamten Analysenganges (%)

		Mg	Ca Al	H+	Mn	Fe
△EM △MW	3.0	5.9 3.4	5.5 2.5	9.9 5.7		13.5 7.8
	240		250 159	158	240	205

△EM Fehler der Einzelmessung AMW berechneter Fehler bei 3-facher Wiederh. Anzahl der ausgewerteten Analysen

Rolle spielt. Bei H+ nimmt die Ausbeute nach dem 1. Schritt ebenfalls ab. Die tauschreaktion kommt iedoch danach nicht zum Stillstand.

Durch die routinemäßige Anwendung der Methode und die stets erfolgte 3-fach Bestimmung war es möglich eine Fehleranalyse durchzuführen (Tab. 1), Der mittlere, für den gesamten Analysengang berechnete Fehler der Einzelbestimmung variiert meist zwischen 5 und 10%. Ledialich bei Fe traten höhere Fehler auf. Durch eine 3-fach Bestimmung kann der Fehler - ausgenommen Fe auf Werte ≤ 5.5% gesenkt werden.

#### 3.2 Bestimmung von H+ und Al in NH<sub>4</sub>C1-Bodenextrakten

Zur Analyse von H+ werden titrimetrische (SCHLICHTING und BLUME, 1966) und auf pH-Wert-Messungen basierende rechnerische Verfahren (ULRICH, 1966) angewendet, die zunächst nur die pauschale Erfassung Protonensummen ermöglichen. Darin enthalten sind neben rein austauschbaren Protonen auch solche, die aus der Hydrolyse sauer reagie-

render Kationen freigesetzt werden. Die Bestimmung des austauschbaren H+ erfolgt deshalb indirekt aus der Differenz H+(gesamt) minus H+(hydrolysiert). Unser Ziel war, diese Differenz durch Titration direkt zu messen und wenn möglich H+ und Al simultan zu bestimmen.

Analysenverfahren: Titration mit potentiometrischer Endpunktsindikation. Geräte: Meßmodus:

Titer:

Probe:

Titroprozessor E 636 METROHM Driftkontrollierte Meßwertübernahme 0.04 M NaOH-Lösung 50 ml NH<sub>4</sub>Cl-Extraktionslösung

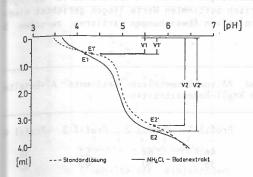


Abb. 6: pH-Titrationskurven eines NHAC1-Bodenextraktes und einer NH4C1-Testlösung mit standardisierter Zugabe an H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und A1Cl<sub>3</sub> nach TRÜBY (1989).

Eine ausführliche Beschreibung der Methode wird in Kürze erscheinen (TRÜBY. 1989). Im folgenden sind daher nur ausgewählte Ergebnisse dargestellt.

Abbildung 6 zeigt zwei typische Titrationskurven eine NH<sub>4</sub>Cl-Testlösung mit standardisierten Anteilen an H+ und Al3+ und für einen realen Bodenextrakt. Die Kurven zeigen stets 2 eindeutige Titrationsendpunkte bei pH-Werten um 4,2 und 5,7. Der Verbauch V2 entspricht dabei der Gesamtsumme an Protonen. V1 den Protonen aus der H2SO4-Zugabe. Die Differenz V2-V1 entspricht den aus der Hydrolyse von Al stammenden Protonen.

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Richtigkeit der Methode. Diese Ergebnisse beziehen sich auf die Titration von Standardlösungen mit H2SO4 und AlCla. Der gemessene Verbrauch an NaOH weicht für die aus der Al-Hydrolyse stammenden Protonen und die Protonengesamtsumme nur wenig vom

Tabelle 2: Gemessener NaOH-Verbrauch (ml) und dessen relativer Fehler (%) für die Titration von Testlösungen mit standardisierten Zugaben an H+ (H2SO4) und Al3+ (AlCl3) nach TRUBY (1989)

		(ml)	7.	(ml)	%	(ml)	78	(m1)	%
H+ (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	V <sub>th</sub>	2.50 2.52	<1	1.25 1.28	2	0.62 0.63	2	0.18 0.17	10
A13+ (A1C1 <sub>3</sub> )	V <sub>th</sub>	2.77 2.62	5	2.77 2.63	5	1.38 1.32	4	1.38 1.36	1
H <sup>+</sup> (gesamt)	V <sub>th</sub>	5.27 5.14	2.5	4.02 3.91	3	2.00 1.95	3	1.57 1.53	3

Vth = theoretischer Verbrauch an 0.04 M NaOH

 $V_{\rm g}^{\rm r}$  = gemessener Verbrauch an 0.04 M NaOH

theoretischen Verbrauch ab. Die Wiederfindungsrate variiert stets zwischen 95 und 99%. Ähnliches gilt auch für die mit der  $H_2SO_4$  zugegebener Protonen. Lediglich im unteren Meßbereich – entsprechend ca. 6  $\mu$ eq/g T.S, an austauschbarem H<sup>+</sup> – steigt der relative Fehler auf Werte um 10% an.

Um die Richtigkeit der Al-Bestimmung auch an realen Bodenextrakten zu überprüfen, wurden Vergleichsmessungen mit der AA-Spektrometrie durchgeführt (Tab. 3). Die titrimetrisch bestimmten Werte liegen gerichtet niedriger als die der AAS. Die relativen Abweichungen variieren zwischen und 30%.

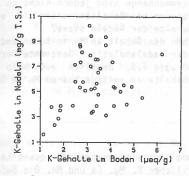
Tabelle 3: Titrimetrisch und AA-spektrometrisch bestimmte Al-Gehalt (μeq/g Boden) in NH<sub>4</sub>Cl-Bodenextrakten

200	530135A1-179UN (3013				
Horizon	nt Analyse	Profil 1	Profil 2	Profil 3	Profil
Aeh	(1) AAS (2) Titration	44 35	64 50	53 40	34 33
	$% \left( {{{\mathcal{Z}}_{i}}} \right)$ % Anteil von (2) an (1)	79	78	75	97
Ahe	(1) AAS (2) Titration	34 29	63 50	73 65	47 32
	$% \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} \right) \left( \frac{1}{$	85	79	89	68
Bvs	(1) AAS (2) Titration	92 80	84 78	87 76	57 51
	% Anteil von (2) an (1)	87	93	87	.89
Bv	(1) AAS (2) Titration	74 67	80 73	62 59	88 74
	% Anteil von (2) an (1)	90	91	95	84

#### 3.3 Ernährungszustand von Fichten und Gehalte an austauschbaren Kationen im Boden

Ein weiterer Teilaspekt war zu prüfen, ob zwischen dem nadelanalytisch bestimmten Ernährungszustand von Fichte und den Gehalten an austausch baren Nährelementen im Boden Beziehungen bestehen und ob sich – anham nadelanalytischer Grenzwerte – entsprechende Grenzbereiche für die austauschbaren Kationen im Boden ableiten lassen. Die folgende Ergebnisdar stellung beschränkt sich auf ausgewählte Beispiele. Eine ausführlich Publikation wird in Kürze erscheinen (LIU und TRÜBY. 1989).

Die K-Gehalte der Nadeln (Abb. 7) korrelieren nur sehr lose mit dem Gehalt an austauschbarem Kalium im Boden. Insbesondere bei höheren Gehalten im Boden streuen die Gehalte der Nadeln stark. Lediglich unter 2  $\mu eq/g$  Boden ist eine lineare Beziehung angedeutet. In diesem Bereich bewegen sich die Gehalte der Nadeln stets unterhalb der Mangelgrenze.



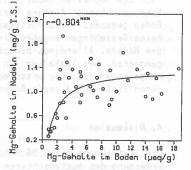
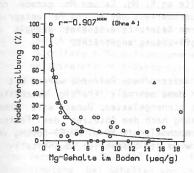


Abb. 7: K-Gehalte der einjährigen Nadeln in Abhängigkeit vom Gehalt an austauschbarem K im Boden (LIU und TRÜBY, 1989)

Abb. 8: Mg-Gehalte der einjährigen Nadeln in Abhängigkeit vom Gehalt an austauschbarem Mg im Boden (LIU und TRÜBY, 1989)

Zwischen den Mg-Gehalten der Nadeln und dem austauschbaren Mg im Boden besteht eine hochsignifikante positive Korrelation (Abb. 8). Während bei geringen Gehalten im Boden eine weitgehend lineare Beziehung unterstellt werden kann, sind die Beziehungen für den gesamten Gehaltsbereich nur durch Annahme eines exponentiellen Zusammenhanges zutreffend zu beschreiben. Es ergibt sich dann ein relativ hohes Bestimmtheitsmaß von 0.64.



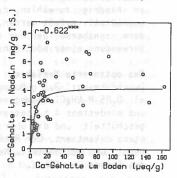


Abb. 9: Vergilbungsgrad 4-jähriger Nadeln in Abhängigkeit vom Gehalt an austauschbarem Mg im Boden (LIU und TRÜBY, 1989)

Abb. 10: Ca-Gehalte der einjährigen Nadeln in Abhängigkeit vom Gehalt an austauschbarem Ca im Boden (LIU und TRÜBY, 1989)

Ebenfalls enge Zusammenhänge bestehen zwischen dem Vergilbungsgrad der 4-jährigen Nadeln und dem Gehalt an austauschbarem Mg im Boden (Abb. 9).

Unterhalb von 2  $\mu$ eq/g Boden steigt der Vergilbungsgrad exponentiell an. Die Beziehungen zwischen den Ca-Gehalten in Boden und Nadeln sind ähnlich dem Magnesium (Abb. 10). Die Zusammenhänge sind jedoch nicht so eng. Eine annähernd lineare Beziehung ist nur bei Gehalten unter 10  $\mu$ eq/g Boden gegeben. Darüber streuen die Gehalte der Nadeln stark.

Keine Beziehungen ergaben sich zwischen dem Gehalt an Mn im Boden und in den Nadeln. Allerdings bewegte sich der nadelanalytisch bestimmte Versorgungsgrad bei Gehalten von 250-3700  $\mu$ g/g T.S. deutlich außerhalb des Mangelbereiches. Die entsprechenden Gehalte an austauschbarem Mn im Boden waren stets > 0.3  $\mu$ eq/g Boden.

#### 4. Diskussion

Die Extraktion mit 0.05~M NH4Cl ermöglicht eine weitgehend quantitative Erfassung des austauschbaren bzw. löslichen K, Mg, Ca und Mn. Die Befunde belegen klar, daß es sich dabei um einen scharf abgrenzbaren Vorrat handelt.

Im Unterschied dazu hängt der Anteil an extrahierbarem H+, Al und Fe stark ab von der Extraktionsweise. Eine ausreichende Reproduzierbarkeit kann deshalb nur durch eine präzise Standardisierung erzielt werden. Bei Al und Fe ist in keinem Fall eine quantitative Ausbeute erreicht worden. Die mit der Konzentration der Austauschlösung ansteigende Ausbeute an Fe und Al macht klar, daß diese Elemente in Bindungsformen mit fließend ineinander übergehender Stabilität bestimmt werden. Die Standardisierung der NH4Cl-Konzentration muß sich daher im Hinblick auf die Pflanzenverfügbarkeit nicht unbedingt an der maximalen Ausbeute orientieren. Es wird deshalb vorgeschlagen, die Konzentration der Austauschlösung so niedrig zu wählen, daß die Gehalte an K, Mg, Ca und Mn gerade noch quantitativ erfaßt werden. Die Austauschbarkeit des Al und Fe entspricht dann annähernd der der austauschbaren Basen. Es erscheint deshalb die Verwendung einer höchstens 0.05 M NH4Cl-Lösung angebracht.

#### Das optimierte Verfahren:

Durchführung: 2.5 g homogenisierte, lufttrockene Feinerde werden mit 50 ml 0.05 M NH4Cl-Lösung versetzt, von Hand mehrmals kräftig geschüttelt und mindestens 4 h, besser über Nacht stehengelassen. Danach wird erneut geschüttelt und die überstehende Lösung nach dem Absetzen der Festsubstanz dekantiert. Der Rückstand wird nochmals mit 50 ml NH4Cl-Lösung versetzt und geschüttelt. Nach ca. 4 h wird die Suspension quantitativ in das Filter überführt.

H<sup>+</sup> und Al können in NH<sub>4</sub>Cl-Bodenextrakten simultan titriert werden. Die Richtigkeit und Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse ist gut. Bei einem tolerierbaren Fehler von 5% liegt die Meßgrenze für H<sup>+</sup> bei ca. 5  $\mu$ eq/g T.S.. Al kann im Bereich um 15  $\mu$ eq/g T.S. noch mit einem Fehler 5% bestimmt werden.

Die Abweichungen zwischen titrimetrisch bestimmtem und AA-spektrometrisch gemessenem Al sind durch Al-Species bedingt, die z.T. nicht oder nur in geringem Umfang hydrolysieren. Dies sind vor allem organische und Al-Hydroxokomplexe. Die Differenz entspricht demnach dem minimalen Anteil an komplexiertem Al.

Durch die signifikanten Beziehungen zwischen den Gehalten an austauschbarem K, Mg, Ca und Al im Boden und den Gehalten der Nadeln ist es möglich, eine Beurteilung des K-, Mg- und Ca-Angebotes im Boden abzugeben und Bereiche für eine kritische Versorgung festzulegen. In Tabelle 4 sind die aus der Literatur bekannten Grenzbereiche mangelhafter Versorgung der Nadeln und die abgeleiteten kritischen Gehalte an austauschbarem K, Mg, Ca und Mn im Boden dargestellt.

Tabelle 4: Grenzwerte für K-, Mg-, Ca- und Mn-Mangel in Fichtennadeln und im Boden

Element	Gehalte der Nadeln (mg/g T.S.)	Austauschbare Kationen im Boden (µeq/g Boden)
K	3.5 (ZÖTTL, 1964)	2.0
Mg	0.7 (INGESTAD, 1959; ZÖTTL, 1964)	2.0
Ca	0.2 (INGESTAD, 1959)	1.0
Mn	0.08 (KREUTZER, 1970)	≪0.3

Für Mg läßt sich der Bereich mangelhafter Versorgung anhand der engen Zusammenhänge zuverlässig bei etwa 2 µeq/q Boden ansetzen. Unterhalb dieses Gehaltes treten regelmäßig Mangelsymptome auf. Schwieriger ist die Beurteilung der Gehalte an austauschbarem K im Boden, da nur sehr lose Beziehungen zu den Gehalten der Nadeln bestehen. Bei Gehalten

 $2~\mu eq/g$  Boden an austauschbarem K bewegte sich die Versorgung der Nadeln jedoch meist im Bereich akuten Mangels. Bei 2 Beständen waren bereits sichtbare K-Mangelsymptome ausgeprägt. Es zeigt sich jedoch auch, daß eine ausreichende K-Versorgung selbst bei deutlich höheren Werten von bis zu  $5~\mu eq/g$  Boden nicht sichergestellt ist. Der Gehalt von  $2~\mu eq/g$  Boden ist daher als Minimalwert für eine ausreichende K-Versorgung zu sehen.

Ca-Mangel von Fichten in Waldbeständen ist bisher nicht bekannt. Es gibt daher auch für die Nadelanalyse keine gesicherten Grenzbereiche kritischer Versorgung. INGESTAD (1959) fand jedoch im Kulturversuch mit Fichte Mangelsymptome bei Gehalten von ca. 0.2 mg/g T.S.. Ausgehend von einem Grenzwert von 0.2 mg/g T.S. in den Nadeln ergibt sich aus der Regressionsgleichung ein kritischer Gehalt an austauschbarem Ca von ca. 1 µeq/g Boden. Dieser Gehalt wird auf den hier untersuchten Standorten nicht unterschritten.

Das Fehlen signifikanter Beziehungen zwischen den Mn-Gehalten von Nadeln und Boden wird als Folge einer stets ausreichenden Mn-Ausstattung dieser Böden gesehen. In diesem Fall ist die Mn-Aufnahme weitgehend unabhängig vom Gehalt im Boden. Der Bereich mangelhaften Mn-Angebots im Boden ist demnach unter – vermutlich sogar deutlich unter – 0.3  $\mu$ eq/g anzusetzen. In Untersuchungen von LINDNER (1987) trat in allen Fällen akuter Mn-Mangel bei Gehalten von 0.04  $\mu$ eq/g Boden auf.

Für die praktische Anwendung der Bodenanalyse ergibt sich, daß nur für Mg eine sichere Beurteilung des pflanzenverfügbaren Angebotes möglich ist. Die Abgrenzung des akuten Mangelbereiches ist hier so scharf, daß die Bodenanalyse als Entscheidungsgrundlage für die Durchführung von Düngungsmaßnahmen verwendet und alternativ zur Nadelanalyse eingesetzt werden kann.

Für K ermöglichen die Gehalte an austauschbarem K eine grobe Einschätzung des Versorgungsgrades. Bei Gehalten  $< 2~\mu \rm eq/g$  Boden ist höchstwahrscheinlich mit K-Mangel bei Fichte zu rechnen. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß K-Mangel auch noch bei Gehalten von 2-5  $\mu \rm eq/g$  Boden auftritt. In diesem Fall sind ergänzende Nadelanalysen durchzuführen.

#### 5. Zusammenfassung

Zur Bestimmung austauschbarer Kationen in Waldböden wurde eine einfache Extraktionsmethode mit NH4Cl optimiert. Weiterhin wurde ein Titrationsverfahren zur Analyse von H<sup>+</sup> und Al in Bodenextrakten entwickelt. An 44 Fichtenbeständen Südwestdeutschlands wurde geprüft, ob die Gehalte an austauschbarem K, Mg, Ca und Mn zur Charakterisierung des Ernährungszustandes von Fichtenbeständen herangezogen werden können.

An einem breiten Spektrum von Böden wurde der Einfluß ausgewählter Extraktionsparameter (Reaktionszeit, Konzentration der Austauschlösung, Filtermedium etc.) auf die extrahierbaren Kationenmengen getestet und eine Standardisierung der Methode vorgenommen.

Die Austauschreaktion ist in weniger als 4 h quantitativ abgelaufen. Für die erschöpfende Extraktion von K, Mg, Ca und Mn ist eine NH $_4$ Cl-Konzentration von 0.05 Mol/l ausreichend. Die Ausbeute an Al und Fe steigt hingegen mit der Konzentration der Extraktionslösung an.

Das Titrationsverfahren ermöglicht die simultane potentiometrische Analyse von H $^+$  und Aluminium in NH $_4$ Cl $_-$ Bodenextrakten. Als Titer wird 0.04 M NaOH verwendet. Die Methode wurde zunächst an Standardlösungen aus H $_2$ SO4 und Al $^3$ + getestet. Die pH $_4$ Kurve hat stets 2 eindeutig definierte Titrationsendpunkte bei pH $_4$ ,2 und pH $_4$ 5.6. Die Wiederfindungsraten betragen i.a. zwischen 95 und 99%. Die Erprobung an realen Bodenextrakten erbrachte identische pH $_4$ Kurven. Der Fehler der Einzelmessung beträgt meist weniger als 5%.

Zwischen den Gehalten an austauschbarem K. Mg und Ca im Boden und den entsprechenden Gehalten der Nadeln von Fichten bestanden hochsignifikante Beziehungen. Enge Zusammenhänge ergaben sich außerdem zwischen dem austauschbaren Mg im Boden und dem Vergilbungsgrad älterer Nadeln. Es war dadurch möglich anhand der in der Nadelanalyse gebräuchlichen Grenzwerte kritische Gehalte an austauschbaren Nährelementen im Boden abzuleiten. Für Mg liegt der Bereich akuten Mangels bei Gehalten <2  $\mu eq/g$  Boden. Die Bodenanalyse kann hierfür alternativ zur Nadelanalyse eingesetzt werden. Für K ist eine ähnlich scharfe Abgrenzung des Mangelbereiches nicht möglich. Bei Gehalten <2  $\mu eq/g$  Boden ist jedoch ein Auftreten akuten K-Mangels wahrscheinlich. Es kann aber auch bei höheren K-Gehalten (2-5  $\mu eq/g$  Boden) K-Mangel auftreten. Für eine Diagnose von K-Mangel stellt die Bodenanalyse daher lediglich eine Orientierungshilfe dar. Der kritische Gehalt an austauschbarem Ca liegt bei 1  $\mu eq/g$  Boden, für Mn vermutlich deutlich unter 0.3  $\mu eq/g$  Boden.

#### 6. Literatur

- BACHE, B.W. (1974): Soluble Aluminium and Calcium-Aluminium Exchange in Relation to the pH of dilute Calcium Chloride Suspensions of acid Soils. J. of Soil Science 25 3, 320-332.
- BECKETT, P.H.T. (1965): The Cation-Exchange Equilibria of Calcium and Magnesium. Soil Science 100 2, 118-123.
- INGESTAD, T. (1959): Studies on nutrient of forest tree seedlings. II. Mineral nutrition of spruce. Physiol. Plantarum 12, 568-593.
- JACKSON, M.L. (1958): Soil Chemical Analysis. Prentice Hall, 1-498
- KREUTZER, K. (1970): Manganmangel der Fichte (Picea abies Karst.) in Süddeutschland. Forstw. Cbl. 89, 275-299.
- LINDNER, M. (1987): Mn-Verteilungsmuster in Fichte und Douglasie. Diplomarbeit Forstw. Fak. Universität Freiburg i. Br., 1-61.
- LIU, J.C. (1988): Ernährungskundliche Auswertung von diagnostischen Düngungsversuchen in Fichtenbeständen (Picea abies Karst.) Südwestdeutschlands. Freiburger Bodenk. Abh. 21,1-193.
- LIU, J.C. und P. TRÜBY (1989): Bodenanalytische Diagnose von K-und Mg-Mangel in Fichtenbeständen (Picea abies Karst.). Z. Pflanzenernähr. Bodenk. (im Druck)
- MEHLICH, A. (1948): Determiation of cation— and anion—exchange properties of soils. Soil Science 66, 429-445.
- MEIWES, K.J., K. KÖNIG, P.K. KHANA, J. PRENZEL und B. ULRICH (1984): Chemische Untersuchungsverfahren für Mineralboden, Auflagehumus und Wurzeln zur Charakterisierung und Bewertung der Versauerung in Waldböden. Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme-Waldsterben 7, 1-67.

- VEHRING, K. (1960): Agrikulturchemische Untersuchungsmethoden für Düngeund Futtermittel Boden und Milch. Parey 209 S.
- SCHACHTSCHABEL, P. (1960): Das pflanzenverfügbare Magnesium im Boden und seine Bestimmung. Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde 67 (112), 9-23.
- SCHLICHTING, E. und H.P. BLUME (1966): Bodenkundliches Praktikum. Paul Parey Hamburg Berlin, 88-89.
- FHEMLITZ, R. (1963): Erfahrungen zum Nährstoffzustand von Böden und Pflanzen aus Forstpflanzenanzuchtstätten. Allg. Forst. – u. Jagdz. 134. 173–177.
- THUN, R., R. HERRMANN und E. KNICKMANN (1955): Die Untersuchung von Böden. Neumann Verlag Berlin 1-273.
- TRÜBY, P. und E. ALDINGER (1989): Eine Methode zur Bestimmung austauschbarer Kationen in Waldböden. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. (eingereicht).
- TRÜBY, P. (1989): Eine Methode zur simultanen Titration von  $H_4$  und Aluminium in  $NH_4Cl$ -Bodenextrakten. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. (im Druck).
- JLRICH, B. (1966): Kationenaustauschgleichgewichte in Böden. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 113, 141-159.
- ZÖTTL H. (1964): Waldstandort und Düngung. Cbl. f. Forstwesen, Wien, 81, 1-24.

METALLVERTEILUNG ZWISCHEN FESTER UND LOESLICHER PHASE DES BODENS UND IHRE BEDEUTUNG ZUR BEURTEILUNG OEKOLOGISCHER PROBLEME

DR. S.K. GUPTA

Eidg. Forschungsanstalt für Agrikulturchemie und Umwelthygiene 3098 Liebefeld-Bern

#### 1. ZUSAMMENFASSUNG

Eine Voraussage über Mobilität und Bioverfügbarkeit von Metallen im belasteten Boden ist auch mit Hilfe der Metallverteilung in der Bodenlösung und Bodenfestphase möglich.

Die Aenderungen der Kd-Werte in einem bestimmten Boden und bei steigender Cd-Gaben im umweltrelevanten Bereich sind konstant.

Die Cd-Verteilungen in verschiedenen Böden sind von der Boden-KAK und dem Boden-pH abhängig. Mit Hilfe eines einfachen Metalladsorptionsmodells ist es möglich zu zeigen, dass in vielen Böden Cd-Verteilungen hauptsächlich vom Boden-pH abhängig sind.

Das wiederum bestätigt, dass die Bestimmung der Bodenlösung sehr wichtig ist. Es ist möglich, vorallem aus der Bodenlösung für die Pflanzen und Mikroorganismen verfügbaren Anteile im Boden abzuschätzen.

#### 2. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNGEN

Es gibt zwei Arten von Wechselbeziehungen zwischen Boden und Umweltverschmutzung:

- Der Boden kann die URSACHE einer Umweltbelastung sein (durch seine Quellenfunktionen).
- Der Boden kann das OPFER der Umweltverschmutzung sein (durch seine Senkfunktionen).

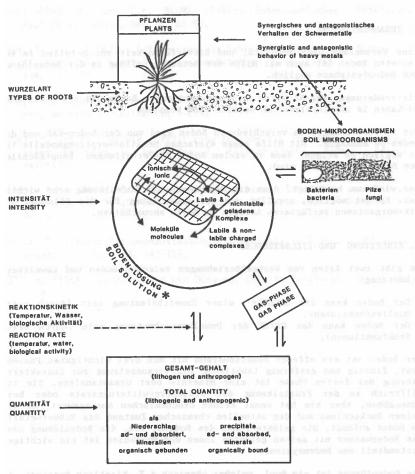
Der Boden ist ein offener Reaktionsraum mit den drei wichtigsten Phasen: fest, flüssig und gasförmig (Abbildung 1). Voraussetzung zur Charakterisierung der festen Phase ist eine Mineral- oder Gesamtanalyse. Sie ist hilfreich in der Präzisierung der Silikatverwitterungsrate oder beim Humusabbau. Aber sie hat sonst keinen ökochemischen Aussagewert, da sie keinen Rückschluss auf den aktuellen chemischen Zustand des Schwermetalls im Boden zulässt. Die gelöste Phase des Bodens, d.h. die Bodenlösung oder das Bodenwasser mit seinen gelösten Ionen und Molekülen ist ein wichtiger Bestandteil des Bodensystems.

Die Bodenlösung ist ein Pool, welcher chemisch z.T. kinetisch begrenzt, im Gleichgewicht mit dem festen Pool (insbesondere labilen und mobilisierbaren Anteilen des Pools) der Bodenmatrix steht.

Die Zusammensetzung der Bodenlösung ist das Endergebnis der Interaktionen zwischen verschiedenen Bodenfestkomponenten (Ton, Humus, Oxide), Boden-pH,

rstoffgehalt des Bodens, und Gesamtmetallkonzentration im Boden. Jede bare Veränderung der Einflussfaktoren wiederspiegelt sich in der Zuensetzung der Bodenlösung. Die Charakterisierung der Bodenlösung ist durch eine zutreffende Analyse der Ionenzusammensetzung möglich.

Kenntnis der Metallverteilungskoeffizienten ist sehr wichtig zur tzung der biologischen Wirkung von Metallen und ihrem Verhalten im n (Symeconides et. al 1977, Gupta 1984, Anderson et al 1988).



Simuliert durch Extraktion aus dem Boden mit einem neutralen Salz (wie NaNO3) im Verhältnis 1:2,5.
Simulated by extracting solls with a neutral selt (eg. NaNO3) using a ratio of 1:2,5.

#### ABBILDUNG 1

Wichtigste Parameter zur Charakterisierung de bioverfügbaren Schwermetalls im Boden Important Parameters to characterize the bioavailability of soil heavy metals

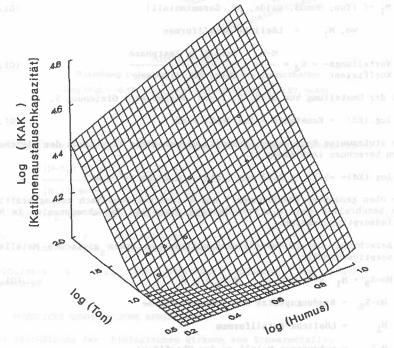
- 3. ZIELE
- a) Berechnung des Cadmiumverteilungskoeffizienten in verschiedenen Böden in Abhängigkeit steigender Cd-Zugaben.
- b) Beziehung zwischen Cd-Verteilung und Bodeneigenschaften.
- c) Berechnung des Cd-Verteilungskoeffizienten eines einfachen Metalladsorptionsmodells.

#### Experiment zur Bestimmung der Cd-Verteilungskoeffizienten

Zur Bestimmung des Cd-Verteilungskoeffizienten wurde ein Adsorptionsversuch in 11 verschiedenen Böden durchgeführt. In dieser Untersuchung wurden Cd-Konzentrationen  $(\text{M-S}_B)$  im tieferen Bereich von 0.7 bis 2 mg Cd/kg Boden eingesetzt. Die Böden wurden während 2 Stunden geschüttelt, und die Cd-Bestimmungen in den Gleichgewichtslösungen durchgeführt. Die Cd-Konzentrationen in den Bodenlösungen  $(\text{M}_1)$  lagen zwischen 0.01 bis 0.8 mg Cd/2,5 l NaNO $_3$  oder kg Boden.

#### 4. RESULTATE

 Beziehung zwischen Kationenaustauschkapazität (KAK) und Bodeneigenschaften (Abbildung 2).



**ABBILDUNG 2** 

Beziehung zwischen KAK und Bodeneigenschaften

[log (KAK) =3.38 +0.48 log (Ton) +0.46 log (Humus)] [r=0.94]

KAK = f (Ton, Humus, Oxide)

Die stufenweise Regression zeigt, dass :

log(KAK) = 3.38 + 0.48 log(T) + 0.45 log(H<sup>+</sup>)

 Berechnung des Cadmiumverteilungskoeffizienten in verschiedenen Böden in Abhängigkeit steigender Cd-Zugaben.

## VERTEILUNGSKOEFFIZIENT : (Kd)

(in den Gleichgewichtlösungen)

3. Beziehung zwischen den Cd-Verteilungskoeffizienten und den Bodeneigenschaften:

wo, M<sub>1</sub> = Lösliche Metallformen

Bei der Umstellung von Gl.1, 2, 3 und ergibt sich Gleichung 5.

Die stufenweise Regression erlaubt, verschiedene Konstanten der Gleichung 5 zu berechnen (Abbildung 3).

$$\log (Kd) = -5.12 + 0.47 \log (KAK) + 0.78 \text{ pH } (r^2 = 0.89)$$

Die oben genannten Gleichungen 1 und 4 sind nur empirisch aussagekräftig. Sie beschreiben den relativen Beitrag einzelner Bodenkomponenten im Metalladsorptionsprozess.

 Berechnung des Cd-Verteilungskoeffizienten eines einfachen Metalladsorptionsmodells.

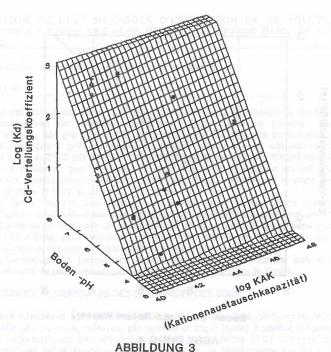
$$H \propto -S_B + M_1 < ----> M - S_B + \propto H^+$$
 (G1.6)

 $H \propto -S_R$  = Bindungsplätze auf Bodenoberfläche

M<sub>1</sub> = Lösliche Metallformen

M-S<sub>p</sub> = gebundenes Metall an der Oberfläche

α = Abgegebene Protonen pro Metallion



Beziehung zwischen log (Kd) und Bodeneigenschaften log (Kd) = -5.13 + 0.47 log(KAK) + 0.78 pH] [r= 0.97, n=46]

Umschreibung von G1.5 zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante:

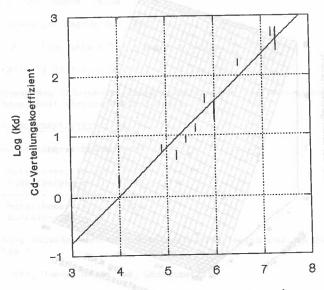
$$K = \frac{(M-S_B) (H)\alpha}{(M_1) (H\alpha-S_B)} = \frac{[S_B-M] [H^{+}]\alpha}{[M_1] [H\alpha-S_B]}$$
(G1.7)

$$log (K_d) = \alpha pH + log K (H\alpha - S_B)$$
 (G1.8)

Wo a = Steilheit  $log K (Hx-S_B) = Abschnittspunkt$ 

Abbildung 4 zeigt die Beziehung zwischen log (Cd- $K_d$ ) und Boden-pH.

- 5. MOEGLICHE OEKOLOGISCHE ANWENDUNGEN
- a) Abschätzung der biologischen Wirkung von Schwermetallen.
- b) Abschätzung der Gefahr der Schwermetall Verlage ins Bodenprofil und im Grundwasser.



Boden -pH (1:2.5 Boden: Wasser)

## **ABBILDUNG 4**

Beziehung zwischen log (Kd) und Boden-pH in verschiedenen

Böden und steigender Cd-dosis IIog (Kd) --3.16 +0.79 pH] ir-0.96, n-46} [Die Streung von log(Kd)-Werten durch verschiedene Cd- Dosierung,bei bestimmten pH, entspricht den Senkrechtlienen]

## Literatur

ANDERSON, P.R. and T.H. CHRISTENSEN, 1988: Distribution coefficients of Cd, Co, Ni, and Zn in soils. J.Soil Sci. 39, 15-22.

GUPTA S.K., 1984: Importance of Soil Solution Composition in Deciding the Best Suitable Analytical Criteria for Guidelines on Maximum Tolerable Load and in Assessing Bio-significance of Metals in soil. Schweiz. Landw. Fo. 23 (3), 209-225.

KURBOTOV, M.H., G.B. WOOD , and J.D. KURBATOV, 1951 : Isothermal adsorption of cobalt from dilute solutions. J.of Physical Chemistry. <u>55</u> , 1170-1182.

SYMEONIDES, C. and S.G. McRAC, 1977: The Assessment of Plant-Available Cadmium in Soils. J.Environ. Qual., 6 (2), 120-123.

COMPARAISON DE DEUX METHODES D'EXTRACTION DE LA SOLUTION DU SOL: APPLICATION A L'ETUDE DES FLUX DE METAUX LOURDS DANS UN ALOCRISOL ET UN PODZOL.

Catherine KELLER, IGR-Pédologie, EPFL, 1015 Lausanne.

## INTRODUCTION

L'eau du sol est constituée: d'eau gravitaire circulant dans la macroporosité du sol sous l'effet de la pesanteur, d'eau de retention comprenant l'eau capillaire (retenue par des forces capillaires) et l'eau liée par des forces électrostatiques, et d'eau de constitution. Les transferts de solutés impliquent principalement les eaux gravitaires et capillaires. Leur analyse quantitative et qualitative permet l'étude des transferts de matière. Cependant les techniques classiques ne prélèvent que la fraction la plus mobile de la solution du sol, alors qu'il a été montré que les caractéristiques analytiques de l'eau du sol variaient en fonction de son degré de liaison à la matrice (VEDY et BRUCKERT, 1979).

L'objectif de cet article est donc d'étudier les flux de deux métaux lourds (cuivre et cadmium) dans les solutions de sol de deux sols forestiers non soumis à une pollution anthropique directe. Deux techniques de prélèvement de la solution du sol sont utilisées de manière complémentaire ;

- la lysimétrie sans tension permettant la récolte en continu et de manière non destructive d'eaux à écoulement gravitaire plus ou moins rapide.
- la centrifugation permettant l'extraction d'eaux assimilables aux eaux capillaires.
   C'est une méthode de prélèvement destructive et discontinue dans le temps.

#### 1. CARACTERISTIQUES GENERALES DES STATIONS ET DES SOLS.

Deux stations forestières sont étudiées: une pessière à alocrisol (St-Cierges, VD), une forêt de résineux mélangés (épicéas, mélèzes, pin cembro et sapin blanc) à podzol (Champex, VS). La station "alocrisol" (alt 840 m) présente une pente faible (7%) orientée SW; le sol est formé sur moraine sablo-limoneuse (plateau vaudois); la pluviométrie est de 1100 mm. La station "podzol" (alt. 1650 m) présente, à l'inverse de la précédente, une pente forte (68%) orientée NW; le sol s'est développé sur des éboulis à prédominance granitique (bordure du Massif du Mont-Blanc); la texture de la terre fine est sableuse mais le pourcentage de blocs et cailloux est supérieur à 40%; la pluviométrie moyenne est de 940 mm. Les caractéristiques analytiques de ces deux sols sont présentées dans le tableau 1.

Tableau 1: Caractéristiques analytiques a) de l'alocrisol et b) du podzol.

\* S=somme des cations basiques; \*\* T=capacité d'échange cationique; \*\*\* Granulométrie: S=sables (50-2000 μm), L=limons (2-50 μm), A=argiles (<2 μm).

) ALOCR	SOL								at all	Complex	ce absorb	ent au ph	du sol e	n meg/10	0g	tall.
ORIZON	PROF.	pH eau	PHKCI	C%	N%	C/N	GRA	NULOMET	RIE %***		Dec. 1st			In the last		
THE PERSON	еп ст	24YCh	,000	(			S	L	A	Na	K	Ca	Mg	S*	T**	100°S/T
OL-OF	3-0	3.7	29	9.5	0.51	19	56	29	15	0.12	0.19	2.58	0.57	3.57	10.88	32
A	0 - 20	4.1	3.5	2.1	0.15	14	58	28	15	0.12	0.03	0.50	0.14	0.79	6.87	- 11
Sal	20 - 60	4.5	3.8	0.4	0.05	8	57	28	15	0.12	0.05	0.57	0.14	0.87	5.33	16
SalM	60 - 90	5.0	3.7	02	0.04	5	60	24	16	0.11	0.07	2.72	0.90	3.81	7.06	54
Mg	90 - 120	52	3.7	0.1	0.03	3	67	21	13	0.10	0.07	3.23	1.09	4.51	6.76	67

b) PODZOI	L										Complex	re absort	ent au pi-	du sol e	n meg/10	0g	
HORIZON	PROF.	pH eau	pH KCI	C%	N%	C/N	T	GRANUL	OMETRIE	%***		9.1			10.7		
	en cm	-					%L fine	S	L	A	Na	K	Ca	Mg	S*	T**	100°S/
OL-OM	20-0	3.8	27	42.3	1.42	30		-	-		1,02	1.63	19.76	2.39	24.8	30.43	81
A	0-1	1 -	- 1	25.5	1.38	18	-	-10	100-	-	1.05	0.63	2.08	0.81	4.57	21.12	22
E	0-35	3.9	3	0.5	0.04		90	70	26	4	0.22	0.03	0.25	0.07	0.57	4.7	12
BPh	35-40	4.6	3.9	2.6	0.19	14	82	86	12	4	0.19	0.04	0.68	0.14	1.05	72	15
BPs	40-65	5.1	4.5	0.6	0.04		86	76	20	3	0.26	0.04	0.28	0.06	0.64	1.5	43
С	65-90	5.1	4.6	0.4	0.03	١.	63	80	18	2	0.25	0.02	0.29	0.07	0.63	1.08	58

Bulletin BGS 13, 75 - 80 (1989)

## 2. LES PRELEVEMENTS DE LA SOLUTION DU SOL

2.1. Description des systèmes de prélèvement Les deux méthodes ont été choisies pour leur simplicité de conception et d'emploi. Elles nécessitent peu de manutention, s'adaptent bien aux caractéristiques des sols étudiés, et permettent de limiter les contaminations.

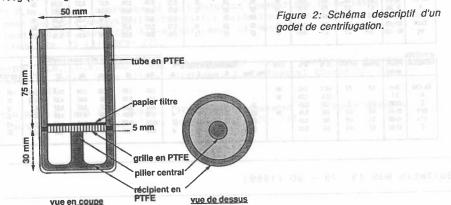
2.1.1. La lysimétrie (figure 1). Le lysimètre est constitué d'un entonnoir en polyéthylène "naturel" (sans additif susceptible d'induire des contaminations) rempli de cailloux de quartz de taille comprise entre 0.5 et 2 cm de diamètre. Tous les matériaux constitutifs sont nettoyés à l'acide nitrique 10% et rincés à l'eau distillée. Les parties hors de terre (tuyaux et bouteilles) sont protègées de la lumière par du papier d'aluminium (description détaillée: KELLER et VEDY, à paraître). Les lysimètres sont placés sous les principaux horizons de sol.

16 cm Entonnoir en PE "naturel" Grains de quartz lavés avec HNO3 10%; Ø 0.5 - 2 cm. 9 Toile à bluter à mailles de 10 um Tuyau en silicone en fer à cheval évitant la rupture du lien capillaire Raccords en silicone Ressort métallique inoxydable maintenant le lysimètre en place Tuyau en silicone Ø 1.5 cm Sortie d'air Bouteille de 1 litre en PE "naturel

Figure 1: Schéma descriptif du lysimètre sans tension (vue en coupe).

2.1.2 . La centrifugation (figure 2).

Le modèle de godet de centrifugation est inspiré des systèmes utilisés par EDMUNDS et al (1976), VAN PRAAG et al (1984) et REYNOLDS (1984). Il a été adapté à l'analyse des métaux traces. Les échantillons sont prélevés à la tarière, conservés à l'obscurité à 4°C en sachets plastiques. La centrifugation est effectuée sur les échantillons bruts, à 5000 tpm, soit environ 3400g (centrifugeuse SORVALL R5C, rotor HS4 swinging buckets) à 4°C pendant 1h30.



## 2.2. Protocole expérimental (figure 3).

Les eaux lysimétriques sont récoltées chaque fois qu'il y a eu percolation, filtrées à 0.45µm, acidifiées avec 0.1% de HNO3 suprapur et analysées pour Cu et Cd. Les prélèvements pour la centrifugation sont effectués lors d'épisodes pluvieux bien

circonscrits dans le temps et analysés de manière plus complète au plan des majeurs.

Les métaux lourds sont analysés par spectrométrie d'absorption atomique (PERKIN ELMER, HGA

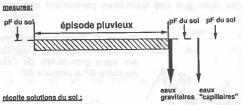


Figure 3: protocole expérimental théorique.

print.87

pluviolessivats I et II écoulements le long des

récolte des apports:

## 3. RESULTATS

## 3.1. Les eaux lysimétriques

3.1.1. Réponse des lysimètres à une pluie (figure 4)

automne hiver print été automne

épisodes pluvieux

Cette réponse n'est pas systématique pour chaque pluie. En particulier, les lysimètres de profondeur ne fonctionnent quasiment jamais. D'autre part la réponse des lysimètres de surface n'est pas proportionnelle aux quantités d'eau apportées: l'humidité de départ du sol a donc un rôle déterminant. Cette réponse hétérogène constitue le défaut majeur de ce type de lysimètre.

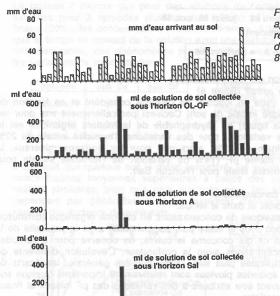
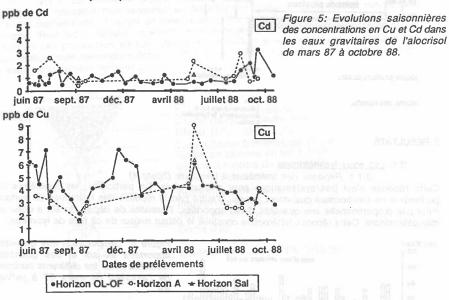


Figure 4: Comparaison des quantités apportées au sol et des quantités récoltées sous les différents horizons de l'alocrisol de mars 87 à janvier

3.1.2 . Variations temporelles des concentrations (figure 5)

Dans les solutions de sol de l'alocrisol, les concentrations moyennes de cuivre sont supérieures à celles du cadmium et montrent des variations temporelles importantes. Les concentrations de Cd correspondent à un bruit de fond relativement stable. Cu et Cd se comportent différement le long du profil: les concentrations de Cd sous l'horizon OL-OF sont inférieures (0.8 ppb) à celles sous le A (1.2 ppb), tandis que l'on observe l'inverse pour Cu (resp. 3.7 ppb sous le OL-OF et 3.2 ppb sous le A). Dans le podzol les évolutions sont différentes et on observe pour Cd des fronts de migration le long du profil. Il semble donc que ces lysimètres permettent une approche intéressante de la dynamique des métaux.



## 3.2. Les solutions d'extraction par centrifugation.

3.2.1. Le type d'eau extrait (figure 6)

Globalement le type d'eau extrait varie en fonction de l'horizon considéré et en fonction de l'épisode pluvieux (donc de l'humidité initiale du sol). Ceci est particulièrement vrai pour les horizons organiques (OL-OF de la figure) où l'hydrophobie de la matière organique est le principal facteur à l'origine de ces variations: pour des variations d'humidité initiale de 22% on a des variations d'humidité finale de 22%, alors que pour les horizons minéraux, la centrifugation extrait toujours au même pF (14% de variation de l'humidité initiale pour seulement 3% de variation de l'humidité finale pour l'horizon Sal).

## 3.2.2. Evolution des concentrations

- Le long du profil et dans le temps.

La figure 7, montrent des profils classiques de concentrations en carbone organique (diminution avec la profondeur) et Ca (diminution sous la litière puis augmentation avec la proximité de la roche mère) pour un alocrisol. En ce qui concerne le cuivre, on observe pour 3 épisodes pluvieux une diminution des concentrations avec la profondeur. L'évolution différente de l'épisode du 14 mai 1987 sera expliquée plus loin. D'une manière générale, les écarts de concentrations entre les différents épisodes pluvieux sont relativement importants quelque soit l'élément considéré: ces écarts peuvent être attribués à des variations des pF initiaux et finaux ou à des variations temporelles et spatiales.

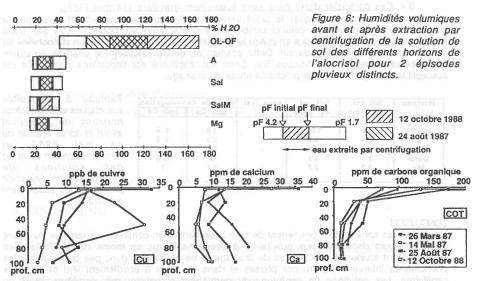


Figure 7: Profils verticaux des concentrations de Cu, Ca et COT dans les solutions de sol extraites par centrifugation, lors de 4 épisodes pluvieux distincts.

-En fonction des pF initiaux et finaux.

Le tableau 2 montre que pour des solutions de centrifugation de l'horizon Mg de l'alocrisol extraîtes pour 3 épisodes pluvieux aux mêmes pF initiaux (32% d'humidité volumique) et finaux (20%), les concentrations restent différentes. Il faut donc faire appel à des facteurs tels que le temps de contact de la solution avec une matrice réactive de surface importante (facteur non mesurable), des phénomènes physico-chimiques ou des apports différents pour expliquer les variations de concentrations.

épisode	ppb Cu	ppb Cd
24/8/87	6.1	2.9
4/7/87	2.0	4.7
12/10/88	2.6	0.7

Tableau 2: Concentrations en Cu et Cd dans les solutions de sol extraites par centrifugation de l'horizon Mg de l'alocrisol, pour des mêmes pF initiaux et finaux.

3.3- Comparaison des eaux gravitaires et des eaux de centrifugation (figure 8).

Il apparaît que quelque soit le métal considéré, les solutions extraites par centrifugation ont des concentrations moyennes supérieures à celles des eaux gravitaires. Les profils verticaux restent similaires, bien que plus marqués pour les solutions de centrifugation. Ceci n'est cependant pas généralisable et les humidités d'extraction et le front de migration de l'eau restent des facteurs déterminants.

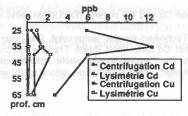


Figure 8: Profils verticaux comparatifs des concentrations de Cu et Cd dans les eaux gravitaires et les solutions de centrifugation des différents horizons du podzol.

## 3.4. Cas particulier d'une pluie sans écoulement gravitaire (14 mai 1987).

Le tableau 3 permet d'expliquer le profil vertical de Cu pour cet épisode pluvieux par la migration du front d'humidité: celui-ci semble s'être arrêter entre les horizons A et Sal. Dans le même temps les concentrations en cuivre augmentent avec la profondeur par un phénomène de concentration de la solution du sol. Cette solution au départ relativement chargée en cuivre s'immobilise au niveau de l'horizon Sal. Cette eau capillaire est importante puisqu'elle est susceptible de migrer lors d'une prochaine phase de drainage.

%H vol.	%H vol.	eaux lysi.	eaux de ce	ntrifugatio
av. pluie	ap. pluie	nin ad	ppb Cu	ppb Cd
89	108	0 5 3 44	16	1.6
34	3.8	-	23	1.8
33	32		31	1.5
31	29	-	9	0.8
32	27		11	1
	89 34 33 31	89 108 34 38 33 32 31 29	89 108 - 34 38 - 33 32 - 31 29 -	89 108 - 16 34 38 - 23 33 32 - 31 31 29 - 9

Tableau 3: Humidités volumiques des différents horizons de l'alocrisol avant et après la pluie du 14 mai 1987, et concentrations en Cu et Cd des solutions de centrifugation (épisode pluvieux sans écoulement gravitaire).

## CONCLUSION

Les lysimètres sans tension permettent de bien appréhender en continu la dynamique du cuivre et du cadmium dans les eaux gravitaires à écoulement plus ou moins rapide. Mais elles correspondent toujours à des phases de drainage et ne permettent donc pas de connaître les phénomènes intervenant entre ces phases et dans les eaux à écoulement lent et les eaux capillaires. Les solutions de centrifugation permettent d'analyser ces dernières, mais de manière ponctuelle, et avec de grandes incertitudes quant à l'interprétation puisque de nombreux paramètres ne sont pas connus (humidité et concentrations avant et après la pluie..). La combinaison des deux permet d'obtenir des mesures complémentaires intéressantes du point de vue des transferts.

## BIBLIOGRAPHIE

EDMUNDS W.M. and BATH A.H., 1976: Centrifuge extraction and chemical analysis of interstitial waters. Envirn. Sci. Technol., 10, 467-472.

KELLER C. et VEDY J.C., 1989: (à paraître)

REYNOLDS B., 1984: A simple method for the extraction of soil solution by high speed centrifugation. Plant and Soil, 78, 437-440.

VAN PRAAG H.J.and WEISSEN F., 1984: The intensity factor in acid forest soils: extraction and composition of the soil solution. Pédologie, 34, 203-214.

VEDY J.C. et BRUCKERT S.,1979: Les solutions du sol. Composition et signification pédogénétique in Pédologie, tome 2, 161-186.

## ZUSAMMENFASSUNG

Hier werden zwei Extraktionstechniken der Bodenlösung beschrieben: a) eine nicht-zerstörende Technik, die eine kontinuierliche Probennahme des Sickerwassers ermöglicht: die Lysimetrie mit null-Spannung; b) eine zerstörende und diskontinuierliche Technik, die die Analyse des Kapillarwassers ermöglicht: die Zentrifugierung.

Beide werden in dieser Untersuchung des Flusses von Cu und Cd in zwei Waldböden (eine saure Braunerde und ein Podsol) angewandt.

Die Grenzen und Komplementaritäten dieser zwei Techniken werden aufgezeigt. Die Lysimetrie ermöglicht es, das ungleiche Verhalten von Cu und Cd betreffend ihrem Transfer durch den Boden während der Drainagephase zu untersuchen. Die Zentrifugierung macht auf Phänomene aufmerksam, die zwischen den Drainagephasen auftreten. Die Interpretation jedoch bleibt wegen der vielen unbekannten Faktoren zufallsbedingt.

# UNGENAUIGKEIT VON SCHWERMETALLANALYSEN - EIN HOMOGENITÄTSPROBLEM?

J. Hertz und C.Angehrn-Bettinazzi

Anorganisch-Chemisches Institut, Universität Zürich, Winterthurerstr. 190, CH-8057 Zürich

## 1. EINLEITUNG

Der totale atmosphärische Eintrag von Schwermetallen in das Waldökosystem setzt sich zusammen aus:

- a) Gravitationsdeposition (nasse Deposition und trockene Sedimentaions deposition)
- b) Interzeptionsdeposition.

Die Gravitationsdeposition weist im Freiland, wie auch im Bestand eine annähernd gleich grosse Depositionsrate auf; somit kann dieser Anteil des atmospärischen Eintrags im Freiland mittels "bulk"- oder "wet/dry"-Sammelgeräten erfasst werden. Der Eintrag von Schwermetallen mittels Interzeptionsdeposition ist schwierig zu erfassen, da er von der Lage und der Art des Akzeptors abhängig ist und somit für jedes Waldökosystem unterschiedlich ausfällt. Die Interzeptionsrate dürfte für die Metalle Cd, Pb, Cu und Zn in der gleichen Grössenordnung liegen wie die Gravitationsdeposition (Schmidt, 1987) und kann somit als Eintragsgrösse nicht vernachlässigt werden.

Seit den Untersuchungen von Tyler (1972) ist die Akkumulationsfähigkeit der organischen Auflage von Waldstandorten in bezug auf Schwermetalle bekannt. Anhand des Vergleichs der Schwermetallgehalte in der Streuauflage von verschiedenen Walstandorten soll versucht werden eine Aussage über den relativen atmospärischen Schwermetalleintrag zu tätigen. Als erstes wurde die Variabilität der Schwermetallgehalte innerhalb eines Standortes untersucht, da die Kenntnis der Schwermetallvarianz und die Faktoren die sie

Bulletin BGS 13, 81 - 92 (1989)

beeinflussen die Grundlage für den Vergleich unterschiedlicher Standorte darstellt.

Die Ursachen der Schwermetallvariabilität können einerseits in der Probenaufbereitung und in der Schwermetallanalytik liegen, andererseits auch durch die Probennahme selbst bedingt sein. Im folgenden sollen Probenaufbereitung/Schwermetallanalytik und im speziellen die Probennahme für die organische Auflage in Waldstandorten diskutiert werden.

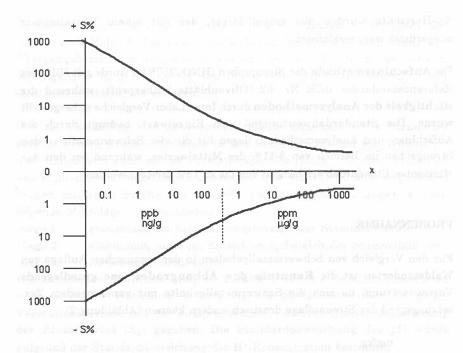
## 2. STANDORTE UND METHODEN

Für die Untersuchungen wurden an den Standorten Stammheim (ländliches Gebiet) und Winterthur (Stadtrand) je eine Buchenfläche (Bestandesalter ca. 90 Jahre) von 100m x100m ausgewählt. Bei beiden Standorten handelt es sich um einen typischen Mull, der in Stammheim auf einer kalkreichen Braunerde und in Winterthur auf einer pseudovergleyten Braunerde ausliegt.

Die Streuhorizonte wurde mit HNO<sub>3</sub>/HClO<sub>4</sub> aufgeschlossen und mittels Differentieller Pulsinversvoltammetrie (DPASV), sowie AAS auf Schwermetalle analysiert. Die detaillierten Aufschluss- und Analyseparameter sind in einer anderen Arbeit gegeben (Angehrn-Bettinazzi et al., 1989). In den Ah-Horizonten wurden die Schwermetalle nach der vom Bundesamt für Umweltschutz vorgeschlagenen Methode (Bundesamt für Umweltschutz, Eidg. Forschungsanstalt für Agrikultur und Umwelthygiene, 1987) mit einer heissen 2M HNO<sub>3</sub>-Lösung (Boden/Lösung 1:10) extrahiert. Die Schwermetallbestimmung in den Extrakten erfolgte mittels AAS und GFAAS.

## 3. PROBENAUFARBEITUNG UND SCHWERMETALLBESTIMMUNG

Bei Schwermetallbestimmungen im Spurenbereich ist, wie aus Ringversuchen zu ersehen ist, generell mit einer erhöhten Ungenauigkeit zu rechen (Abbildung 1);allerdings fällt die Standardabweichung des einzelnen Labors in der Regel tiefer aus.



**Abbildung 1**: Standardabweichung als Funktion der Konzentration (aus Ringversuchen)

Um Kontaminationen, eines der Hauptprobleme in der Spurenanalytik, zu verhindern, erfolgte die Handhabung der gesammelten Proben mit PE-Handschuhen in Clean-Benches und alle Aufarbeitungsschritte wurden auf mögliche Verunreinigungen untersucht. Weiter wurden alle Gefässe, die zum Sammeln, Lagern und Analysieren der Proben verwendet wurden, schrittweise mit 0.1M HNO3 gefolgt von Millipore-Wasser (Entionisiertes Wasser, gereinigt mit Ionentauschern, Aktivkohle, sowie 0.45μm Filter, Millipore Corp., MilliQ) behandelt.

Um eine gute **Homogenität** der Proben zu erhalten (eine Voraussetzung für reproduzierbare Schwermetallanalysen) wurden die Streuproben mit Hilfe einer Kugelmühle gemahlen (Becher aus Polyamid, Kugeln aus Teflon). Die

A<sub>h</sub>-Horizonte wurden mit einem Mixer, der mit einem Tantalmesser ausgerüstet war, zerkleinert.

Die Aufschlussmethode der Streuproben (HNO<sub>3</sub>/HClO<sub>4</sub>) wurde mit Hilfe des Referenzstandardes BCR Nr. 62 (Olivenblätter) überprüft, während die Richtigkeit der Analysemethoden durch Inter-Labor-Vergleiche sichergestellt wurde. Die Standardabweichungen vom Einzelwert, bedingt durch die Aufschluss- und Analysemethoden, liegen für die vier Schwermetalle in den Streuproben im Bereich von 8-11% des Mittelwertes, während bei den Ah-Horizonten Standardabweichungen von bis zu 18% erreicht werden.

## PROBENNAHME

Für den Vergleich von Schwermetallgehalten in der organischen Auflage von Waldstandorten ist die **Kenntnis des Abbaugrades** eine grundlegende Vorraussetzung, da sich die Schwermetallgehalte mit zunehmendem Zersetzungsgrad der Streuauflage drastisch ändern können (Abbildung 2).

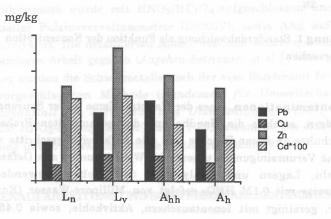


Abbildung 2: Schwermetallkonzentrationen im Standort Winterthur, (Frühling 1987)

Im Feld erfolgte die Ansprache nach den morphologischen Kriterien von Babel (1972). Die Überprüfung der morphologisch angesprochenen Horizonte erfolgte

im Labor mittels Thermogravimetrie (Angehrn-Bettinazzi et al., 1988). Mit Hilfe dieser Methode konnten Unsicherheiten bei der Feldklassierung von Übergangshorizonten ausgeräumt werden, und der Vergleich der Schwermetallgehalte in den untersuchten Standorten konnte in Horizonten mit identischem Abbaugrad erfolgen.

Um die Variabilität der Schwermetallgehalte innerhalb eines Standortes kennezulernen, wurden monatlich in den Buchenstandorten von Winterthur und Stammheim während der Vegetationsperiode (März - Oktober) Proben an unterschiedlichen **Mikrolagen** genommen (pro Monat und Mikrolage je drei Proben mit einer Fläche von 0.1 m²). Für die Untersuchungen wurden folgende Mikrolagen unterschieden:

Lage 1: stammah, im Einsickerungsbereich der Stammabflusses

Lage 2: stammah, nicht im Einsickerungsbereich der Stammabflusses

Lage 3: Zwischenkronenbereich.

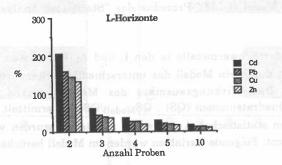
Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 für die in allen Standorten vorkommenden Horizonte L und  $A_h$  als Mittelwerte über die ganze Vegetationsperiode mit der entsprechenden, relativen Standardabweichung des Einzelwertes  $(S_x)$  gegeben. Die Standardabweichung des pH wurde aufgrund der Standardabweichung der H+-Konzentration bestimmt.

Wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist, sind die höchsten Standardabweichungen mit wenigen Ausnahmen im Einsickerungsbereich zu finden, was auf Unterschiede zwischen den individuellen Bäumen bezüglich Alter, Kronendurchmesser, Hanglage usw. zurückzuführen ist. Der bestdefinierte Standort in einem Buchenwald liegt demzufolge im Zwischenkronenbereich. Um Schwermetallgehalte in den organischen Horizonten von unterschiedlichen Standorten vergleichen zu können, bietet sich deshalb der Zwischenkronenbereich (Lage 3) an.

	gkel	S <sub>x</sub> (%)	6.3 6.3 5.8 5.6 4.9	History Grand	5.7 4.4 4.4	3.6 30.0
	L-3	×	81.23 0.32 25.23 9.80 58.47 4.69	legiska Leski d canoda	83.50 0.53 39.52	
	01	S <sub>x</sub> (%)	3.3 7.1 6.5 9.0 7.9	linimata 1 Fat	6. 4. 6. 7.	28.3 28.3
	L-2	×	88.42 0.42 29.81 10.49 62.66 4.64	d specta	87.7 0.56 51.6	73.74 4.26
	en Ve bbirsk	S <sub>x</sub> (%)	1.5 7.0 10.7 9.7 3.5	rohely Jede P	2.2 5.9 12.7	3.8 21.1 21.1
Stammheim	Ξ	×	89.71 0.40 33.29 10.95 59.28 4.59	Winterthur	89.80 0.51 67.38	72.31 4.20
Stamr	က္	S <sub>x</sub> (%)	10.6 11.5 6.5 7.8 5.4 31.4	Wint	4.3 6.2	6.6 44.4
	Ah-3	×	14.43 0.24 28.87 10.70 40.27 4.48	d die h	15.31 0.23 34.98	49.22 49.22 4.24
riol trot	Ah-2	S <sub>x</sub> (%)	7.4 17.2 5.7 7.3 7.4 29.4	i El Pinsi Id <i>P</i> insi	17.9 15.8 12.2	9.5 10.1 24.1
hen hen	Al	×	10.07 0.17 26.45 8.58 35.04 4.32	d 1654	15.24 0.19 44.34	49.78 3.87
	Ah-1	S <sub>x</sub> (%)	12.6 28.1 10.8 9.9 9.9 25.5		12.4 20.0 12.9	13.5 12.1 20.4
hiel	dony	×	14.10 0.18 38.25 9.99 41.21 3.86	entresto	19.94 0.15 72.18	16.20 43.28 3.38
rab	ing 1	987	OM Cd Pb Cu Zn pH	1	P C G	BBE BBE

**Tabelle 1:** Durchschnittliche Schwermetallgehalte (X) und deren prozentuale Abweichung ( $S_x\%$ ) OM: organischer Anteil, in Gewichtprozenten; Cd, Pb, Cu, Zn: ppm (Trockengewicht); pH des Bodens (0.01M CaCl2).

Aufgrund dieser Vorversuche kann der zu erwartende prozentuale Fehler für Untersuchungen mit **Probenerhebungen** geringeren Umfangs berechnet werden (*Smith*, 1987). In Abbildung 3 sind die zu erwartenden prozentualen Fehler beim Sammeln von Proben in Zwischenkronenbereich zusammengestellt.



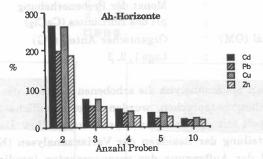


Abbildung 3: Zu erwartende Fehlerprozente (95% Signifikanzniveau) beim Sammeln von Proben im Zwischenkronenbereich.

Aufgrund dieser Vorversuche mussen mindestens vier Proben (Fläche  $0.1 m^2$ ) pro Standort gesammelt werden, um ein Vertrauensintervall von  $\pm$  50% zu erhalten.

## 4. VARIANZANALYSE DER VARIABLILITÄT DER SCHWERMETALL-GEHALTE IN ZWEI WALDSTANDORTEN

Um die Auswirkung unterschiedlicher Parameter wie pH, organischer Anteil, Mikrolage, Immissionssituation usw. auf den Schwermetallgehalt in der Streuauflage der Waldstandorte zu untersuchen, wurden Varianzanalysen durchgeführt. Die Varianzanalysen erfolgten auf einem IBM 3033 mit der "General Linear Model (GLM)"-Prozedur des "Statistical Analysis System (SAS)"-Packet.

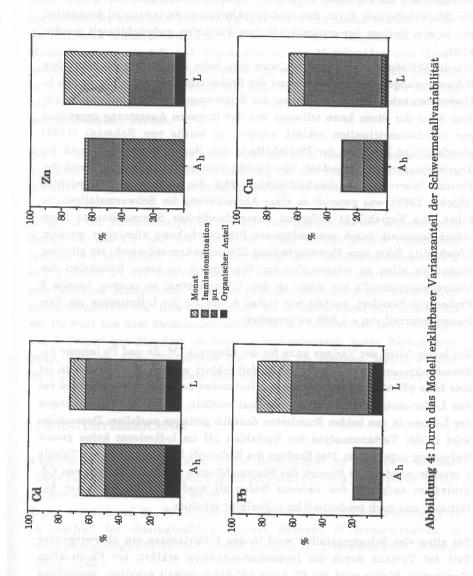
Die Variabilität der Schwermetalle in den L und A<sub>h</sub>-Horizonten wurde zu erklären versucht durch ein Modell das unterschiedliche Standortparameter berücksichtigte. Das Wirkungsausmass des Modells wurde aus dem Quotienten der Quadratsummen (QS): QS<sub>Modell</sub>/QS<sub>Total</sub> ermittelt. Variable, die einen geringen statistischen Aussagewert aufwiesen, wurden wieder aus dem Modell entfernt. Folgende Variablen wurden im Modell berücksichtigt:

Immissionssituation : Gravitationsdeposition (Hertz et al., 1988)

Monat : Monat der Probenerhebung pH : pH des Horizontes (CaCl<sub>2</sub>) organisches Material (OM) : Organischer Anteil (TG)

Mikrolage : Lage 1, 2, 3

Da in der chemischen Spurenanalytik die erhobenen Werte in der Regel nicht einer Normalverteilung entsprechen, wurden unterschiedliche Datentransformationen gekoppelt mit der Varianzanalyse durchgeführt. Basierend auf der Häufigkeitsverteilung der Residuen der Varianzanalysen (Kolmogoroff-Smirnov-Test) und der Auftragung der vorausgesagten (predicted) Werte gegen die Residuen wurde für die Schwermetalle Cd, Pb, Cu eine logarithmische Transformation gewählt, während die Zn-Werte keiner Transformation unterlegt wurden.



In Abbildung 4 sind die Resultate der Varianzanalyse dargestellt; 100% beziehen sich auf die totale Varianz des entsprechenden Horizontes, während die Säulenhöhe den durch das Modell erklärbaren Varianzanteil beinhaltet, der in den Beitrag der unterschiedlichen Variablen aufgeschlüsselt werden kann.

Wie in Abbildung 4 zu sehen ist, wird eine hohe Korrelation zwischen dem Schwermetallgehalt und dem Datum der Probenerhebung vor allem in den L-Horizonten erhalten. Die Erhöhung der Schwermetallgehalte mit zunehmendem Alter der Streu kann teilweise mit der längeren Aussetzung gegenüber der Immissionssituation erklärt werden; so wurde von Schmidt (1987) ebenfalls eine Zunahme der Pb-Gehalte in den Buchenblättern während der Vegetationsperiode beobachtet. Gleichzeitig verliert die L-Streu während der Periode März-Oktober durchschnittlich 24% des anfänglichen Gewichtes (Stöckli, 1989), was generell zu einer Anreicherung der Schwermetallgehalte führt. Die Variabilität aufgrund unterschiedlicher Sammelmonate kann jedoch jederzeit durch eine adäquate Probenerhebung eliminiert werden. Gleichzeitig führt eine Probenerhebung (Zwischenkronenbereich) im gleichen Monat an allen zu untersuchenden Standorten zu einer Reduktion des Vertrauensintervalls vor allem in den L-Horizonten; so reichen bereits 3 Proben pro Standort, anstatt wie bisher 4, um für die L-Horizonte ein Vertrauensintervall von < ± 50% zu erreichen.

Ein hoher Anteil der Varianz kann für die Elemente Cd, Zn und Pb (ausser Ah, Zwischenkronenbereich) durch das Modell erklärt werden. Für Cd und Zn ist eine hohe pH-Abhängigkeit in den Ah-Horizonten zu beobachten, während bei den L-Horizonten dieser Beitrag minimal ausfällt, da die pH-Schwankungen der L-Streu in den beiden Standorten deutlich geringer ausfallen. Demzufolge wird in der Varianzanalyse der Variablen pH im L-Horizont keine grosse Bedeutung zugemessen. Der Einfluss des Boden-pH kann ebenfalls aus Tabelle 1 ersehen werden. Im Bereich des Stammabflusses werden trotz höheren Cd-Einträgen aufgrund des tieferen Boden-pH niedrigere Cd-Werte im Ah-Horizont und auch tendenziell im L-Horizont erhalten.

Bei allen vier Schwermetallen wird in den L-Horizonten ein überwiegender Teil der Varianz durch die Immissionssituation erklärt; bei Pb in allen Horizonten. Weiter wird für Pb keine pH-Abhängigkeit erhalten, demzufolge wird in dem untersuchten pH-Bereich (3.4-4.7) der Pb-Gehalt bei diesen Böden nicht durch die Acidität beeinflusst. Im  $A_h$ -Horizont des Zwischenkronenbereichs kann nur 20% der Varianz durch das Modell erklärt werden. Der Einfluss weiterer wichtiger Faktoren für die Fixierung des Pb im Mineralhorizont wie z.B. das Vorhandensein von Metalloxiden und Metallhydroxiden sowie Tonmineralien muss für ein adäquates Modell ebenfalls berücksichtigt werden. Cu weist ein ähnliches Verhalten wie Pb auf. Die Varianz in den  $A_h$ -Horizonten kann wiederum durch das Modell nicht genügend erklärt werden.

Die Variable "organisches Material" trägt bei allen vier Schwermetallen nur zu einem kleinen Teil zur Varianzerklärung bei. Der Einfluss des organischen Gehaltes im A<sub>h</sub>-Horizont ist erstaunlich gering, vor allem für Pb.

Aufgrund der Varianzanalyse ist der pH-Wert des Bodens der entscheidende Faktor für den Cd- und den Zn-Gehalt. Diese beiden Metalle eignen sich deshalb nur beschränkt für das "Monitoring" der Immissionssituation. Für den Pb-Wert in der organischen Auflage bildet die Immissionslage die entscheidende Komponente. Um die Immissionssituation von unterschiedlichen Standorten via "Streu-Monitoring" zu erfassen, bietet sich demzufolge der Pb-Wert aus dem Zwischenkronenbereich der L-Streu an. Beim Sammeln von 3 Proben pro Standort im Zwischenkronenbereich, unter Berücksichtigung, dass an allen Standorten die Proben im gleichen Monat erhoben wurden, ist mit einem Vertrauensintervall (95%) von ± 30 % zu rechnen.

## LITERATURVERZEICHNIS

Angehrn-Bettinazzi, C., L. Thöni und J. Hertz (1989): An attempt to evaluate some factors affecting the heavy metal accumulation in a forest stand. Intern. J. Environ, Anal. Chem. 35, 69-79

Angehrn-Bettinazzi, C., P. Lüscher und J. Hertz (1988): Thermogravimetry as a method for distinguishing variuos degrees of mineralisation in macromorphologically-defined humus horizons. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 151,177-183

Babel, U. (1972): Moderprofile in den Wäldern. Hohenheimer Arbeiten Nr. 60, Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart 120ff

Bundesamt für Umweltschutz, Eidg. Forschungsanstalt für Agrikultur und Umwelthygiene (1987): Wegleitungen für die Probennahme und Analyse von Schadstoffen im Boden, EDMZ, Bern

Hertz, J., P. Bucher, G. Furrer, O. Daniel und L. Thöni (1988): Chemische Untersuchungen der atmosphärischen Deposition. Chimia 42, 57

Jochheim, H. (1985): Der Einfluss des Stammablaufwassers auf den chemischen Bodenzustand und die Vegetationsdecke in Altbuchenbeständen verschiedener Waldbestände. Ber. Forschungszentrums Waldökosysteme/Waldsterben 13

Koenies, H. (1985): Über die Eigenart der Mikrostandorte im Fussbereich der Altbuchen unter besonderer Berücksichtigung der Schwermetallgehalte in der organischen Auflage und im Oberboden. Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme / Waldsterben Bd.9

Schmidt, M. (1987): Atmosphärischer Eintrag und interner Umsatz von Schwermetallen inWaldökosystemen. Ber. Forschungszentrums Waldökosysteme/Waldsterben, Reihe A 34

Smith, C.N., R.S. Parrish and R.F. Carsel (1987): Estimating sample requirements for field evaluations of pesticide leaching. Environ. Toxicol. Chem. 6, 343-357

Stöckli, H. (1989): Biotische und abiotische Untersuchungen an verschiedenen Mikrostandorten im Buchenwald. Dissertation Universität Bern, in Vorbereitung

Tyler, G. (1972): Heavy metals pollute nature may reduce productivity. Ambio 1, 52-59

DIE ERFASSUNG UND BEURTEILUNG DER SCHWERMETALLKONTAMINATION BEI DER VERWENDUNG VON STAHLGERÄTEN FÜR DIE ENTNAHME UND AUFBEREITUNG VON BODENPROBEN

#### André Desaules

Eidg. Forschungsanstalt für Agrikulturchemie und Umwelthygiene CH-3097 Liebefeld-Bern

#### Résumé

Il y a des traces de métaux lourds dans tout outil en acier (voir tableau 1). Il s'ensuit une contamination possible du sol en métaux lourds lors de contact mécanique du sol avec de tels outils. Cette contamination survient par abrasion. Il est important d'évaluer l'ordre de grandeur d'une éventuelle contamination de ce type puisque, pour des prélèvements d'échantilons en sol pierreux par exemple, il n'est en pratique guère possible de renoncer à l'utilisation de tarières en acier. L'équation (1) permet d'évaluer une éventuelle contamination du sol. Les charges de contamination calculées varient entre 5(0) et 50(0) ppb pour deux cas différents ayant les teneurs en métaux lourds les plus importants du tableau 1 (900 et 2900 ppm) et une abrasion totale estimée a 10(0) ppm (voir exemples 1 et 2). Pour juger de l'importance pratique de la contamination obtenue par l'équation (1), il convient de comparer celle-ci avec une valeur de référence correspondante (limite de détection ou valeur-limite, par exemple).

#### 1. EINLEITUNG

Die Untersuchung von Schwermetallen in Böden gehört zur Spurenanalytik und bewegt sich entsprechend in den Konzentrationsbereichen von ppm (g/t) bis hin zu ppb (mg/t). Bildhaft, als Streckenverhältnis ausgedrückt, entsprechen ppm mm/km und ppb gar nur mm/1'000 km. Beim Umgang mit Bodenproben zur Untersuchung von Spurengehalten besteht somit eine erhebliche Kontaminationsgefahr. Trotzdem kann in der routinemässigen Praxis, vor allem bei der Entnahme von Bodenproben in skeletthaltigen Böden, oft nicht auf die Verwendung stahl- und damit auch schwermetallhaltiger Geräte verzichtet werden. Alternative, garantiert schwermetallfreie Werkstoffe wie diverse Kunststoffe, Teflon, Keramik u.a. erwiesen sich bisher als zu weich oder zu spröd. Die Kontaminatonsquellen der Probenaufbereitung dagegen sind durch Alternativverfahren bei der Probenzerkleinerung, wie z.B. das Zerstossen der Bodenproben mit einem Holzhammer, einfacher einzudämmen. Wegen der starken mechanischen Beanspruchung stellen die Entnahme und die Zerkleinerung der Bodenproben die bedeutendsten Kontaminationsmöglichkeiten dar. Es ist deshalb besonders wichtig, diese zu erfassen und zu beurtei-1en. Andere Schwermetallkontaminationen durch Staubeinträge und andere

Im Gegensatz zu den niedriglegierten Stählen enthalten hochlegierte Stähle

Verunreinigungen sind nicht Gegenstand dieser Untersuchung. Sie sind durch sorgfältiges und sauberes Arbeiten besser einzuschränken, aber bedeutend schwieriger zu erfassen.

## 2. SCHWERMETALLGEHALTE IN STAHLWERKSTOFFEN

Für die Herstellung von Stahlgeräten werden niedriglegierte, rostende Stähle, oder hochlegierte, rostbeständige Edelstähle verwendet. Unlegierte Stähle weisen nur Spuren von Schwermetallen auf, wie Tab. 1 zeigt.

<u>Tabelle 1</u>: Schwermetallgehalte einiger niedriglegierter Stahlgeräte die zur Entnahme und Aufbereitung von Bodenproben verwendet werden.

Teneurs en métaux lourds de quelques outils en acier utilisés pour le prélèvement et la préparation d'échantillons de sol.

Gerät:	Hohlmeisselb	ohrer/	Backenbrecher/	
	tarières à c	arottes	concasseur	
Firma:	Eijkelkamp	Plumettaz	Retsch	
Geräteteil:	Halbrohr	Halbrohr	Schleissblech	Brechbacke
Werkstoffnr.:	1.5223	unbekannt	1.0038	1.1545
nach DIN:	42 MnV7	f enly sot about	St 37	C 105
asj humbrida në	ppm	ppm	ppm	ppm
Pb	<100	<100	<100	<100
Cr	400	900	1100	100
Co	40	60	120	50
Cu	210	550	2000	2900
Мо	30	150	30	30
Ni	200	440	510	590
Zn	<100	<100	<100	<100
rickt, enterny	710	810	950	o dellors mi

Untersuchungsmethode: Emissionsspektrometrie

Geschätzter relativer Fehler: 2-10%

Untersuchungslabor: Gruppe für Rüstungsdienste (GRD), Thun

Im Rahmen der "Verordnung für Schadstoffe im Boden" (VSBo, 1986), die für 11 Elemente Richtwerte festlegt, interessieren zusätzlich zu den in Tab. 1 aufgeführten Schwermetallen noch Hg, T1 und das Nichtmetall F. Beim Cd sind Werte weit unter den Zn-Gehalten zu erwarten, und die Elemente Hg, T1 und F kommen im Stahl nur in kleinsten Spuren vor (Mitteilung GRD-Labor).

nennenswerte Anteile bestimmter Schwermetalle. Der klassische rostbeständige Edelstahl wird vom Fachmann als 18/8 bezeichnet, weil er 18% Cr und 8% Ni entält, wobei Co als Begleitmetall zu Ni meist in einem Verhältnis um 1:10 mitenthalten ist (NZZ, 1987, Nr.103, S. 65). Nichtrostende Chromnickelstähle enthalten mindestens 12%, in der Regel jedoch 18-25% Cr (NZZ, 1987, Nr. 250, S. 89).

#### 3. METHODE DER KONTAMINATIONSBERECHNUNG MIT BEISPIELEN

Für die Berechnung der Schwermetallkontamination des Bodens durch den mechanischen Kontakt mit metallhaltigen Werkstoffen wird von folgender Gleichung ausgegangen:

$$K_{SM} = \frac{W_{SM} \times A_W}{10^6}$$

M Schwermetall/métal lourd

WSM SM-Werkstoffgehalt in ppm/teneur en métal lourd dans l'outil en ppm Aw Werkstoffabrieb im Kontaktboden in ppm/abrasion totale dans le sol en

KSM SM-Kontamination des Kontakbodens in ppm/contamination du sol en ppm

Den beiden folgenden Beispielen liegen Messgrössen aus Tab. 1 zugrunde. Beim Werkstoffabrieb dagegen wird ein Schätzwert von 10 Gramm Stahlabrieb pro Tonne trockenen Kontaktboden (= 10 ppm) angenommen.

Beispiel 1: Cr-Kontamination bei der Probenahme mit Hohlmeisselbohrer.

Der höchste Schwermetallgehalt der in Tab. 1 aufgeführten Bohrer ist Cr mit 900 ppm. Unter Annahme eines Werkstoffabriebs im Boden von 10 ppm erhalten wir aus Gleichung (1) eine Cr-Kontamination des Kontaktbodens von 0.009 ppm bzw. 9 ppb. Gehen wir davon aus, dass bei der Probenahme nur der Abrieb der Innenwand des Bohrerhalbrohrs in die Laborprobe gelangt, dürfen wir die Kontamination um die Hälfte auf 4.5 ppb reduzieren.

## Beispiel 2: Cu-Kontamination bei der Probenaufbereitung mit Backenbrecher

Bei der mechanischen Zerkleinerung von Bodenproben mit dem Backenbrecher, gelangt der Boden sowohl mit Brechbacke und Schleissblech in Berührung. Daher muss der Werkstoffabrieb beider Geräteteile berücksichtigt werden. Addieren wir aus Tab. 1 Cu als Schwermetall mit dem höchsten Gehaltsanteil, erhalten wir 4'900 ppm Cu. Beim angenommenen Gesamtabrieb von 10 ppm ergibt sich eine Cu-Kontamination von 0.049 ppm bzw. 49 ppb.

# 4. DISKUSSION UND SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die in Tab. 1 aufgeführten Schwermetallgehalte der untersuchten Gerätewerkstoffe aus niedriglegiertem Stahl bewegen sich grösstenteils in zweiund dreistelligen ppm-Bereichen, nur beim Backenbrecher wurden für Cu und
Cr vierstellige ppm-Werte gemessen. Inwiefern diese Aussage allgemein für
Schwermetallgehalte von Gerätewerkstoffen aus niedriglegiertem Stahl
zutrifft, haben Metallurgen zu beantworten. Hochlegierte Stähle dagegen
enthalten je nach Legierung einzelne Schwermetalle im Bereich von Gewichtsprozenten und werden deshalb nicht weiter in die Diskussion einbezogen, da ihr Abrieb gegenüber niedriglegierten Stählen nicht entsprechend
geringer ist.

Der in den beiden Beispielen **angenommene Werkstoffabrieb** von 10 g pro Tonne Kontaktboden (= 10 ppm) wird in seiner Grössenordnung (zweistelliger ppm-Bereich) eher als übertrieben angesehen. Den Abrieb realistisch abzuschätzen ist allerdings schwierig, denn er ist je nach Boden verschieden und verteilt sich kaum auf alle Proben gleichmässig.

Die berechneten Schwermetallkontaminationen aus den in Tab. 1 aufgeführten zwei- bis vierstelligen ppm-Gehalten und dem angenommenen Werkstoffabrieb im zweistelligen ppm-Bereich ergibt eine Kontaminationsspannbreite zwischen ppb-Bruchteilen bis maximal zweistelligen ppb-Werten.

Zur Beurteilung der Kontamination werden in erster Linie analytische Nachweisgrenzen herangezogen, aber auch festgelegte Bruchteile von Schwellenwerten (z.B. Richtwerte) können dazu dienen. Die mit der Methode der Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammentechnik (F-AAS) erreichten Nachweisgrenzen für Schwermetalle im Boden liegen gewöhnlich im ppm- bis dreistelligen ppb-Bereich und damit ausserhalb der messbaren Kontamination. Mit der Graphitrohrtechnik (GF-AAS) dagegen, werden bis einstellige ppb-Nachweisgrenzen erreicht, die innerhalb des messbaren Kontaminationsbereiches liegen.

Unter den gegebenen Umständen ist eine messbare Kontamination kaum wahrscheinlich, da die tieferen Nachweisgrenzen gerade für jene Schwermetalle wie Cd, Pb und Hg erreicht werden, die auch in den Gerätewerkstoffen aus niedriglegiertem Stahl nur in geringsten Spuren (maximal zweistellige ppm-Bereiche) enthalten sind.

<u>Verdankung:</u> Dem Untersuchungslabor für Rüstungsdienste (GRD), Thun danken wir für die Metallanalysen sowie den Herren Stucki und Bossy (GRD) für die Durchsicht des Manuskripts aus metallurgischer Sicht.

# NACHWEISVERFAHREN UND MESSUNGEN VON ATRAZIN IM BODEN EINER MAISKULTUR

- R. von Arx<sup>1)</sup>, G. Karlaganis<sup>1)</sup>, H.U. Ammon<sup>2)</sup> und
- 1) Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, 3003 Bern
- 2) FAP Zürich-Reckenholz, 8064 Zürich
- 3) GLB Gemeinschaftslaboratorien, 3123 Belp

Der intensive Einsatz von Pestiziden in der Landwirtschaft und im Bereich öffentlicher Anlagen hat zu einer zunehmenden Anreicherung dieser Mittel in der Umwelt geführt. Der Nachweis von Rückständen in unserer Nahrung ist für einige Substanzen nur noch eine Frage der Messgenauigkeit. So wird Atrazin, welches sich sehr gut als Modellsubstanz eignet, heute im Grundwasser, in Oberflächengewässern und sogar im Regen gefunden. Die Herkunft dieser Verunreinigungen ist jedoch im Einzelfall schwierig feststellbar. Das Schicksal von Atrazin im Boden ist von komplexen Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Faktoren wie der Grösse der Bodenporen, dem Gehalt an organischer Substanz, der Bodenstruktur, der Wasserdurchlässigkeit und der Niederschlagsmenge abhängig. Die bisherigen Untersuchungsprogramme, welche sich hauptsächlich auf Messungen im Grundwasser konzentrierten, reichen daher nur beschränkt aus, um die Ursachen der Verunreinigungen geographisch zu lokalisieren. In Anlehnung an RAMSTEINER et al. (1974) und BYAST et al. (1988) wurde eine Methode zur Bestimmung von Atrazinrückständen im Boden mittels HPLC entwickelt, welche ermöglicht, das Schicksal von Atrazin nach der Applikation genauer zu erfassen und den Einfluss der Bodenfaktoren, der Hydrogeologie und des Klimas zu quantifizieren (WALKER & BARNES, 1981; PESTEMER et al., 1984; PESTEMER, 1988). nov (pandalendabanhanne 1418 paubal)

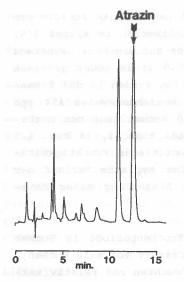
Bulletin BGS 13, 97 - 101 (1989)

Ende Mai 1988 wurden in einem Maisfeld in Wasterkingen je 4 Parzellen von 4x20 m mit 5.0, 1.25 oder 0.0 kg Aktivsubstanz (AS) Atrazin behandelt (total 12 Parzellen mit 3 Verfahren à 4 Wiederholungen). In Abständen von 1-4 Wochen wurden bis zur Ernte im Oktober aus jeder Parzelle je eine Mischprobe bestehend aus 20 Einstichen von 20 cm Tiefe (ca. 500 g Boden) mit einem FAP-Probestecher entnommen. Die erste Probenahme erfolgte unmittelbar vor, die zweite unmittelbar nach der Herbizidbehandlung. Die Proben wurden bis zur Analyse nach Versuchsende bei -20°C gelagert. Dann wurden die Bodenproben ohne vorherige Trocknung bei Raumtemperatur von Hand gemischt und pulverisiert.

50 g der Bodenproben wurden dreimal mit Methanol, Wasser, gesättigter Kochsalzlösung und Methylenchlorid extrahiert und auf einer Aluminiumoxid-Säule in Hexan gereinigt. Das Atrazin wurde mit Hexan-Aether 2:1 eluiert. Nach dem Eindampfen wurde der Rückstand mit Sep-Pack C18-Kartuschen noch weiter gereinigt. Die HPLC-Trennung erfolgte mit einer RP18-Vorsäule, einer RP18 7 µm-Hauptsäule und einer mobilen Phase Acetonitril-Wasser 35:65 (Detektion 222 nm).

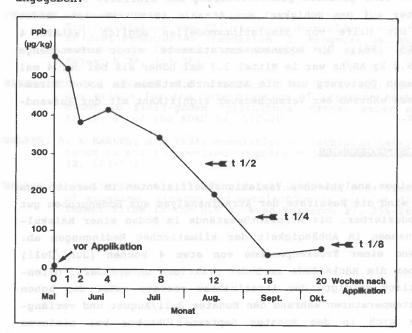
#### RESULTATE

Bei den HPLC-Chromatogrammen aus den Bodenproben mit Atrazinrückständen ergab sich eine deutliche Basislinientrennung mit einem genügenden Abstand zu den benachbarten Peaks. Die Elution von Atrazin erfolgte nach ungefähr 12 Minuten (Figur 1). Die Chromatogramme konnten wesentlich verbessert werden, nachdem auf die Verwendung von Plastikgefässen bei der Extraktion verzichtet wurde, da Phthalate im Plastik die Analyse stören können. Die analytische Reproduzierbarkeit lag im Bereich von 7-12 % (Variationskoeffizient). Die mittlere Wiederfindung (½ Standardabweichung) von mit 60 ppb gespickten Proben betrug  $64 \pm 8 %$  (n = 19).



Figur 1:
HPLC-Chromatogramm von Atrazin aus einer Bodenprobe mit mittlerem Atrazingehalt.

Figur 2: Verlauf des Atrazinrückstands in Bodenproben einer Maiskultur nach einer Applikation von 5.0 kg Aktivsubstanz (AS) Atrazin pro ha. Die Zeiten t1/2, t1/4 und t1/8 sind angegeben.



In den Maisfeldern, die mit 5.0, 1.25 und 0 kg AS Atrazin pro ha behandelt wurden, sind vor der Applikation im Mittel 8.5, 4.8 und 2.3 ppb (ug/kg) Atrazin bezogen auf die Frischsubstanz (bei einem Feuchtigkeitsgehalt von 19.9 %) im Boden gemessen worden. Unmittelbar nach der Applikation wurden in den behandelten Parzellen Rückstände von 553 beziehungsweise 154 ppb gemessen. Nach der Maisernte, d.h. 20 Wochen nach der Herbizidbehandlung, betrugen diese im Mittel noch 52, 14 bzw. 1.1 ppb in den drei Verfahren bei einem mittleren Feuchtigkeitsgehalt der Bodenproben von 23.6 %. Der typische Verlauf der Atrazinrückstände im Boden nach der Behandlung einer Maiskultur ist aus Figur 2 ersichtlich.

Der Atrazinabbau war während einer Trockenperiode im Sommer (Juni - Juli) stark verzögert (Halbwertszeit von 8-10 Wochen), erfolgte aber bei den nachfolgenden feuchten und relativ warmen Bedingungen schneller, was über die ganze Messperiode bis zur Ernte im Oktober eine Halbwertszeit von etwa 6 Wochen erdab. Die Auswirkungen der Bodenfeuchtigkeit und Bodentemperatur auf die Persistenz von Atrazin wurden schon an anderer Stelle beschrieben (WALKER & BARNES, 1981; WALKER & ZIMDAHL, 1981). Eine genauere Quantifizierung der Einflüsse dieser Parameter auf das Schicksal von Atrazin im untersuchten Boden ist mit Hilfe von Simulationsmodellen möglich (WALKER & BARNES, 1981). Die Bodenkonzentration bei einer Aufwandmenge von 5.0 kg AS/ha war im Mittel 3.7 mal höher als bei der 4 mal tieferen Dosierung und die Atrazinrückstände im Boden korrelierten während der Versuchsdauer signifikant mit der Aufwandmenge.

## SCHLUSSFOLGERUNGEN

Mit einem analytischen Variationskoeffizienten im Bereich von 10 % sind die Resultate der Atrazinanalyse aus Bodenproben gut reproduzierbar. Die Atrazinrückstände im Boden einer Maiskultur nahmen in Abhängigkeit der klimatischen Bedingungen ab. Während einer Trockenperiode von etwa 4 Wochen (Juni/Juli) blieben die Rückstände im Boden praktisch unverändert. Offensichtlich erfolgte der Atrazinabbau rascher unter den hohen Bodentemperaturen während den Monaten Juli/August und verlangsamte sich in den Monaten September/Oktober bei tieferen

Temperaturen. Die mittlere Halbwertszeit während der Kulturperiode betrug ca. 6 Wochen und während der Trockenperiode im Sommer war diese auf 8-10 Wochen erhöht. Bei einer Vervierfachung der Atrazindosierung waren die Atrazinrückstände im Boden 3.7 mal höher und die Rückstandsmessungen korrelierten signifikant mit der Aufwandmenge. Um das Verhalten von Atrazin an verschiedenen Standorten, bei unterschiedlichen Bodenbedingungen und unter dem Einfluss von sich ständig ändernden biologischen und klimatischen Faktoren zu beschreiben, wären Simulationsmodelle wertvolle Hilfsmittel (PESTEMER, 1988). Diese könnten auch zur Abschätzung des Umweltrisikos und zur Beurteilung von Überschreitungen bezüglich der Sorgfaltspflicht bei der Anwendung dieser Hilfsstoffe beigezogen werden.

## LITERATUR

- BYAST, T.H., COTTERILL, E.G. & HANCE, R.J., 1977: Methods of analysis for herbicide residues. Technical Report Agric. Res. Council Weed Res. Organization 15, 2nd edition, pp 58.
- PESTEMER, W., 1988: Ausbreitung und Abbau von Herbiziden im Boden. Mitt. Schweiz. Landwirtschaft 36, 2-17.
- PESTEMER, W., RADULESCU, V., WALKER, A. & GHINEA, L., 1984:
  Residualwirkung von Chlortriazin-Herbiziden im Boden
  an drei rumänischen Standorten. I. Prognose der Persistenz von Simazin und Atrazin im Boden. Weed
  Research 24, 359-369.
- RAMSTEINER, K., HÖRMANN, W.D. & EBERLE, D.O., 1974: Multiresidue method for the determination of triazine herbicides in field-grown agricultural crops, water and soils. J. of the AOAC 57, 192-201.
- WALKER, A. & BARNES, A., 1981: Simulation of herbicide persistence in soil; a revised computer model. Pestic. Sci. 12, 123-132.
- WALKER, A. & ZIMDAHL, R.L, 1981: Simulation of the persistence of atrazine, linuron and metolachlor in soil at different sites in the U.S.A. Weed Research 27, 255-265.

VARIABILITAET INNERHALB TEXTURKLASSEN BEIM SCHWEIZERISCHEN, DEUTSCHEN UND AMERIKANISCHEN SYSTEM

J.J.Oertli und U. Schmidhalter

Institut für Pflanzenwissenschaften, ETH, 8092 Zürich

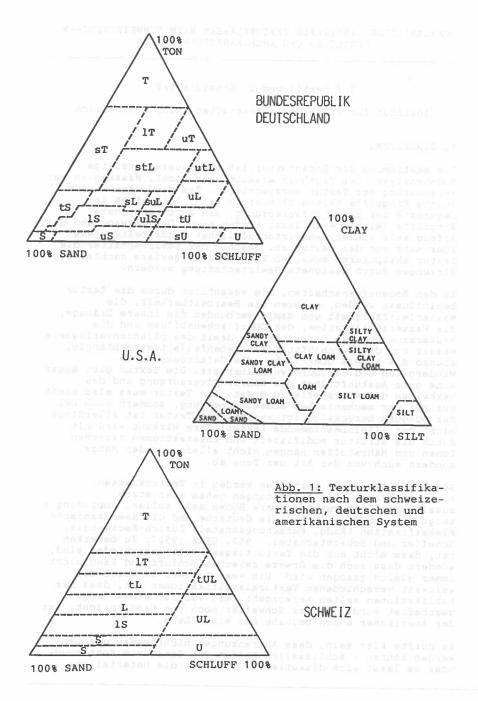
## 1. EINLEITUNG

Die Bestimmung der Bodentextur ist eine aussagekräftige Bodenanalyse. Das Ergebnis erlaubt zwar nicht, Massnahmen zur Veränderung der Textur vorzuschlagen. Zum Mindesten werden solche Eingriffe selten ökonomisch sein. Dies steht im Gegensatz zur Nährstoffversorgung, die durch geeignete Eingriffe leicht beeinflusst werden kann. Der Aufwand und der Erfolg sehr vieler landwirtschaftlicher Feldarbeiten hängt aber sehr von der Textur ab. Obschon der Bewirtschafter die Textur akzeptieren muss, so kann er doch gewisse nachteilige Wirkungen durch geeignete Bewirtschaftung mildern.

Zu den Bodeneigenschaften, die wesentlich durch die Textur beeinflusst werden, gehören die Bearbeitbarkeit, die Wasserleitfähigkeit und damit verbunden die innere Dränage, die Wasserinfiltration, der Oberflächenabfluss und die Wassererosion. Die Porosität und damit das pflanzenverfügbare Wasser und die Durchlüftung sind ebenfalls texturabhängig, ebenso die innere Oberfläche, die Gefährdung durch Winderosion und die Durchwurzelbarkeit. Die Textur gibt sogar eine gute Auskunft über die Nährstoffversorgung und das Verhalten der Nährstoffe im Boden. Die Textur muss also nicht nur bei der mechanischen Bodenbearbeitung, sondern auch bei der Düngung berücksichtigt werden. Die Textur ist allerdings nicht der alleinbestimmende Faktor: Ihre Wirkung wird oft durch die Struktur modifiziert und Interaktionen zwischen Tonen und Nährstoffen hängen nicht allein von der Menge, sondern auch von der Art der Tone ab.

Böden mit ähnlichem Verhalten werden in Texturklassen zusammengefasst. Die Auffassungen gehen aber stark auseinander, was vergleichbare Böden sein sollen. Abbildung 1 zeigt die schweizerische, die deutsche und die amerikanische Klassifikation (Eidg. Forschungsanstalt Zürich-Reckenholz, Scheffer und Schachtschabel, 1982, USDA 1952). Zu bemerken ist, dass nicht nur die Texturklassen sehr verschieden sind, sondern dass auch die Grenze zwischen Schluff und Sand nicht immer gleich gezogen wird. Ein wesentlicher Nachteil der weltweit verschiedenen Texturklassifikationen ist, dass aus Publikationen selten hervorgeht, mit was für einem Boden gearbeitet wurde. Wo der Schweizer noch von Sand spricht, ist der Amerikaner schon beinahe bei einem Lehm.

Es dürfte klar sein, dass Abgrenzungen nicht genau gezogen werden können – schliesslich bildet das Ganze ein Kontinuumoder es lässt sich diskutieren, wie fein die Unterteilung



überhaupt sein soll. Aber dass dermassen grosse Unterschiede wie Abb. 1 zeigt auftreten, ist doch etwas überraschend. Die Aufteilung von Böden in Texturklassen sollte nach den Bodeneigenschaften erfolgen, die wesentlich durch die Textur beeinflusst werden. So sollten Böden mit ähnlichen Grobporenanteilen und Wasserleitfähigkeits- eigenschaften, sowie mit ähnlichem Verlauf der Desorptionskurve in die gleiche Klasse, Böden mit verschiedenem Verhalten in verschiedene Klassen fallen. Wir haben deshalb die Variabilität einer Reihe von Bodeneigenschaften im Texturdreieck untersucht und zwar (1) mit Hilfe von Computermodellen, (2) durch Analysen an natürlichen Böden und (3) an synthetischen Böden, in welchen wir verschiedene Kornfraktionen in bestimmten Verhältnissen mischten.

#### 2. COMPUTERMODELLE

In diesen Modellen sind wir von einer konstanten Masse ausgegangen. Für die Berechnung wurde zunächst in einem reinen Sand etwas Sand durch Schluff (Silt) ersetzt und dann graduell der Schluff durch Ton ersetzt. Dabei wurde angenommen, dass die kleinere Fraktion immer zuerst die Poren der grösseren ausfüllt, und erst danach ein zusätzliches Volumen beansprucht. Der Einfachheit halber haben wir für die reinen Fraktionen (Sand, Schluff, Ton) jeweils die gleiche Porosität angenommen. Das Ausmass der Porosität bildet eine Variable. Die Berechnungen in diesem Bericht fussen auf einer Porosität von 50%. Die durchschnittlichen effektiven Durchmesser der reinen Fraktionen waren ebenfalls Variablen. Für diesen Bericht wurden für Sand 0.2 mm, für Schluff 0.006 und für Ton 0.0002 mm verwendet. Diese Porendurchmesser dürften im mittleren Bereich der jeweiligen Fraktionen liegen. Wenn eine Fraktion kleiner Teilchen die Hohlräume zwischen den grossen Teilchen ausfüllt, die Gesamtmasse aber gleich bleibt, dann nimmt das spezifische Bodenvolumen ab (die scheinbare Dichte nimmt zu). Da es offenbar sinnvoller ist, die Porosität und die Leitfähigkeit auf ein konstantes Volumen zu beziehen, so wurden entsprechende Korrekturen für dichtere Packungen angebracht. Wassergehalte wurden dagegen wie üblich auf das Bodengewicht bezogen.

## 2.1 Ergebnisse

Abbildung 2 zeigt die Gesamtporositäten in einem Texturdreieck. Offenbar nimmt die Gesamtporosität mit abnehmendem Sandgehalt am schnellsten, mit abnehmendem Tongehalt am langsamsten ab. Erstaunlich ist das hohe Ausmass des Porositätsverlustes, der dadurch zustande kommt, dass Schluffpartikel die Poren im Sand füllen und Tonteilchen die Poren im Schluff und im Sand.

Wichtiger für das Pflanzenwachstum ist der schnelle Verlust an Grobporen (Abb.3). Eine Reduktion des Sandanteils um einen Drittel bringt einen vollkommenen Verlust der Grobporen. Diese wichtige Bodeneigenschaften wird von den drei Textur Klassifikationssystemen recht unterschiedlich bewertet.

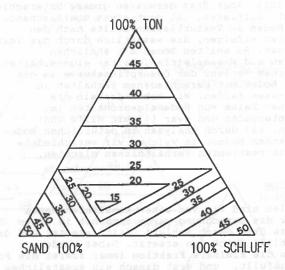


Abb. 2: Porositäten (Modell)

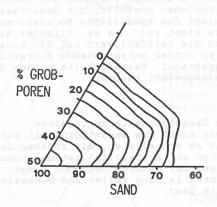
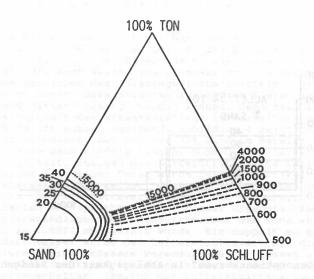


Abb. 3: Einfluss des Sandgehaltes auf Grobporen (Modell)



<u>Abb. 4:</u> Lufteintrittswerte in cm Wassersäule (= Kapillare Aufstiegshöhe bei Gleichgewicht (Modell)

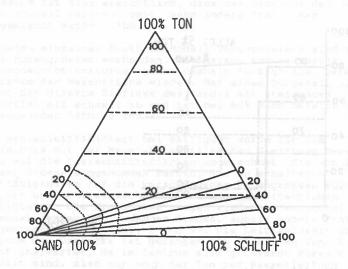
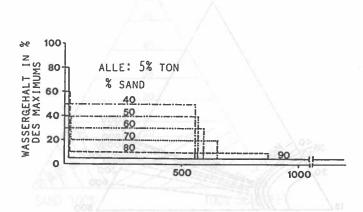


Abb. 5: Wassergehalte in Poren von 15 - 500, 500 - <15000 und 15000 cm Wassersäule (Modell)



<u>Abb. 6:</u> "Desorptionskurven" in Abhängigkeit des Sandgehaltes. Tongehalt 5% (Modell)

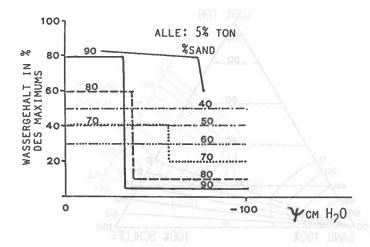


Abb. 7: Wie Abb. 6, Abszisse vergrössert

Insbesondere umfasst die schweizerische Texturklasse "Sand" Böden mit fast ausschliesslich Grobporen bis Böden ohne Grobporen.

Der Lufteintrittswert ist der Wert des Wasserpotentials (der Saugspannung), bei welchem Luft in die gröbsten Poren eintreten kann und der Boden austrocknet. Dieser Wert gibt auch an, wie hoch Wasser vom Grundwasser in einer Kapillaren bis zum Erreichen des Gleichgewichts aufsteigt. Das heisst natürlich nicht, dass Pflanzen aus diesen Tiefen auch mit genügend Wasser versorgt werden können, denn dazu ist die Geschwindigkeit des Wasseraufstiegs im Verhältnis zum Verbrauch oft ausschlaggebend. Abbildung 4 zeigt, dass diese Lufteintrittswerte bei 100 bis 70% Sand im Bereich von 20 bis 40 cm, also sehr niedrig liegen. Sobald aber der Sandanteil weiter abfällt, steigen die Lufteintrittswerte wegen der Auffüllung der groben Poren durch feinere Partikel schnell an. Interessant ist weiter, dass ein wesentlicher Teil des Dreiecks Lufteintrittswerte zeigt, die im Bereich des permanenten Welkepunkts liegen. Dieses Ergebnis hängt selbstverständlich vom Porendurchmesser des Tons ab, der im Modell zu 0.0002 mm gewählt wurde. Ein doppelt so grosser Porendurchmesser würde den Lufteintrittswert auf die Hälfte reduzieren. Viel grössere Porendurchmesser lassen sich für die Tonfraktion kaum vertreten. Wiederum werden diese Bodeneigenschaften, nämlich der Lufteintrittswert und die kapillare Steighöhe, von den Texturklassifikationssystemen ganz unterschiedlich berücksichtigt. Das Gleiche gilt auch für die Wassergehalte in Poren, die in die drei Saugspannungsbereichen 15 bis 500 cm , 500 bis 15000 cm und 15000 cm fallen, in welchen die Poren entleert werden. Wiederum ist klar ersichtlich, dass der Einfluss des Sandes sehr schnell verloren geht, wenn andere Fraktionen beigemischt werden (Abb. 5).

An jedem einzelnen Punkt im Modell Texturdreieck sind nur drei Porengrössen vorhanden. Die daraus konstruierten Wasserdesorptionskurven sehen deshalb "eckig" aus, geben aber trotzdem das Wesentliche wieder. Bei einem Tongehalt von 5% nimmt der direkte Einfluss des Sandes mit steigendem Schluffanteil schnell ab und ist bei 60% Sand bereits völlig verschwunden (Abb. 6 und 7).

Die Wasserleitfähigkeit bei Sättigung wurde für die Einzelpore mit der Hagen-Poiseuilleschen Gleichung berechnet, dann auf die Querschnittsflächen umgerechnet, die von Poren dieser Grösse eingenommen werden, die so erhaltenen Leitfähigkeiten für die verschiedenen Porengrössen wurden addiert und schliesslich noch auf ein Einheitsvolumen korrigiert. Die Ergebnisse zeigen wiederum den schnell verschwindenden Einfluss des Sandes, sobald andere Fraktionen beigemischt werden (Abb. 8 und 9). Die Leitfähigkeit im Zentrum des Dreiecks ist geringer als im reinen Ton. Dies ist nicht unerwartet, da im Zentrum alle grösseren Poren mit Ton gefüllt sind, also nur noch der Ton zur Wasserleitung beiträgt, aber doch wegen des Sandes und des Schluffs weniger Ton im Querschnitt vorhanden ist. Wiederum wird diesem

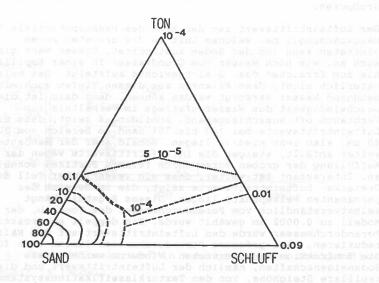


Abb. 8: Hydraulische Leitfähigkeiten (K-Werte) (Modell)

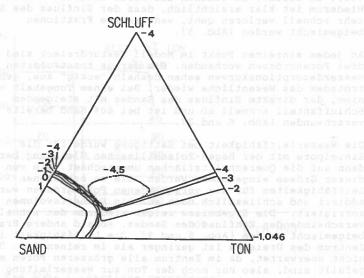


Abb. 9: Wie Abb. 8, mit logarithmischen Stufen

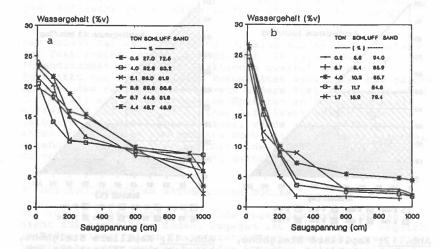


Abb. 10: Desorptionskurven von natürlichen Böden

- a) Sandgehalte über 80%
- b) Sandgehalte ca. 50 bis 70%

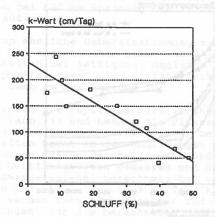


Abb. 11: Einfluss des Schluffgehaltes auf die Wasserleitfähigekeit. Tongehalte unter 5%.

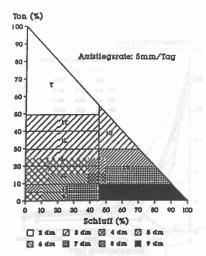


Abb. 12: Kapillare Steighöhe. bei der eine Pflanze aus dem Grundwasser mit 5mm/Tag versorgt werden kann. Angenommene Wasserspannung auf den angegebenen Höhen: 200 - 700 cm Wassersäule

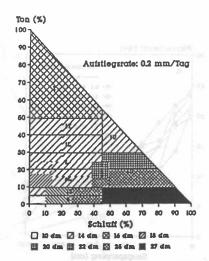


Abb. 13: Kapillare Steighöhe, bei der eine Pflanze aus dem Grundwasser mit 0.2 mm/Tag versorgt werden kann. 10'000 cm Wassersäule

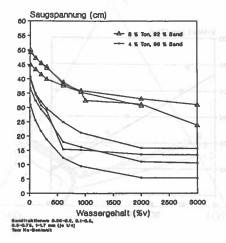


Abb. 14: Wasserdesorptionskurven von zwei verschiedenen Sand/ Ton-Gemischen

Verhalten von den Klassifikationssystemen ganz unterschiedlich Rechnung getragen. Die schweizerische Klasse "Sand" enthält Böden, die sich von der Textur her gesehen um das 1000-fache in der Wasserleitfähigkeit bei Sättigung unterscheiden.

Das Modell ist selbstverständlich eine enorme Vereinfachung der Texturverhältnisse im Boden dar. Es wurden mittlere Porendurchmesser für die Fraktionen gewählt sowie eine Porosität von 50%. Kleinere Porositäten verstärken die rasche Abnahme des Sandeinflusses, wenn andere Fraktionen auftreten. Ein Modell mit einem grösseren Spektrum an Poren und eine Auffüllung der Poren nach einer Zufallsverteilung käme natürlich der Wirklichkeit näher, würde aber die Rechnung enorm komplizieren und brächte doch kein prinzipiell anderes Ergebnis, denn das hier beschriebene Verhalten wird auch durch die praktische Erfahrung gestützt.

## 3. UNTERSUCHUNGEN AN NATUERLICHEN BOEDEN

Die vorhin angebrachten Einwände gegen das Modell gelten nicht für natürliche Böden. Dagegen ist es uns nicht möglich, im Boden einen reinen Textureinfluss zu bestimmen - es spielt immer mehr oder weniger auch die Struktur mit (wobei die Struktur auch durch die Textur beeinflusst wird). In Abb. 10a und b werden Desorptionskurven von Böden mit verschiedenem Sand und Schluffgehalten bei relativ niedrigen Tongehalten miteinander verglichen. Im Prinzip sind die Ergebnisse ähnlich den Modellberechnungen in Abb. 6 und 7. Bei Sandgehalten über 80% ist der Sättigungswassergehalt höher, nimmt aber schon bei relativ kleinen Wasserspannungen rasch auf kleine Werte ab. Bei Sandgehalten von ca 50 bis 70% ist der Sättigungswassergehalt niedriger und nimmt mit zunehmender Spannung wesentlich weniger ab, so dass diese feineren Böden bei 600 cm Spannung den 2- bis 3 fachen Wassergehalt aufweisen.

Eine im Prinzip ähnliche Uebereinstimmung zwischen Modell (Abb.8 und 9) und eigentlichen Böden (Abb. 11) finden wir für die Leitfähigkeiten bei Sättigung. Obgleich bei den Böden die Struktur mitspielte, nimmt die Leitfähigkeit zwischen 50 und 10 % Schluff doch um das 5-fache zu.

Enge Poren fördern die kapillare Aufstiegshöhe bei Gleichgewicht (Abb. 4) und hemmen die Fliessgeschwindigkeit (Abb. 8 und 9). Das Zusammenwirken dieser beiden Bodeneigenschaften kommt in den Abbildungen 12 und 13 zur Geltung. Für diese beiden Darstellungen wurden die ungesättigten Leitfähigkeiten gemessen und daraus die Höhe über dem Grundwasserspiegel berechnet, bei welcher Wasser mit einer Rate von 0.2 (Abb. 12) und 5 mm/Tag (Abb. 13) nachgeliefert werden kann (Schmidhalter und Oertli, 1988). Die Saugspannungen für die berechneten Aufstiegshöhen betragen 200 bis 700 cm Wassersäule für Abb. 12 und 10000 cm für Abb. 13. Abbildung 12 bezieht sich also auf stark transpirierende Pflanzen, Abb. 13 auf eine extreme

Stresssituation. Die Wasserversorgung aus dem Grundwasser ist sowohl für den Sand wie für den Ton schlecht, im ersten Fall wegen der geringen Aufstiegshöhe bei Gleichgewicht, im zweiten Fall wegen der niedrigen Wasserleitfähigkeit. Das Maximum wird im Schluff gefunden. Wiederum zeigt sich die grosse Variabilität innerhalb der schweizerischen Texturklassifikation. Interessant ist, dass die Leitfähigkeit für die Aufstiegsrate von 0.2mm/Tag im Ton höher ist als in einer Reihe von Bodenarten, die mehr Sand enthalten. Dies stimmt mit dem Modell (Abb. 8 und 9) überein und hat vermutlich die Ursache darin, dass in diesem Bereich des Dreiecks das Wasser vor allem in Poren des Tons geleitet wird und damit bei 100% Ton der grösste leitende Querschnitt vorhanden war. In Abb. 12 wurde allerdings nicht das gleiche Ergebnis gefunden.

## 4. UNTERSUCHUNGEN AN "SYNTHETISCHEN" BOEDEN

Die Herstellung einer reinen Schluffffraktion und das Mischen von Fraktionen bereitete Schwierigkeiten. Es stehen uns deshalb wenig Daten zur Präsentation zur Verfügung. Abb. 14 zeigt Wasserdesorptionskurven von zwei Gemischen von Sand mit einem Natrium Bentonit. Die Zusnahne von 4 auf 8 % Bentonit verursachte eine bedeutende Verschiebung der Desorptionskurven zu höheren Wassergehalten. Wiederum zeigt sich, dass der Einfluss des Sandes durch geringe Tonbeigaben stark abnimmt.

## 5. FOLGERUNG

Es ist offensichtlich, dass die drei Texturklassifikationssysteme den durch die Textur bestimmten Bodeneigenschaften unterschiedlich gerecht werden. Der dominierende Einfluss des Tongehaltes kommt zwar bei allen Systemen zur Geltung, aber der Einfluss des Sandgehaltes wird recht ungleich bewertet. Die Frage ist nun, ob es andere, für den Bewirtschafter wichtige Bodeneigenschaften gibt, die zu andern Schlüssen führen könnten. Wir haben z.B. die Bearbeitbarkeit nicht angesprochen, weil wir sie mit unsern Mitteln nicht gut quantifizieren konnten. Die Ionenaustauschkapazitat wird sich linear mit dem Gehalt der verschiedenen Fraktionen verändern, hängt aber sehr stark von der Tonart ab. Der Einfluss der Textur auf die Struktur des Bodens ist ebenfalls schwierig quantitativ zu erfassen und ist wiederum sehr stark von der Art des Tons abhängig. Für das Pflanzenwachstum sind die Porosität, die Porengrössenverteilung, und damit verbunden die statischen und dynamischen Wasser- und Luftverhältnisse von dominierender Bedeutung und sollten deshalb massgebend berücksichtigt werden bei der Festlegung eines Bodenklassifikationssystems. Es sollte möglich sein, durch eine solche Objektivierung international zu einer Einigung zu gelangen, damit wir in diesem wichtigen Aspekt der Bodenkunde die gleiche Sprache sprechen.

## 6 ZUSAMMENFASSUNG

Die Bestimmung der Textur ist eine aussagekräftige Methode zur generellen Bewertung eines Bodens. Die Einteilung von Böden in Texturklassen ist aber von Land zu Land ausserordentlich verschieden. An dieser Stelle wird vorgeschlagen, dass in Texturklassen Böden mit ähnlichen, von der Textur abhängigen Eigenschaften zusammengefasst werden. Unsere Untersuchungen mit Hilfe von Computermodellen, an natürlichen Böden und an Sand-Ton Gemischen zeigen, dass bei der Porosität, der Porengrössenverteilung, bei der maximalen kapillaren Aufstiegshöhe, bei der Wasserdesorptionskurve und bei der Wasserleitfähigkeit der Einfluss des Sandes sehr schnell verloren geht, wenn Schluff und Ton dazukommen. Dieser Einfluss der Textur auf sehr wichtige Bodeneigenschaften sollte in einigen Klassifikationen besser berücksichtigt werden. Im Interesse einer besseren Kommunikation zwischen Fachleuten wäre es ohnehin wünschenswert, wenn Texturklassen nicht national aufgestellt

#### 7. SUMMARY

A determination of the soil texture, is a very informative way to evaluate soils. The classification of soils according to texture varies enormously from country to country. Here we propose that soils of similar texture modified properties are grouped in texture classes. With the help of computer models and investigations on natural and artificial soils it is shown that the effect of sand on the porosity, the pore size distribution, the equilibrium height of capillary rise, the soil moisture desorption curves and the hydraulic conductivity at saturation is rapidly lost when only small amounts of silt and clay are present in the soil. This effect of texture on important soil properties is not adequately taken into consideration in some soil classification systems. In any event communications among soils scientists would be facilitated if textural classifications were not limited to national borders.

#### 8. RESUME

La détermination de la texture est une méthode riche en informations pour la description d'un sol. La classification des sols selon la texture diffère beaucoup entre les pays. Il est ici proposé que les sols dont les propriétés dépendantes de la texture sont semblables, soient groupés dans les mêmes classes. A l'aide d'un ordinateur et de nos essais, sur des sols naturels et des mélanges sable-argile, il a démontré que pour la porosité, la répartition de la grosseur des pores, la remontée capillaire maximale, la courbe de désorption et la conductibilité hydrique, l'influence du sable diminue rapidement lorsque l'argile et le limon augmentent. Ces influences de la texture sur des propriétés fondamentales du sol doivent être mieux considérées dans certaines

classifications. Dans l'intérêt des professionnels il serait souhaitable que les classes de texture ne soient pas déterminées sur un plan national.

## 9. LITERATUR

Eidg. Forschungsanstalt für Landw. Pflanzenbau, Zürich-Reckenholz. AC-Methode KO-1 "Körnung des Bodenskeletts und der Feinerde".

Scheffer, F. und Schachtschabel, P. 1982. Lehrbuch der Bodenkunde. F. Encke Verlag, Stuttgart 1982.

Schmidhalter, U. und Oertli, J.J. Grundwasseraufstieg. Landwirtschaft Schweiz 1, 405-410, 1988.

USDA Soil Survey Manual. US Government Printing Office. 1952.

## TDR

## EINE METHODE ZUR MESSUNG DES VOLUMETRISCHEN WASSERGEHALTES

K. Roth, H. Flühler und W. Attinger Fachbereich Bodenphysik, ETH-Zentrum, 8092 Zürich

Time Domain Reflectometry (TDR) ist eine schnelle und genaue indirekt Methode zur Messung des volumetrischen Wassergehaltes eines Bodens. Aus Messungen der Dielektrizitätszahl und Temperatur sowie Schätzungen der Porosität und Dielektrizitätszahl der Bodenmatrix wird der Wassergehalt berechnet. Der absolute volumetrische Wassergehalt kann, unabhängig von der Bodenart, mit einer Genauigkeit von etwa 0.012 gemessen werden. Für Wassergehaltsänderungen ist die Genauigkeit noch wesentlich grösser.

## Einleitung

Der volumetrische Wassergehalt des Bodens ist von grosser praktischer und theoretischer Bedeutung (Pflanzenwachstum, Transportprozesse jeglicher Art). Die Standardmethode für die Messung des Wassergehaltes besteht darin, dass ein bestimmtes Volumen des Bodens entnommen und während 48 Stunden bei 105°C getrocknet wird. Aus dem Gewichtsverlust wird der Wassergehalt berechnet. Dieses Verfahren ist sehr zeitaufwendig und vor allem destruktiv. Die am häufigsten eingesetzten nicht-destruktiven Methoden sind zur Zeit die Neutronen-Moderation und die Gamma-Abschwächung. Beide benötigen eine aufwendige Eichung auf den Bodentyp. Neben diesen Methoden werden zunehmend andere Messverfahren, z.B. NMR (Nuclear Magnetic Resonance) oder dielektrische Techniken wie Radar und TDR (Dasberg and Dalton, 1985; Alharthi and Lange, 1987), eingesetzt.

Die Bestimmung des Wassergehaltes mit dielektrischen Techniken basiert auf der hohen Dielektrizitätszahl des Wassers. Mit ε≈81 bei 20°C ist sie wesentlich grösser als diejenigen der übrigen Bestandteile des Bodens (ε<5). Die Wassergehaltsmessung kann in zwei Schritte unterteilt werden: (i) in die Messung der Dielektrizitätszahl des Bodens und (ii) in die Berechnung des Wasserhaltes aus der Dielektrizitätszahl aufgrund eines Modells für das zusammengesetzte Dielektrikum «Boden». Im folgenden wird der erste Schritt für die TDR kurz skizziert und der zweite, schwierigere Schritt ausführlicher dargestellt.

## Messung der Dielektrizitätszahl

Die Messung der Dielektrizitätszahl mit TDR basiert darauf, dass die Ausbreitungsgeschwindigkeit c einer elektromagnetischen Welle in einem Medium nur von zwei Materialkonstanten des Mediums abhängt, der Dielektrizitätszahle und der magnetischen Permeabilität µ:

$$c = \frac{c_0}{\sqrt{\varepsilon \, \mu}} \tag{1}$$

wo  $c_0$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ist. In Böden ist die magnetische Permeabilität im allgemeinen  $\mu$ =1.

Zur Messung der Ausbreitungsgeschwindigkeit c im Boden wird ein vom TDR-Gerät erzeugter, schneller elektromagnetischer Puls über ein Koaxialkabel, einen Impedanztransformator und ein

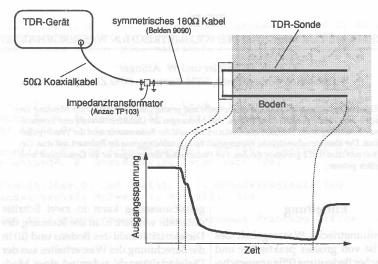


Abb. 1:Messung der Ausbreitungsgeschwindigkeit einer elektromagnetischen Welle im Boden. Das TDR-Gerät zeichnet das an Impedanzsprüngen reflektierte Signal als Funktion der Zeit auf.

symmetrisches Kabel auf den im Boden steckenden Wellenleiter geführt (Abb. 1). An jedem Impedanzsprung, d.h. überall, wo sich die Ausbreitungseigenschaften der Leitung ändern, wird ein Teil der elektromagnetischen Energie reflektiert und ein Teil transmittiert (Brechungsgesetz). Solche Impedanzsprünge befinden sich insbesondere am Anfang und am Ende des im Boden steckenden Wellenleiters. Das TDR-Gerät zeichnet die reflektierte Energie als Funktion der Zeit auf. Aus dieser Aufzeichnung wird die Laufzeit des Pulses im Boden und damit, bei bekannter Sondenlänge, die Ausbreitungsgeschwindigkeit c im Boden berechnet. Aus Gleichung (1) ergibt sich dann die Dielektrizitätszahl.

# Dielektrizitätszahl des Bodens (Modell)

Die Dielektrizitätszahl eines zusammengesetzten Mediums ist abhängig von Dielektrizitätszahl, Volumenanteil und geometrischer Anordnung der einzelnen Komponenten, sowie von ihrer Lage bezüglich des externen elektrischen Feldes. Für geschichtete Medien, deren Schichten parallel oder senkrecht zum externen Feld verlaufen, kann die Dielektrizitätszahl  $\varepsilon_{\rm c}$  des zusammengesetzten Mediums als

$$\varepsilon_{\rm c} = \left(\sum_{i} v_{i} \, \varepsilon_{i}^{\alpha}\right)^{\frac{1}{\alpha}} \tag{2}$$

geschrieben werden, wo  $v_i$  der Volumenanteil der Schicht i und  $\epsilon_i$  ihre Dielektrizitätszahl ist. Der Geometrieparameter  $\alpha$  ist +1, wenn das externe Feld parallel zu den Schichten verläuft und -1, wenn es senkrecht zu ihnen steht (Brown, 1956). Falls die Komponenten total zufällig angeordnet sind, findet man Gleichung (2) mit  $\alpha$ =0.5 (Birchak et al., 1974).

Dieses Modell wird nun auf einen Boden angewendet, der als Summe dreier nicht wechselwirkender Phasen – Matrix, Wasser und Luft – beschrieben wird. Aus operationellen Gründen wird dabei die Dielektrizitätszahl dereinzelnen Phasen nicht relativ zu Luft, sondern relativ zu Wasser bei 20 °C angegeben und mit  $\zeta$  bezeichnet. Die zusammengesetzte Dielektrizitätszahl  $\zeta_c$  des Bodens ist damit

$$\zeta_{c} = \left(\theta \zeta_{w}^{\alpha} + (1-\eta)\zeta_{s}^{\alpha} + (\eta-\theta)\zeta_{a}^{\alpha}\right)^{\frac{1}{\alpha}}$$
 (3)

( $\theta$ : volumetrischer Wassergehalt;  $\eta$ : Porosität;  $\zeta_{s}$ ,  $\zeta_{w}$ ,  $\zeta_{a}$ : Dielektrizitätszahlen von Matrix, Wasser und Luft relativ zu Wasser bei 20°C;  $\alpha$ : Geometrieparameter). Die Dielektrizitätszahl von Wasser hängt, im Gegensatz zu denen von Luft und Matrix, stark von der Temperatur T ab

$$\zeta_{W}(T) = 1.023 \left\{ 1 - 4.579 \cdot 10^{-3} \cdot (T-25) + 1.19 \cdot 10^{-5} \cdot (T-25)^{2} + 2.8 \cdot 10^{-8} \cdot (T-25)^{3} \right\}$$
(4)

(nach Handbook of Physics and Chemistry, 64th Edition 1985).

Die Beziehung zwischen dem Wassergehalt  $\theta$  und der Dielektrizitätszahl  $\zeta_c$  ist in Abbildung 2 für eine Reihe hypothetischer Böden mit  $\alpha$ =+1, 0.5 und -1 dargestellt, wobei ein einfacher Zusammenhang  $\eta(\theta)$  und eine konstante Temperatur T=20°C angenommen wurden.

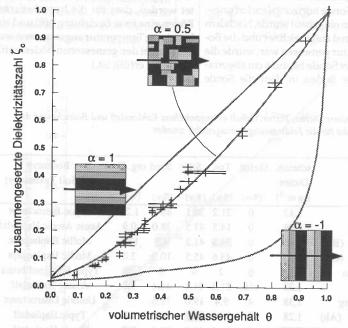


Abb. 2: Beziehung zwischen dem volumetrischen Wassergehalt eines Bodens und seiner Dielektrizitätszahl. Die durchgezogenen Linien zeigen das Modell (Gl. (3)) für eine Reihe hypothetischer Böden mit einem einfachen Zusammenhang  $\eta(\theta)$  bei einer festen Temperatur. (Die erste Ableitung von  $\eta(\theta)$  ist an der Stelle  $\theta$ =0.34 unstetig und bewirkt an dieser Stelle eine Unregelmässigkeit in den Kurven.) Die Ergebnisse der Feldmessungen sind als einfache Standardabweichungen eingezeich-

## Feldmessungen

Durch den Geometrieparameter  $\alpha$  in Gleichung (3) wird ein weiter Bereich von möglichen Beziehungen zwischen volumetrischem Wassergehalt und zusammengesetzter Dielektrizitätszahl beschrieben. Die Wassergehaltsmessung mit TDR weist dann echte Vorteile gegenüber andern Verfahren auf, wenn  $\alpha$  eine Konstante ist und insbesondere nicht vom Bodentyp abhängt. Dies wurde durch Messungen an verschiedenen Böden (Tab. 1) überprüft, und gleichzeitig wurde der optimale Wert von  $\alpha$  für natürliche Böden bestimmt.

An jeder Messstelle wurde ein kleiner Schacht ausgehoben, von dem aus die 30 cm lange TDR-Sonde horizontal in den ungestörten Boden eingebaut wurde. Nachdem das TDR-Signal aufgezeichnet und die Bodentemperatur gemessen war, wurde die Erde über der Sonde bis auf 6 cm abgetragen und der Boden, in dem die Sonde

steckte, mit drei Burgerzylindern ausgestochen, um den Wassergehalt thermogravimetrisch zu bestimmen. Ferner wurde die Porosität aus der gemessenen scheinbaren und der geschätzten reellen Dichte geschätzt. Die Dielektrizitätszahl der Bodenmatrix wurde aufgrund ihrer Zusammensetzung ebenfalls geschätzt. Neben diesen ungestörten Böden wurden noch ofentrockene Proben und reines Wasser gemessen.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 2 dargestellt. Sie stimmen grob mit der Reihe hypothetischer Böden überein, für welche der Geometrieparameter  $\alpha$ =0.5 ist. (Beim Vergleich von gemessenen und hypothetischen Böden muss beachtet werden, dass für die hypothetischen Böden eine feste Beziehung  $\eta(\theta)$  und eine konstante Temperatur angenommen wurde, was bei den gemessenen Böden natürlich nicht erfüllt ist.)

Tab. 1: Scheinbare Dichte, Textur, Gehalt an organischem Kohlenstoff und Bezeichnung der Böden, die für die Feldmessungen ausgewählt wurden.

Ort	scheinb. Dichte	Skelett	Ton	Silt	Sand	org. C	Bodentyp (US Soil Taxonomy)
	$[kg m^{-3}]$	[%w]	[%w]	[%w]	[%w]	[%w]	(00 0011 1 1110110111))
Abist	1.43	0	21.2	30.1	48.7	1.27	Aquic Eutrochrept
Buchberg	1.08	0	14.5	47.5	38.0	0.9	Aquic Arenic Hapludalf
Chnoden (Bt)	0.43	0	54.5	41.2	4.3	13.5	Mollic Haplaquept
Chnoden (Gr)	0.85	0	43.6	45.5	10.9	3.0	Mollic Haplaquept
Gamperfin	0.12	0	2	0	0	98	Typic Sphagnofibrists
Höri	1.22	<10	21.2	34.4	44.4	3.0	Arenic Hapludalf
Laufenburg	1.38	4	9.4	19.0	71.6	0.0	Umbric Distrochrept
Oberforst (Ah)	1.28	0	15.6	60.1	24.3	1.0	Typic Hapludalf
Oberforst (Bt)	1.44	0	21.3	59.3	19.4	0.4	Typic Hapludalf
Wallisellen	1.34	20	17.2	38.8	44.0	2.4	Typic Hapludalf
Winzlerboden	1.13	0	9.1	9.6	82.3	3.3	Typic Dystrochrept-
							Arenic Hapludalf
Zürichberg (Fi)	1.03	0	33.2	35.8	31.0	4.4	Aquic Hapludalf
Zürichberg (Bu)	1.12	0	23.5	37.1	39.4	4.1	Aquic Hapludalf

## Bestimmung des Parameters a

Um das Modell für die Dielektrizitätszahl von Böden (Gl. (3)) zu validieren, wird der Geometrieparameter \ausgrund der Messungen bestimmt. Hierfür wird die Funktion

$$\phi(\alpha) = \sum_{i} \frac{\left(\theta_{\text{grav}}^{i} - \theta\left(\zeta_{c}^{i} \zeta_{w}^{i} \zeta_{s}^{i} \zeta_{a}^{i} \eta_{r}^{i} \alpha\right)\right)^{2}}{\sigma_{\text{TDR}}^{i}^{2} + \sigma_{\text{grav}}^{i}^{2}}$$
(5)

definiert ( $\theta^i_{grav}$ : Mittelwert der mit je drei Burgerzylindern gemessenen volumetrischen Wassergehalte;  $\theta(\zeta_c^i/\zeta_w^i/\zeta_e^i/\zeta_a^i/\eta^i;\alpha)$ : mit Gleichung (3) berechneter Wassergehalt;  $\sigma^i_{TDR}^2$ : Varianz des Modells;  $\sigma^i_{grav}^i$ : Varianz der Messung; i: Index einer einzelnen Messung). Mit dem Levenberg-Marquardt Algorithmus (Press et al., 1986) wird  $\alpha$  so bestimmt, dass  $\phi(\alpha)$  minimal ist. Die Standardabweichung von  $\alpha$  wird mit einer

Monte-Carlo Simulation geschätzt. Das Ergebnis dieser Rechnungen ist

$$\alpha = 0.47 \pm 0.01$$
. (6)

In Abbildung 3 sind die thermogravimetrisch (Burgerzylinder) gemessenen Wassergehalte mit den aus TDR-Messungen berechneten verglichen.

Eine statistische Analyse (φ hat eine χ²-Verteilung) zeigt, dass der durch das Modell verursachte Fehler, verglichen mit den Messfehlern, nicht signifikant ist. In diesem Sinne ist das Modell für die Dielektrizitätszahl von Böden (Gl. (3)) validiert und kann zur Berechnung des volumetrischen Wassergehaltes verwendet werden:

$$\theta = \frac{\zeta_c^{\alpha} - (1 - \eta)\zeta_s^{\alpha} - \eta\zeta_a^{\alpha}}{\zeta_w^{\alpha} - \zeta_a^{\alpha}}$$
 (7)

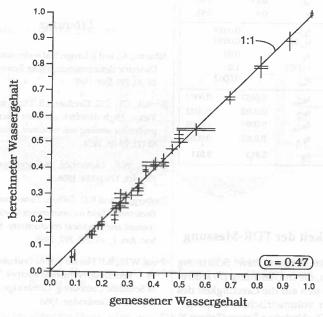


Abb. 3: Vergleich von thermogravimetrisch gemessenen (Burgerzylinder) und aus TDR-Messungen berechneten volumetrischen Wassergehalten (Gleichung (7) mit  $\alpha$ =0.47).

Tab. 2: Auswirkung typischer Mess- und Schätzunsicherheiten auf die Genauigkeit der Wassergehaltsmessung mit TDR für einen trockenen und einen nassen Boden. Die oberste Zeilengruppe gibt die angenommenen. Messwerte an. In der zweiten Gruppe sind typische Grössen für die Standardabweichungens der Messwerte angenommen (s,, s,, : Standardabweichungen der Laufzeit des elektromagnetischen Pulses im Boden bzw. im Wasser; L\_: Laufzeit im Wasser). In der dritten Gruppe sind die partiellen Standardabweichungen (s, ist beispielsweise der Fehler von θ, der durch denjenigen von η verursacht ist) und der gesamte zu erwartenden Messfehler sa für die beiden Beispiele zusammengestellt.

		trocken	nass
Messgrössen	θ	0.08	0.93
	ζc	0.03	0.93
	T [°C]	20	20
	ζs	0.05	0.05
	η	0.4	0.95
Messfehler	s <sub>L</sub> /L <sub>w</sub>		0059
	sL_/Lw	0.0	0059
	$s_{\eta}$	0.0	05
	s <sub>T</sub> [°C]	1.0	0
	Sζ.	0.0	0062
Fehler von θ	S <sub>0</sub> , ζ <sub>c</sub>	0.0057	0.0092
	S <sub>0,T</sub>	0.0002	0.0023
	$s_{\theta,\zeta_s}$	0.0094	0.0008
	S <sub>0,η</sub>	0.0063	0.0063
	Sθ	0.013	0.011

## Genauigkeit der TDR-Messung

Fehler in der Messung bzw. Schätzung der Grössen, die in Gleichung (7) auftreten, wirken sich auf die Genauigkeit des berechneten volumetrischen Wassergehaltes aus. Die Varianz s<sub>X</sub> einer Grösse X, die von den unkorrelierten Parametern p

abhängt und keine systematischen Fehler aufweist, ist

$$s_X^2 = \sum_i \left( \frac{\partial X}{\partial p_i} \right)^2 s_{p_i}^2 \tag{8}$$

wo s<sub>2</sub> die Varianz des Parameters p<sub>1</sub> ist. Die Varianz des berechneten Wassergehaltes ergibt sich, indem (8) auf (7), (4) und (1) angewendet wird. Auf die Wiedergabe der exakten Formeln wird zugunsten zweier Beispiele (Tab. 2) verzichtet. Die Genauigkeit einer absoluten Wassergehaltsmessung mit TDR beträgt in diesen Beispielen etwa 0.012. Wassergehaltsänderungen können noch wesentlich genauer erfasst werden, weil dann verschiedene Fehlerquellen (z.B. Porosität) wegfallen. Damit gehört TDR zu den genauesten und schnellsten Methoden, die zurzeit für die Messung des volumetrischen Wassergehaltes zur Verfügung stehen.

## Literatur

Alharthi, A., and J. Lange, Soil water saturation: Dielectric determination, Water Resour. Res., 23 (4), 591-595, 1987.

Birchak, J.R., C.G. Gardner, J.E. Hipp, and J.M. Victor, High dielectric constant microwave probes for sensing soil moisture, Proc. IEEE, 62 (1), 93-98, 1974.

Brown, W.F., Dielectrics, in Encyclopedia of Physics, 17, 1-154, 1956.

Dasberg, S., and F.D. Dalton, Time-domain reflectometry field measurements of soil water content and electrical conductivity. Soil Sci. Soc. Am. J., 49: 293-297, 1985.

Press, W.H., B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, and W.T. Vetterling, Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing. Cambridge University Press, Cambridge, 1986.

NÄHRSTOFFAUSWASCHUNG IN GROSSLYSIMETERN VERGLEICH ZWEIER FRUCHTFOLGEN AUF ZWEI BODENFORMEN

JAKOB NIEVERGELT

FAP Eidg. Forschungsanstalt für landwirtschaftlichen Pflanzenbau 8046 Zürich-Reckenholz

## 1. EINLEITUNG

Lysimeter ermöglichen u.a. die Bestimmung der Sickerwassermenge und der entsprechenden Auswaschverluste an Nährstoffen. An der FAP Reckenholz werden 12 wägbare Lysimeter von ca. 3,1 qm Oberfläche in vier Verfahren – zwei zehnjährige Fruchtfolgen auf zwei Bodenformen – kultiviert. Im Winterhalbjahr, wenn die Auswaschgefahr am grössten ist, kann in der Mehrzahl der Jahre eine Teil- oder Vollbrache mit einer Gründüngung verglichen werden (vgl. Abb.3). Die Hauptnährstoffe werden in mineralischer Form gedüngt nach den Richtlinien der Eidg. Landwirtschaftlichen Forschungsanstalten.

## 2. DIE WÄGELYSIMETER DER FAP

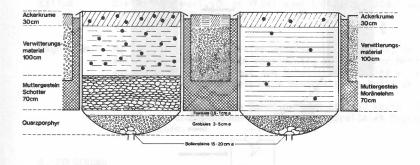


Abbildung 1. Schematischer Querschnitt durch die Wägelysimeter der FAP. Aufbau der zwei Bodenformen auf Schotter resp. Moränelehm.

Die Lysimeter-Grossgefässe sind aus Glasfibermaterial gefertigt. Ihr Volumen von rund sieben Kubikmetern wurde im Jahre 1979 schichtweise

Bulletin BGS 13, 123 - 128 (1989)

mit Bodenmaterial von zwei typischen Ackerstandorten des schweizerischen Mittellandes gefüllt:

Bodenform "Schotter" (in Abbildung 1 links): Braunerde auf Schotter, stark steinhaltig. sandiger Lehm, mässig tiefgründig

Bodenform "Moränelehm" (in Abbildung 1 rechts): Braunerde auf Moränelehm, schwach pseudogleyig, sandiger Lehm über Lehm, tiefgründig

Im untersten Teil der Gefässe ermöglichen chemische inerte Schichten aus Quarzporphyr unterschiedlicher Kiesgrössen ein ungehemmtes Abfliessen des Sickerwassers aus dem Bodenprofil. Durch den Auslassstutzen gelangt das Sickerwasser über ein Mengenregistriergerät (100 ml Wippe) in die Auffangwanne (Abb.2). Jeweils Ende Monat wird daraus ein Aliquot genommen und darin die Nitrat-, Calcium-, Magnesium- und Kaliumkonzentration bestimmt.

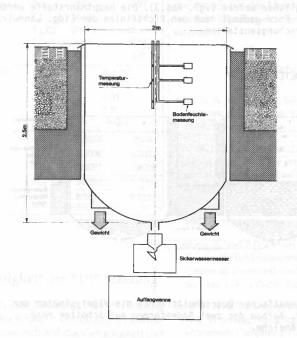


Abbildung 2. Wägelysimeter der FAP: Temperatur, Bodenfeuchte, Gewicht und Sickerwasser werden jede Stunde automatisch gemessen und elektronisch gespeichert.

## RESULTATE

Wegen anfänglichen Messungenauigkeiten sind die Ergebnisse erst ab Frühjahr 1982 berücksichtigt. In den Abbildungen 4 und 5 wird der Verlauf der Stickstoffauswaschung - in Form von Nitrat im Lysimetersickerwasser bestimmt - von 1982 bis 1988 gezeigt. Die gewählte Darstellungsform ermöglicht, über den Zeitraum von sieben Jahren Halbjahressummen zweier Verfahren grafisch zu vergleichen. Die Resultate insgesamt können wie folgt zusammengefasst werden:

## Stickstoff (Nitrat)

Meistens sind die Verluste auf dem flachgründigeren Schotterboden deutlich grösseer als auf dem tiefgründigen Moränelehmboden mit dem besseren Nährstoff- und Wasserspeichervermögen. Das Auswaschrisiko ist besonders gross im Winterhalbjahr

nach Kartoffeln.

Wintergetreide (Gerste, Weizen) steht bezüglich Nitratauswaschung im Winterhalbjahr näher bei einer Brache als bei einer Gründüngung (Rübsen) oder Kunstwiese.

Die Auswaschung von Nitrat kann im Winterhalbjahr bis 150 kg N pro Hektar ausmachen, sie variert unter den 4 Nährstoffen am meisten. Details siehe Abbildung 4 und 5.

Calcium

Die Auswaschung aus den beiden kalkreichen Böden bewegt sich in der Grössenordung von 500 kg/ha Ca pro Jahr, sie ist wenig von der Kultur beeinflusst.

Kalium

Die Auswaschverluste an K betragen bei beiden Böden weniger als 10 kg/ha im Jahr. Abbil and J Wagnigstmeter dor FAP: Die beiden Fruchtfolger

Magnesium

Mg ist das einzige der vier untersuchten Elemente, das aus dem Morändelehmboden regelmässig in grösserer Menge ausgewaschen wird als aus dem Schotterboden. Dies wird auf bedeutende Unterschiede im Mg-Gehalt des Muttergesteins zurückgeführt. Pro Jahr werden aus dem Schotterboden etwa 40 kg/ha und

aus dem Moränelehmboden ungefähr das Doppelte an Magnesium

A la distino fadets e do reches agromantques de lantch-Rockenh

ausgewaschen.

Mit den vorliegenden Ergebnissen wird die Wichtigkeit einer standortgemässen Düngungspraxis insbesondere beim Stickstoff bestätigt. Auf einem Boden mit geringem Nährstoff- und Wasserspeichervermögen soll entsprechend weniger Stickstoff gedüngt werden als auf einem Boden mit grossem Ertragspotential. Beim heutigen Ertragsniveau in der schweizerischen Landwirtschaft können die Kulturpflanzen, auf flachgründigem Boden vor allem, wegen Wasserstress häufig nur wenig Stickstoff aufnehmen; bei unangepasster Düngung bleibt dann nach der Ernte viel mobiler Stickstoff im Boden zurück und kann in der Folge ausgewaschen werden.

Fruchtfolge	e A			Fruchtfolge	В
5 making bay	_4	1.Apri	1 050	ilekshekstli	0.00
Sommerweizen	SW	1982	S	Zuckerrüben	ZR
Gründüngung	GD	1983	-W	Brache	Br
Kartoffeln	K _	1302	-W	Sommerweizen	SW
Winterweizen	WW	1984	S	Gründüngung — — — — – Körnermais	KM
Gründüngung	GD	102020	_W	Brache	Br
Zuckerrüben	ZR	1985	S	Sommerweizen	SW
Brache	Br	redin -	W	Gründüngung	GD
Sommerweizen	SW	1986	S W	Kartoffeln	K
Wintergerste	WG	1987	S .	Winterweizen	WW
Gründüngung	GD	s ann s	_W		
<u>Kartoffeln</u>	K	1988	S	Kunstwiese	KW
		30.Sep	tember		

Abbildung 3. Wägelysimeter der FAP: Die beiden Fruchtfolgen vom 1.4.1982 bis zum 30.9.1988

#### 5. RESUME

Lessivage des substances mitritives dans des grands lysimètres.Comparaison de deux rotations de cultures dans deux types de sols.

A la station féderale de recherches agronomiques de Zurich-Reckenholz 12 lysimètres pesables, d'une surface de 3.1 m² chacun, sont cultivés depuis 1980. Deux rotations de cultures agricoles sont répétées trois fois dans deux types de sol. Le but principal de la recherche est d'étudier l'influence des facteurs naturels: eau, sol, lumière et température, sur la craissance des cultures et sur le lessivage des substances nutritives.

On présente les valeurs hexamensuelles de pertes d'azote sous forme de nitrate pour les années 1982 a 1988; on résume le lessivage de ces années pour les éléments azote, calcium, magnésium et potassium. La conséquence de ces recherches souligne l'importance d'adapter les doses d'engrais à la potentialiaté du sol.

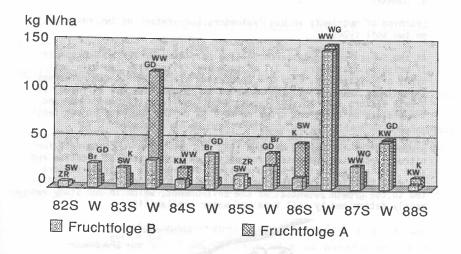


Abbildung 4. Vergleich der Stickstoffauswaschung zweier Fruchtfolgen (Abb.3) auf einem Schotterboden 1982 bis 1988 mittels Halbjahressummen (Wägelysimeter der FAP).

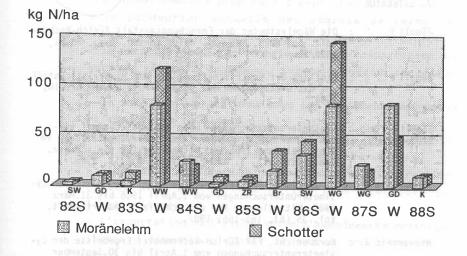


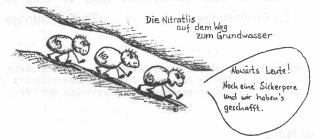
Abbildung 5. Vergleich der Stickstoffauswaschung einer Fruchtfolge (Fruchtfolge A von Abb.3) auf zwei Bodenformen 1982 bis 1988 mittels Halbjahressummen (Wägelysimeter FAP).

## 6. SUMMARY

Leaching of nutrients in big lysimeters.Comparation of two rotations on two soil types.

At the Swiss Federal Research Station for Agronomy Zurich-Reckenholz 12 weighing lysimeters of 3.1  $\rm m^2$  each are filled with two main soil types of Switzerland. They are cultivated since 1980 in two rotations. The primary interest of this study is to investigate the influence of growth factors such as soil types, water availability, radiation and temperature on different crops as well as on the leaching of nutrients.

In this paper data of the nitrogen loss due to leaching of nitrate are presented for the period between 1982 and 1988. The leaching data for nitrogen, calcium, magnesium and potassium in function of rotation and soil type are summarized and discussed. The results strongly support the view that fertilization, especially with nitrogen, has to be adapted to the growth potential of the environment, which in our study was mainly determined by soil type and water availability.



## 7. LITERATUR

Jäggli F. : Die Wägelysimeter der Forschungsanstalt Zürich-Reckenholz. Jahrbuch, Schweiz. natur'forsch. Ges., 58-61, 1980/81.

Jäggli F. : Einfluss der Bewirtschaftung auf den Mineralstickstoff und das Sickerwasser des Bodens. "Die Grüne" Nr. 10, 1984.

Jäggli F. und: Lysimeteruntersuchungen über den Wasserbedarf verschiedener Kulturen sowie die Sickerwasserbildung im Winterhalbjahr 1985/86. Mitteilung für die schweiz. Landwirtschaft, S. 230-236, Vol. 34 (11), 1986.

Nievergelt J.: Kurzbericht. FAP Zürich-Reckenholz: Ergebnisse der Lysimeteruntersuchungen vom 1.April 1986 bis 31.März 1987. Mitteilungen für die schweiz. Landwirtschaft, Vol. 35 (6), 165-166, 1987.

Nievergelt J.: Kurzbericht. FAP Zürich-Reckenholz: Ergebnisse der Lysimeteruntersuchungen vom 1.April bis 30.September 1987. Mitteilungen für die schweiz. Landwirtschaft, Vol. 35 (12), 342-344, 1987.

Nievergelt J.: Kurzbericht. FAP Zürich-Reckenholz: Ergebnisse der Lysimeteruntersuchungen vom 1.0ktober 1987 bis 31.März 1988, Landwirtschaft Schweiz, Vol.1 (3), S. 136, 1988.

## GYRISCOP: un plan de fumure intégré

E. Mathys, Fabrique de produits chimiques, Uetikon

## Définition:

Gyroscop est un plan de fumure qui prend en considération l'état de fertilité de toutes les parcelles d'une exploitation, en tenant compte des engrais de ferme, résidus de récoltes et rendements escomptés en se basant sur sur la rotation des cultures.

Méthode: GYROSCOP procède en trois étapes distinctes.

- 1. Enquête technique: cette enquête a pour but de cerner le problème de la fumure au niveau de l'exploitation agricole. Un conseiller technique se fait une image très précise de l'exploitation par une interview minutieuse de l'agriculteur. Sur la base de cet entretien, il rempli une fiche de base contenant tous les renseignements propres à l'exploitation tels que:
- la production annuelle des engrais de ferme, en fonction des différents animaux et du type de stabulation
- la répartition de ces engrais de ferme (répartition par surface réelle d'épandage, type d'engrais et époque d'application
- la rotation des cultures avec les rendements escomptés et résidus de récolte
- la liste de toutes les parcelles de l'exploitation avec les cultures en place lors des prélèvements
- l'époque d'application de la fumure PK, le fractionnement de l'azote (tels qu'ils sont pratiqués par l'agriculteur)
- l'importation ou l'exportation d'amendements organiques (boues d'épuration, fumier de poules, purin de porcs, etc.)
- la nature et l'utilisation des herbages (graminées, légumineuses, nombre de coupes ou pâtures)

Le remplissage de la fiche de base est un travail

Bulletin BGS 13, 129 - 131 (1989)

d'importance capitale, le calcul du plan de fumure étant ensuite basé sur ces renseignements.

- 2. Analyse de terre: les échantillons de terre de toutes les parcelles d'une exploitation sont prélevés par des personnes compétentes, formées spécialement pour ce tavail. Le prélèvement constitue une opération importante dans le déroulement d'une analyse de terre. Les échantillons sont analysés par les laboratoires des stations fédérales de recherche agronomique selon les méthodes officielles en vigeur (caractéristiques physico-chimique, état calcique, pH, indice P2O5 et K2O ainsi que Mg et matière organique).
- 3. Plan de fumure: grâce aux informations recueillies dans la fiche de base (rotation des cultures, résidus de récolte, engrais de ferme etc), le plan de fumure est établi selon les méthodes officielles préconisées par les stations fédérales de recherche agronomique (Directives de fumure pour les grandes cultures et les herbages en Suisse romande, Station fédérale de recherches agronomiques de Changins et Commission romande des fumures de l'AIASR, 1987). Les caractéristiques principales de ce plan de fumure intégré sont les suivantes:
- la fumure d'entretien est adaptée aux objectifs de rendements. L'aspect qualitatif (forme des éléments nutritifs, fractionnement des apports) ainsi que l'aspect quantitatif (besoins des récoltes après déduction des engrais de ferme, résidus de récolte etc.) sont pris en considération, ceci pour toutes les cultures de la rotation. Ce plan de fumure est donc valable plusieurs années.
- la fumure de redressement est adaptée aux conditions particulières des parcelles déficientes. Les correctifs tiennent compte de la compacité et du pH des sols, formes des éléments nutritifs, époque d'application, chaulage, etc.

## Conclusions:

- le plan de fumure intégré "GYROSCOP" est raisonné, efficace, très proche de la pratique. Il permet la distinction très importante entre fumure d'entretien et fumure de redressement. Les objectifs d'un tel plan de fumure global sont:
- l'obtention de rendements optimums adaptés aux conditions spécifiques d'une exploitation
- un bilan équilibré entre l'exportation et l'importation d'éléments nutritifs
- la correction de l'état de fertilité de parcelles déficientes
- limiter les pertes d'éléments nutritifs, avec leurs effets négatifs pour l'environnement en proposant des formes d'éléments nutrifs adaptés aux propriétés des sols
- avoir un plan de fumure valable pour plusieurs années. Ce travail est donc à refaire selon la durée de la rotation et le rythme des analyses de terre soit en principe tous les 5-6 ans.

## EVALUATION DE LA STABILITE STRUCTURALE DES SOLS

J-A. Neyroud et G. Christinet, RAC-Changins, NYON

ZUSAMMENFASSUNG Eine Methode zur Messung der Krümelstabilität wurde auf mehr als 900 Bodenproben angewendet. Es hat sich gezeigt, dass die ersten Phasen der Probenahme und -Vorbereitung kritisch sind : die Arbeitsmethodik soll genau eingehalten werden, sonst steigt der menschliche Fehler zu hoch. Die Krümelstabilität ist schon zu einem grossen Teil durch die permanenten Bodeneigenschaften bestimmt. So werden Gruppen von "analogen" Böden gebildet. Innerhalb solcher Gruppen können anbautechnische Massnahmen mit relativ gutem Erfolg unterschieden werden : organische Düngung, Fruchtfolge, Verdichtung, Erosion.

## Introduction

La stabilité structurale d'un sol est une mesure particulièrement difficile à apprécier. En effet, de nombreux facteurs contribuent à la stabilité, et aucune analyse ne saurait tenir compte de chacun d'entre eux. Il en résulte que chaque méthode décrite privilégie un aspect particulier de stabilité: comportement vis-à-vis de l'eau, résistance mécanique, étude au champ sur le sol intact, étude en laboratoire sur des échantillons préparés,...

## La méthode

Nous avons adopté et légèrement modifié une méthode d'origine française (S. Hénin, Cours de Physique du sol, pp 41-138, 1976, ORSTOM éditeurs). Dans cette méthode, on essaye de tenir compte de l'influence d'un maximum de facteurs sur la stabilité; c'est ainsi que l'analyse aboutit à deux résultats complémentaires, les indices S (d'instabilité) et K (de stabilité).

Après de nombreux essais, nous sommes arrivés à la conclusion que, malgré tous les efforts de standardisation, l'influence de l'opérateur reste très grande. C'est pourquoi le protocole expérimental décrivant le prélèvement et le conditionnement doit être suivi avec une rigueur extrême.

Un des points cruciaux de la procédure est le prélèvement au champ. Il importe de prélever un échantillon représentatif de mottes n'ayant subi aucune contrainte par les outils, et possédant un degré d'humidité qui permette un premier émiettement sans recours à des forces excessives. Un soin particulier est à apporter au conditionnement et au transport de l'échantillon : à noter que cette remarque est tirée des conclusions d'un essai comparatif effectué par le groupe de travail SSP texture et structure.

L'étape suivante, le séchage au laboratoire des échantillons, n'est pas moins importante. Les mottes ramenées du champ sont brisées à la main au fur et à mesure du séchage du sol à l'air. Cette action d'écrasement est à répéter plusieurs fois, dès que l'on peut briser les blocs sans y laisser de marques de doigts.

Au bout de quelques jours de séchage, l'échantillon est forcé au travers d'un tamis de 2 mm, puis laissé au repos durant plusieurs semaines.

Il est possible que la réduction à 2 mm du diamètre des agrégats fasse disparaître quelques propriétés naturelles du sol en place, mais cet aspect n'a pas été vérifié dans notre laboratoire.

La suite de la manipulation est décrite dans le protocole expérimental.

L'essais comporte une analyse d'instabilité dans l'eau, sur des échantillons pré-traités à l'alcool, au toluène, ou non traités. Il est complété par un test de percolation en conditions standardisées. Notons qu'un nombre suffisant de répétitions de l'analyse est prévu, ce qui permet de s'assurer de la bonne répétabilité des valeurs obtenues.

## L'interprétation : h sansulfanill sa sausse shasa ab exerce du sebutible estima

Lorsqu'on compare les résultats obtenus sur des sols quelconques, on est parfois surpris par l'ampleur des différences entre les chiffres obtenus. Inversément, des comparaisons de techniques et de procédés culturaux sur les mêmes parcelles donnent des résultats parfaitement cohérents et explicables. L'interprétation est donc possible par comparaison de valeurs relatives, elle ne l'est plus dans l'absolu.

Après avoir effectué plus de 900 analyses sur des sols placés dans des conditions très différentes, nous sommes arrivés à la conclusion que la

stabilité structurale résulte de deux groupes principaux de facteurs :

- composante DONNEE de la stabilité structurale
- composante ACQUISE de la stabilité structurale

La composante DONNEE est liée aux propriétés élémentaires du sol : texture, matière organique,... Ces propriétés déterminent a-priori une certaine stabilité structurale. Ce n'est qu'à l'intérieur d'un même groupe de sols "analogues" que la comparaison des indices S et K est possible. Il est en effet illusoire de comparer la stabilté structurale d'un sol argileux à celle d'un sol sableux.

Des analyses en régression multiple, et d'autres méthodes statistiques fines (par exemple l'analyse de nuées dynamiques, "cluster analysis") permettent de démontrer une relation de base entre la stabilité structurale, le taux de matière organique et la distribution granulométrique. Il devient ainsi possible de déterminer une plage de valeurs satisfaisantes pour chaque type de sol, et de l'utiliser comme référence pour les résultats nouveaux.

L'histoire culturale récente du sol joue un rôle important. Voici par exemple les valeurs moyennes des indices S et K séparés en fonction du type cultural:

	Indice S	Indice K
Prairie	0.33	14.21
Sol agricole	1.26	10.68
Sol viticole	7.56	Per de laboratismi serati
Sol maraîcher	3.44	3.95

La composante ACQUISE traduit les conséquences des pratiques culturales récentes. Au sein des groupes précédemment définis (part DONNEE), elle permet une différenciation fine, et une interprétation valable : on peut ainsi vérifier l'importance des apports organiques, la valeur des assolements les plus divers, la sensibilité au tassement, à l'érosion, etc... Voici par exemple l'effet de la fumure organique, dans un essai de

notre Station de Changins d'une durée de 11 ans :

	Fumure organique	Indice S 1977	Indice S 1988
111 1	Aucune	1.6	2.0
	Paille + 40N	1.0	1.4
	Fumier	s description 1.1	1.7

## Conclusion

Notre méthode de mesure de la stabilité structurale nous a apporté de nombreux enseignements précieux. Toutefois, l'interprétation directe des résultats n'est possible que par référence à une base de données bien fournies, permettant de définir des groupes de sols homogènes et représentatifs des types de sols et des types culturaux. Une exploitation directe du résultat sur ordinateur personnel lié à la base de données est actuellement testée.

Il convient de préciser que les conditions impératives à respecter dans l'exécution de cette analyse la rendent difficile à généraliser et à appliquer dans des laboratoires différents, car l'influence de l'opérateur reste malheureusement assez grande.

Quelques problèmes ne sont pas encore résolus, comme par exemple l'influence de la période de prélèvement, et celle de l'état du sol à cet instant. Il nous paraît que quelques économies de temps pourraient être réalisées : lorsque les résultats de la mesure de l'indice S sont suffisamment démonstratifs, on pourrait renoncer à la mesure de l'indice K.
Un robot de laboratoire serait peut-être en mesure d'effectuer une partie du travail manuel.

AGGREGATSTABILITÄTSMESSUNGEN UNTER KÜNSTLICHER BEREGNUNG

#### V.PRASUHN

Geographisches Institut der Universität Basel, Forschungsgruppe Bodenerosion, Klingelbergstr. 16.

## 1. EINLEITUNG

Unter Aggregatstabilität wird im allgemeinen die Widerstandsfähigkeit eines Bodengefüges gegenüber verschiedenen mechanischen Beanspruchungen verstanden. Dabei muss man die Verschlämmumgsneigung bzw. Wasserstabilität und die Sackungsneigung bzw. -stabilität unterscheiden, die mit völlig verschiedenen Methoden zu erfassen sind. Der Aggregatstabilität als Mass für die Verschlämmungsneigung des Bodens kommt in der Bodenerosionsforschung zentrale Bedeutung zu, da sie die Infiltrationskapazität und damit auch Oberflächenabfluss und abtrag entscheidend beeinflusst. Daher wurde die Aggregatstabilität schon oft als ein Index für die Erodibilität verwendet (z.B. R.B.BRYAN 1976). Die konventionelle Methode der Nass-Siebung nach R.E. YODER (1936) soll im folgenden ersten Ergebnissen der Aggregatstabilitätsmessung durch Beregnung (vgl. H.KOEPF 1956, M.KAINZ & A.WEISS 1988, M.KRAMER 1987 und H.-G.FREDE et al. 1988) gegenübergestellt werden.

#### 2. METHODEN

Trockensiebung luftgetrockneter Oberbodenproben (0-10 cm) der Aggregatgrössenklassen 1-2, 2-3, 3-5 und 5-8 mm. Eine Einwaage von je 40 g Boden auf ein Sieb mit 1 mm Maschenweite ergibt eine einlagige Schicht. Der Siebsatz (1 mm und 0,25 mm) wird 7 Minuten lang unter der Beregnungsanlage beregnet. Es handelt sich um einen Kapillarregner, der Tropfen gleicher Grösse erzeugt, die durch ein Verteilersieb in ein natürliches Tropfenspektrum zerfallen. Die Fallhöhe beträgt 4,5 m, die daraus resultierende Fallgeschwindigkeit ergibt ca. 80% der Endenergie. Bei einer Intensität von 1,15 mm/min, die einem Starkregen entspricht, ergibt sich eine kinetische Energie von 22,4 Jm mm bzw. bei einer Beregnungsdauer von 7 Minuten (=8,05 mm Niederschlag) von 179,9 J m ...

Die Siebe werden nach der Beregnung einmal kurz in einem Eimer unter Wasser getaucht und hin und her bewegt, um Wassermenisken sowie Verschlämmungen zu beseitigen und um das am Siebrand abgelagerte Splashmaterial durchzuspülen.

Die Bodenrückstände auf den Sieben werden in Bechergläser überführt und bei 105°C getrocknet. Sie ergeben den Anteil wasserstabiler Aggregate >1 mm und >0,25 mm, woraus sich der Anteil <0,25 mm errechnen lässt. Der Anteil wasserstabiler Aggregate >1 mm und der Anteil wasserinstabiler Aggregate <0,25 mm bilden die Indexwerte, die für die Beurteilung der Aggregatstabilität herangezogen wurden.

Bulletin BGS 13, 137 - 142 (1989)

Parallelmessungen an luftgetrockneten und angefeuchteten Proben wurden für jede Aggregatgrössenfraktion durchgeführt. Die Befeuchtung der Proben erfolgte durch Sprühnebel über einen Zeitraum von 24 h, so dass eine sehr langsame und vollständige Durchfeuchtung gewährleistet war. Die Bodenfeuchte lag zwischen 15 und 25 Gew-%.

Gleichzeitig wurde eine Nass-Siebung mit ebenfalls 40 g lufttrockenen und angefeuchteten Aggregaten aller Proben in Anlehnung an R.E.YODER (1936) durchgeführt. Es wurde bei einer Hubhöhe von 14 cm 5 min mit 35 Umdrehungen gesiebt.

Die Bodenproben stammen von Äckern, Wiesen und Bodenerosionstestparzellen der Basler Erosionsuntersuchungsgebiete (V.PRASUHN & D.SCHAUB 1988). Die bodenphysikalischen und -chemischen Eigenschaften zeigt Tab.1.

## 3. ERGEBNISSE DES METHODENVERGLEICHS

Die beiden gewählten Indices - Anteil wasserstabiler Aggregate >1 mm und wasserinstabiler Aggregate <0,25 mm - entsprachen sich in den meisten Fällen, so dass sich die Interpretation der Resultate auf den erstgenannten Index beschränken kann.

## 3.1 <u>Vergleich der Varianten Beregnung trocken (Btr) und Beregnung feucht (Bfe)</u>

Bei der Variante Btr kommt es bei allen Böden und bei allen Aggregatgrössenfraktionen zu einer grösseren Zerstörung der Aggregate als bei der Variante Bfe (Tab.2 u. Abb.1). Vergleicht man die einzelnen Aggregatgrössenfraktionen untereinander, so ergibt sich ein noch differenzierteres Bild. Danach scheinen grössere Aggregate beständiger zu sein. Dies hat jedoch z.T. einen methodischen Fehler, da die grösseren Aggregate bei gleicher Einwaage eine geringere Oberfläche haben und daher nur seltener von einem Tropfen getroffen werden. Ausserdem wird bei ihnen mehr Energie benötigt, um sie durch das Sieb zu spülen, als dies bei kleineren Aggregaten der Fall ist. Die plötzliche Befeuchtung erfolgt bei den kleinen Aggregaten also schneller, d.h. die Luftsprengung wirkt intensiver. Entsprechend sind die Unterschiede zwischen den Grössenklassen bei der Variante Bfe auch wesentlich geringer. Daher ist der Einfluss der Aggregatgrösse auf die Aggregatstabilität als relativ unbedeutend einzuschätzen, weshalb im weiteren nur mit den Durchschnittswerten aller Fraktionen gearbeitet wird.

Vergleicht man die Werte der Varianten Btr und Bfe, so ist eine deutliche, lineare Beziehung zu erkennen (Abb.2). Je höher die Stabilität der Böden, desto geringer sind die Unterschiede zwischen den beiden Varianten. Bildet man die Quotienten aus Bfe und Btr, ergeben sich bei den tonhaltigen Juraböden Werte von 1,02-1,45, bei den Lössböden dagegen Faktoren von 2,30-12,50. Dies bedeutet, dass bei den Tonböden die Wahl der Methode bzw. der Feuchtigkeitsgehalt der Probe keinen grossen Einfluss auf die Stabilität der Aggregate hat. Die Lössböden sind dagegen in lufttrockenem Zustand erheblich labiler, die Bodenfeuchte spielt hier also eine wichtige Rolle. Dies hat auch Bedeutung für die Erosionsanfälligkeit der Lössböden, beispielsweise bei Sommergewittern auf trockenen Boden.

ab. 1: Bodenphysikalische und bodenchemische Eigenschaften.

ž	Boden	Gebiet	Sand (%) 2-0,063mm	Schluff (%) 0.063-0.002 mm	Ton (%) < 0.002mm	Bodenart	C-Gehalt (%)	PH-V H <sub>2</sub> O	pH-Wert 20 KCI	Nährstoffe (ppm), Al-Extraktion Ca Mg K P,Oc.	(mdd)	Al-Exti	ak tion P,Os
-	Kalklehm Braunerde	Jura 1	6	49	42	L13	2.3	7.66	7.00	> 40 000	418	208	<u> </u>
2	Kalklehm-Braunerde	Jura I	6	36	55	F	3,0	7,43	6.76	11 320	485	218	42
m	Kalklehm-Braunerde	Jura 1	6	46	45	F	2,8	7.06	6,65	> 40 000	329	184	13
4	Kalklehm-Braunerde	Jura II	13	45	42	L13	2.0	7,49	10'1	24 000	234	152	20
ß	Kalklehm-Braunerde	Jura II	9	48	46	ī	3,8	6,80	6,42	10 150	312	171	254
9	Rendzina	Jura I	10	35	55	Ŧ	5,1	7,22	6,78	> 40 000	346	514	=
7	Schotterbraunerde	Hochrhein	20	42	38	L13	1,7	7,82	7,00	5 890	1 500	110	22
00	Loss-Parabraunerde	Hochrhein	113	72	21	NI4	1,4	6,56	5,55	2740	138	126	80
6	Loss-Parabraunerde	Feuerbach	4	16	20	014	2,3	6,64	5,91	5 930	246	89	145
0	Loss-Parabraunerde	Feuerbach	20	52	28	Lo	1,5	7,54	7.06	> 20 000	500	526	440
-	Loss-Parabraunerde	Feuerbach	4	80	91	UI3	1,1	6,01	5,09	1 187	70	195	83
12	Regenwurmkot	Jura I	9	41	53	E	6,1	1		> 40 000	580	374	8
13	Regenwurmkot	Jura I	10	47	43	113	6,3	1	1	11 140	519	416	392

. 2: Anteil wasserstabiler Aggregate > 1 mm in % der Einwaage nach 7 Minuten Baregnung von Iufttrockene und angefeuchteten Aggregaten.

. SERI HUMBUR O & PRUZAWI, V.

densbired an

## 3.2 <u>Vergleich der Varianten Beregnung trocken (Btr) und Nass-</u> Siebung trocken (Ntr)

Die Ergebnisse beider Varianten ähneln sich stark (r=0,98). Die insgesamt geringere Stabilität der Variante Ntr gegenüber Btr zeigt deutlich, dass der Effekt der Luftsprengung den der kinetischen Energie aufprallender Regentropfen klar überlagert. Dieser Effekt ist bei den Lössböden besonders gross, wo bis zu 50% mehr Aggregate zerfallen gegenüber durchschnittlich nur 10% bei den Tonböden (Abb.1).

## 3.3 <u>Vergleich der Varianten Beregnung feucht (Bfe) und Nass-</u> Siebung feucht (Nfe)

Auch diese beiden Varianten kommen zu vergleichbaren Resultaten. Allerdings zeigt hier die Variante Nfe die höhere Stabilität, da nur die mechanische Abrasion durch die Reibung der Aggregate gegeneinander und mit dem Sieb sowie der Strömungsdruck des Wassers einen Aggregatzerfall bewirken, während bei der Variante Bfe die Krafteinwirkung durch die kinetische Energie der Regentropfen eine Zerstörung verursacht.

## 4. URSACHEN DER STANDORTUNTERSCHIEDE

Die Unterschiede in der Aggregatstabilität der Standorte erklären sich zum einen aus der verschiedenen Körnung. Die Tonböden zeigen insgesamt eine wesentlich höhere Stabilität als die Lössböden. H.KOEPF (1956) kommt bei einem Vergleich zu sehr ähnlichen Stabilitätswerten. Zum anderen besteht eine sehr deutliche Beziehung zur organischen Substanz. Nach K.CHA-NEY & R.S.SWIFT (1984), die eine sehr hohe, signifikante Korrelation fanden, hat die organische Substanz den grössten Einfluss auf die Aggregatstabilität. Nach Abb.3 zeigt sich bei beiden Varianten (Btr u. Bfe) eine sehr enge, lineare Beziehung (r=0,93 bzw. 0,98) für C-Gehalte bis 3%, über 3% findet man nur noch eine geringe Zunahme der Stabilität, erklärbar durch die ohnehin schon hohe Aggregatstabilität (80-93%).

## 5. ZUSAMMENHANG AGGREGATSTABILITÄT - BODENEROSION

Die gezeigten Unterschiede der Aggregatstabilität der einzelnen Böden stehen in gutem Einklang mit der sehr verschiedenen Erosionsanfälligkeit und Erosionsdynamik der jeweiligen Standorte und sind ein wichtiger, wenn nicht sogar der entscheidende Faktor dafür. Die Lössböden zeigen eine hohe Erosionsdisposition mit einem durchschnittlichen jährliche Abtrag von 5t/ha und Spitzenwerten für Einzeläcker von bis zu 95 t/ha. Flächenhafte Abspülung aufgrund starker Verschlämmungen überwiegen deutlich und das Maximum der Abträge findet im Juli, nach Sommergewittern, statt. Die Tonböden liegen mit durchschnittlich 2 t/ha und Spitzenwerten von 25 t/ha deutlich niedriger, wobei lineare Erosion, bei der meist ganze Aggregate oder Erdklumpen abtransportiert werden, dominiert. Die meisten Ereignisse finden bei Bodenwassersättigung im Frühjahr oder Herbst statt und beruhen auf Interflow oder Schneeschmelze (V.PRASUHN & D.SCHAUB 1988).

Auch M.KAINZ & A.WEISS (1988) zeigen, dass die Methode der Beregnung zur Aggregatstabilitätsmessung am ehesten dem natürlichen Geschehen entspricht und geben Korrelationskoefizienten von 0,88 (Trockenberegnung) und 0.90 (Nassberegnung) zum Bodenabtrag an.

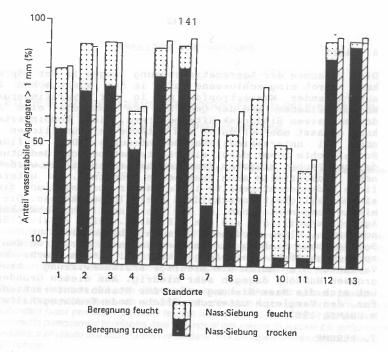


Abb.1: Unterschiede in der Aggregatstabilität der untersuchten Standorte bei der Anwendung verschiedener Methoden.

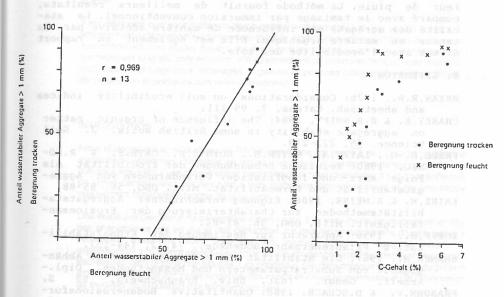


Abb.2: Einfluss der Bodenfeuchte auf die Aggregatstabilitat. Vergleich der Varianten Beregnung trockener und feuchter Aggregate.

Abb.3: Beziehung zwischen Aggregatstabilität und C-Gehalt des Bodens.

## 6. FAZIT

Die Ursachen der Aggregatzerstörung liegen in der Sprengwirkung durch eingeschlossene Luft, in der kinetischen Energie aufprallender Wassertropfen und in der Hydratisierung der Kornoberflächen und der Quellung des Tons, die eine Abnahme der kohäsiven Bindungskräfte bewirken. Diese kombinierte Wirkung erfasst man nur durch die Methode der künstlichen Beregnung bei unterschiedlicher Bodenfeuchte. Dem Einfluss der Bodenfeuchte kommt dabei einerseits methodische Bedeutung zu, da nur Proben gleicher Feuchtegehalte verglichen werden können, andererseits auch praktische Bedeutung, da unterschiedliche Bodenfeuchtegehalte in der Natur vorliegen und die Erosionsanfälligkeit entscheidend beeinflussen können. Die dynamische Komponente, nämlich die jahreszeitliche Schwankung der Aggregatstabilität, wie sie z.B. H.-G. FREDE et al. (1988) beschreiben, blieb in diesem Versuch unberücksichtigt.

Bei der Nass-Siebung war bei der Variante Ntr durch den Luftsprengungseffekt der Aggregatzerfall extrem hoch, bei der Variante Nfe durch die niedrige Krafteinwirkung trotz der grossen Hubhöhe dagegen sehr niedrig. Aus diesen Gründen eignet sich die Nass-Siebung weder für Standortunterschiede noch für den Vergleich unterschiedliche Bodenfeuchtegehalte (vgl. M.KRÄMER 1987).

## 7. RESUME

L'article présente une méthode de mesure de la stabilité des agrégats. A l'état sec et à l'état humecté, les agrégats du sol sont exposés aux précipitations artificielles d'un simulateur de pluie. La méthode fournit de meilleurs résultats, comparé avec le tamisage par immersion conventionnel. La stabilité des agrégats est influencée de manière décisive par la teneur en matière organique. Elle est également en rapport direct avec l'érodibilité des sols.

## 8. LITERATUR

BRYAN,R.B., 1976: Considerations on soil erodibility indices and sheetwash. Catena, 3, 99-111.

CHANEY, K. & R.S.SWIFT, 1984: The influence of organic matter on aggregate stability in some British soils. J. Soil Science, 35, 223-230.

FREDE,H.-G., LATIV,A., MEYER,B., ROTH,C.H., GÄTH,S. & R.KÖ-NIG, 1988: Zeitliche Schwankungen der Erodibilität als Folge kurz- und langfristiger Veränderungen von Aggregatstabilität und Permeabilität. Mitt. DBG, 56, 85-88.

KAINZ,M. & A.WEISS, 1988: Eignung verschiedener Aggregatstabilitätsmethoden zur Charakterisierung der Erosionsanfälligkeit. Mitt. DBG, <u>56</u>, 81-84.

KOEPF,H., 1956: Apparatur zur Bestimmung der Krümelstabilität. Z. Pflanzenernähr. Bodenkde., 74, 2, 144-157.

KRÄMER,M., 1987: Die Stabilität von Bodenaggregaten in Abhängigkeit von Substratparametern und Messmethoden. Dipl.-Arbeit, Geogr. Inst. Univ. Braunschweig, 88 S.

PRASUHN, V. & D.SCHAUB, 1988: Quantitative Bodenerosionsforschung auf schweizerischen Agrarflächen. Bull. BGS, 12, 217-220.

YODER,R.E., 1936: A direct method of aggregate analysis of soils, and a study of the physical nature of erosion losses. J. Americ. Soc. Agron., 28, 337-351.

## ARBEITEN VOM VORJAHR

## ETUDE IN SITU DES TRANSFERTS COUPLES EAU-SELS DANS DES SOLS A NAPPE PEU PROFONDE

P.-F. Lavanchy, A. Mermoud, Institut de Génie Rural, Hydrologie et Aménagements, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

#### RESUME

La plaine du Rhône valaisanne (amont du Lac Léman) est affectée en plusieurs endroits par des problèmes culturaux liés à une salinité excessive du sol. Afin de mieux comprendre les mécanismes de salinisation et de proposer une gestion appropriée du système sol-eau-plante, 4 sites d'observations abondamment dotés d'équipements de mesures ont été installés.

Il apparaît clairement qu'à partir des mois d'avril/mai, en dehors des épisodes pluvieux, la texture limono-sableuse des sols et la faible profondeur de la nappe assurent un écoulement ascendant quasi permanent à travers la zone non saturée. Ceci se traduit par des profils d'humidité pratiquement invariables dans le temps et des valeurs de succion à la surface très réduites. Il en résulte une accumulation de sel dans l'horizon superficiel très préjudiciable pour les cultures.

En automne et en hiver, les flux de solution sont généralement dirigés vers le bas. Les précipitations provoquent une mise en solution et un lessivage partiel des sels accumulés dans le profil.

Il est démontré que pour limiter de façon notable les remontées de sel vers la surface, un abaissement de la nappe n'est guère envisageable, étant donné les propriétés conductrices des sols concernés. Des études basées sur des simulations numériques et des essais en cases lysimétriques et in situ sont en cours. Elles permettront de comparer l'efficacité de différentes techniques hydro-agricoles: lessivages, irrigations en périodes critiques, évacuation des eaux de percolation et pratiques culturales appropriées.

## INTRODUCTION

Entre Martigny et Sierre, la plaine du Rhône valaisanne est vouée à des cultures fruitières et maraîchères intensives. Toutefois en maints endroits on constate l'existence de problèmes culturaux aigus liés à une charge saline excessive de la zone radiculaire. Il s'agit généralement de zones caractérisées par des sols à forte dominante limono-sableuse et par une nappe relativement minéralisée proche de la surface.

Une étude des processus de salinisation est en cours. Elle vise une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu et doit déboucher sur des recommandations d'ordre pratique permettant d'atténuer, voire d'éliminer les troubles culturaux. Jusqu'ici l'approche expérimentale a concerné essentiellement le suivi in situ des phénomènes de transferts couplés eau-solutés dans la zone non saturée. Les principaux résultats obtenus font l'objet du présent article. La recherche doit se prolonger par des essais en cases lysimétriques et par l'élaboration de modèles de simulation des transferts couplés.

Bulletin BGS 13, 143 - 149 (1989)

#### **DESCRIPTION DES SITES D'OBSERVATION**

Quatre sites d'observation situés à Charrat (A), Saillon (B) et Granges (C et D) ont été retenus sur la base des principaux critères suivants: présence de troubles culturaux liés au sel, profondeur de la nappe et texture du sol (cf.tableau 1). Ces sites peuvent être considérés comme relativement représentatifs des conditions généralement rencontrées dans la plaine. Ils font l'objet de relevés depuis juillet 1985 pour les sites C et D et juillet 1986 pour les sites A et B.

mate, exactressuments for	Site A	Site B	Site C	Site D	
Troubles culturaux	Très importants	Importants	Marqués	Imperceptibles	
Prof. de la nappe (cm) Cond. él. en surface (μS·cm¹)	60 - 120 2300 - 5200	130 - 220 950 - 1300	80 - 140 700 - 3000	80 - 140 200 - 900	
Couverture du sol	sol nu	sol nu	pépinière	sol nu	

Tableau 1: Caractéristiques générales des sites

#### - Type de mesures effectuées

Chaque site est équipé pour la mesure des paramètres suivants:

- · humidité par sondes neutroniques de surface et de profondeur
- pression de l'eau du sol par batteries de tensiomètres (5, 7, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 140 et 160 cm)
- teneur en sel de la solution du sol par mesure de conductivité électrique (capteurs à deux électrodes noyées dans une plaque poreuse) et par extraction de solution pour dosages ioniques
- caractéristiques de la nappe par piézomètres (profondeur, température, conductivité électrique, etc...)
- précipitations

#### - Caractéristiques hydro-pédologiques

Les sols rencontrés sont constitués d'horizons alluvionnaires récents à très forte dominante d'éléments limono-sableux, assortis parfois de veines de sable (sites C et D) ou de strates limoneuses compactes (A). La teneur en argile est de l'ordre de 2 à 3% sur les sites C et D, 5% sur le site B et 10 à 15% sur le site A.

Dans l'ensemble, les valeurs de conductivité hydraulique à saturation de ces sols sont élevées; elles sont de l'ordre de 7 · 10 cm/s pour le site A et 2 · 10 cm/s pour les autres sites.

#### - Caractéristiques salines

Les sels présents dans la solution du sol sont essentiellement des sulfates et chlorures de Calcium et Magnésium, avec toutefois une forte prédominance des sulfates. Le site A est caractérisé par une teneur en Sodium élevée. L'on retrouve les mêmes éléments dans la nappe. La conductivité électrique de cette dernière est fortement variable dans le temps et dans l'espace (cf.tableau 1).

#### - Caractéristiques climatiques

La zone concernée ne reçoit, en moyenne, que 600 à 800 mm de précipitations annuelles, dont la part hivernale est légèrement prédominante. L'ensoleillement y est intense (> 2100 h/an) et les vents fréquents, ce qui occasionne une demande évaporative élevée et un fort déficit pluviométrique entre les mois d'avril et de septembre (cf.tableau 2).

H 449 296	J	F	M	Α	М	J	J	Α	S	0	N	D
1985	66	75	-8	-18	5	5	-116	-65	-71	-47	65	38
1986	92	12	24	8	-72	-105	-82	-6	-44	5	22	59

Tableau 2 : Déficit pluviométrique mensuel à Sion [mm] (basé sur le calcul de l'ETP selon Turc)

#### **EVOLUTION DES PRINCIPAUX PARAMETRES**

#### a) Comportement hydrique

L'étude des profils d'humidité et de charge hydraulique relevés sur les différents sites en période estivale et en dehors des épisodes pluvieux fait ressortir les constats suivants:

- les profils hydriques restent remarquablement stables dans le temps, même à proximité de la surface du sol
- les gradients de charge hydraulique, bien que peu prononcés, attestent l'existence d'un flux ascendant.

Les figures 1 et 2 présentent, à titre d'exemple, l'évolution temporelle des profils hydriques et de charge hydraulique relevés en été 1986 sur le site B entre juillet et novembre 1986.

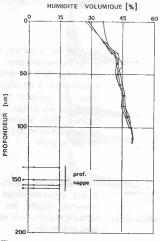


Figure 1 : Profils d'humidité

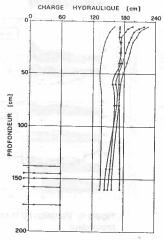


Figure 2 : Profils de charge

La stabilité dans le temps de l'humidité à des valeurs élevées suppose un apport continu depuis la nappe compensant en totalité les pertes par évaporation. Ce constat ne doit guère étonner, étant donné la conductivité hydraulique élevée des sols en présence et les faibles profondeurs de nappe mesurées. On se trouve donc en régime d'écoulement quasi permanent à travers la zone non saturée depuis la nappe vers la surface.

Pour une telle situation, Gardner (1958) a proposé une solution analytique simple de résolution de l'équation de Richards. Les résultats théoriques confirment effectivement que pour les profondeurs de nappe observées, les propriétés conductrices des sols sont telles que le régime d'évaporation est limité, non pas par l'aptitude du profil à transmettre l'eau, mais par l'évaporativité atmosphérique. C'est dire que la valeur du flux qui traverse la zone non saturée correspond sensiblement à la demande évaporative.

En automne et en hiver par contre, le déficit pluviométrique étant positif (cf. tableau 2), les flux hydriques sont généralement orientés vers le bas.

#### b) Comportement salin

L'étude des variations dans le temps des profils de concentration en regard des précipitations permet de dégager les constatations générales suivantes (cf. fig.3):

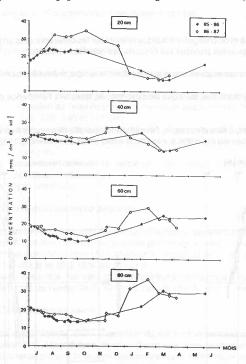


Figure 4: Variation de la concentration en fonction de la profondeur

- -durant l'été et jusqu'en octobre, le déficit pluviométrique est élevé et les sels s'accumulent dans l'horizon superficiel, entrainés par des flux hydriques ascendants depuis la nappe. Les profils laissent apparaître un brutal accroissement de concentration à proximité de la surface qui peut se traduire par l'apparition d'efflorescences salines
- en période hivernale, les apports pluviométriques dépassent largement les pertes par évaporation. Il en résulte une mise en solution des sels précipités en surface, accompagnée d'un lessivage progressif plus ou moins prononcé de tout le profil
- dès les mois d'avril/mai, le déficit pluviométrique est à nouveau négatif; les remontées capillaires d'eau et de sels sont réactivées.

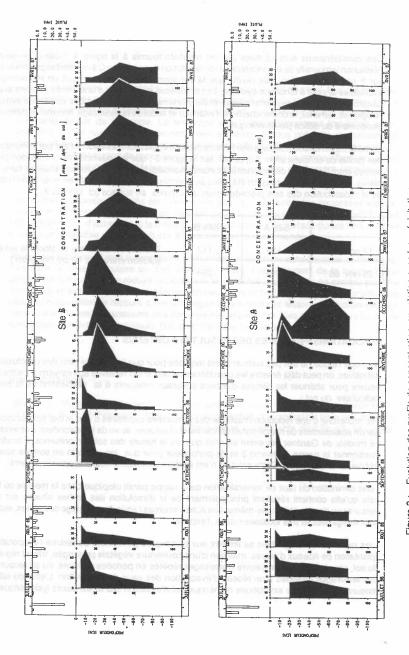


Figure 3: Evolution des profils de concentration en relation avec les précipitations

Ces considérations sont vérifiées par les résultats fournis à la figure 4. Celle-ci présente l'évolution temporelle de la concentration de la solution de sol du site C à différentes profondeurs sur 2 ans d'observation. Elle révèle que la variation de concentration suit un mouvement oscillatoire annuel à tendance cyclique. Les processus se répètent d'une année à l'autre avec toutefois des déphasages dans l'espace et dans le temps qui dépendent des conditions météorologiques. En effet, le déclenchement, l'intensité et la durée du lessivage hivernal dépendent étroitement du déficit pluviométrique.

Le stock de sel en solution dans une tranche de sol d'épaisseur donnée s'obtient par intégration des profils de concentration. Il apparaît sur la figure 3 , que les quantités de sel dissous présentes entre 5 et 80 cm de profondeur (surfaces noircies) font l'objet de fortes variations saisonnières. Relativement limitées en été, elles augmentent considérablement en hiver sous l'effet de la redistribution des sels précédemment accumulés en surface (cf. tableau 3).

	Site A	Site B
17 oct. 86	159	117
25 nov. 86	426	264

Tableau 3: Evolution du stock de sel en solution entre 5 et 80 cm (meq/dm²)

#### IMPLICATIONS PRATIQUES DES RESULTATS OBTENUS

Bien que l'étude ne soit pas suffisamment avancée pour que l'on puisse tirer des conclusions définitives, on peut déjà émettre les considérations suivantes relatives aux moyens à mettre en oeuvre pour atténuer les risques d'échecs culturaux inhérents à la salinisation de la zone radiculaire du sol :

- la recherche d'une réduction drastique des remontées capillaires d'eau et des sels associés par un abaissement de nappe paraît difficilement réalisable, au vu de la profondeur à atteindre. Le modèle de Gardner démontre en effet que, vu la nature des sols en présence, il faudrait positionner la nappe à environ 3 m de profondeur pour que les apports en surface soient inférieurs à 1 mm/jour. Cette solution n'est évidemment guère viable économiquement
- une diminution du taux de minéralisation de la nappe paraît utopique dans la mesure où les sels qu'elle contient résultent principalement de la dissolution des roches situées sur les versants ou dans la plaine elle-même. Les autres sources (agriculture, salage des routes, etc...) sont marginales et très localisées dans l'espace
- les mesures envisageables se limitent aux techniques permettant de réduire l'évaporation (plantation de rideaux d'arbres, maintien d'une couverture végétale prolongée, travail régulier du sol, etc...), à la mise en oeuvre d'arrosages répétés en périodes critiques ou au recours à des lessivages associés à un réseau d'évacuation des eaux de percolation. L'effet de telles mesures fait l'objet de simulations numériques et d'essais in situ et sur cases lysimétriques.

#### CONCLUSION

Il ressort de l'analyse des données acquises sur les sites d'observation que des masses salines, parfois très importantes, migrent de façon cyclique dans la zone non-saturée. Dès le mois d'avril ou mai, le sel est entraîné vers l'horizon superficiel par les importants flux de solution ascendants depuis de la nappe. Le lessivage estival est pratiquement inexistant et les remontées de sel sont telles qu'une partie des éléments dissous précipite en surface. En automne et en hiver, les pluies provoquent une redistribution et un lessivage des sels accumulés. Cette alternance de remontées et de lessivages des sels se renouvelle d'une année à l'autre avec foutefois des décalages dans le temps qui sont étroitement rattachés aux conditions météorologiques.

Les troubles culturaux observés sont liés, d'une part, à la précocité des remontées salines, souvent avant même le semis ou la germination (périodes durant lesquelles les végétaux sont très sensibles) et, d'autre part, à la quantité de sels accumulés en surface durant l'été qui peut s'avérer préjudiciable pour les cultures tout au long de leur croissance.

Différentes techniques sont susceptibles d'éviter l'apparition d'une concentration en sel excessive dans la zone radiculaire ou d'en limiter les effets. L'abaissement de la nappe à une profondeur suffisante pour réduire notablement les remontées capillaires ne semble pas être économiquement viable. Par contre la mise en oeuvre de techniques culturales permettant de réduire l'évaporation, le recours à des arrosages légers ou à des lessivages judicieusement répartis dans le temps paraissent être des mesures applicables. Ces procédés font l'objet de simulations numériques et d'essais tant de terrain que sur cases lysimétriques.

#### BIBLIOGRAPHIE

- Bresler E., Mc Neal B.L., Carter D.L.: 'Saline and alkali soils', Springer Verlag Berlin 1982
- Gardner, W. R. et Fireman (1958): Laboratory studies of evaporation from soil columns in presence of a water table. Soil Sc. 85, 244 249.

REFERATE EINES BODENKUNDLICHEN KOLLOQUIUMS IM FRÜHJAHR 1989 IN ZÜRICH

### Zur thermodynamischen Bedeutung des Bodenwasserpotentials und seiner Komponenten

von

# Rainer Schulin Fachbereich Bodenphysik, ETH Zürich

### 1. Einleitung Will Bortons voll ber 2000de 9. Hustar wurstenes

Das Bodenwasserpotential charakterisiert die Intensität der Wasserbindung, d.h. den hydraulischen Energiezustand des Bodens und ist daher eine der grundlegenden thermodynamischen Grössen in der Bodenphysik. Ein Boden kann jedoch in unterschiedlicher Weise als thermodynamisches System betrachtet werden. Je nach Konzept ergeben sich auch unterschiedliche Bedeutungen des Wasserpotentials. Wie von Corey und Klute (1985) festgestellt wurde, ist die Vermischung verschiedenartiger thermodynamischer Konzepte einer der wesentlichen Gründe für verbreitete Missverständnisse und Fehlinterpretationen in bezug auf das Bodenwasserpotential.

Ein anderer verbreiteter Irrtum ist die Annahme, dass das Wasserpotential stets in Komponenten aufgeteilt werden kann, die den Einfluss jeweils einer der verschiedenen unabhängigen Zustandsgrössen des Systems auf das Wasserpotential wiedergeben und wie dieses zugleich echte Potentiale im thermodynamischen Sinn sind. In diesem Beitrag soll dargelegt werden, dass eine solche Aufteilbarkeit des Wasserpotentials als Sonderfall anzusehen ist. Es wird dabei von der makroskopischen Betrachtungsweise des Bodenwasser-Systems ausgegangen. Das Bodenwasserpotential wird auf die Bodenlösung als Phasenbestandteil des Bodens und nicht auf die chemische Komponente Wasser bezogen. Dieses makroskopische Konzept wurde von Sposito (1981) übernommen. Es entspricht dem Messprinzip von Tensiometern, nicht aber dem von Psychrometern. Das Verständnis des zugrundeliegenden thermodynamischen Konzeptes ist also auch wesentlich für die korrekte Interpretation von Messungen zur Erfassung von Wasserpotentialen.

### 2. Historischer Rückblick

Die thermodynamische Betrachtung des Bodenwassers beginnt mit der Einführung des Kapillarpotential-Konzeptes von Buckingham (1907). Diese Arbeit markiert zugleich den eigentlichen Beginn der Bodenphysik als selbständige Disziplin der Bodenkunde. Buckingham war sich des Einflusses der Schwerkraft zwar bewusst, erst Gardner und Widtsoe (1921) haben jedoch das 'Gravitationspotential' des Bodenwassers explizit formuliert. Nachdem Schofield (1935) vorgeschlagen hatte, das Wasserpotential mit Hilfe der 'freien Gibbs'schen Energie' ('freie Enthalpie') zu definieren, um es von der engen Vorstellung des Kapillarenmodells zu lösen, lieferten Edlefsen und Anderson (1943) die erste umfassende Abhandlung zur Thermodynamik des Bodenwassers. Sie definierten das Wasserpotential als spezifische partielle freie Enthalpie und unterteilten es in vier Komponenten, die sie dem Einfluss der Oberflächenspannung, des hydrostatischen Drucks, gelösten Stoffen und Adsorptionskräften zuordneten. In den folgenden Jahrzehnten wurde dieses Konzept in einer umfangreichen Zahl von Veröffentlichungen, von denen hier nur eine ganz kleine Auswahl erwähnt werden kann, diskutiert, bereinigt und weiterentwickelt. Babcock und Overstreet (1955) wiesen auf den Unterschied zwischen mikroskopischer und makroskopischer Betrachtungsebene hin. Bolt und Miller (1958) gaben eine systematische Darstellung des mikroskopischen Potentialkonzepts. Um die Rolle des Wasserpotentials beim gekoppelten Transports von Energie und Materie im Boden zu erfassen, wendeten Taylor und Cary (1964) erstmals Ansätze der irreversiblen Thermodynamik auf das Boden-Wasser-System an. Groenevelt und Bolt (1969) verbesserten diesen Ansatz durch die Unterscheidung mikroskopischer und makroskopischer Grössen als auch durch den Einbezug viskoser Energiedissipation. Der Unterschied zwischen Wasserpotentialkonzepten, die sich auf Wasser als chemische Komponente beziehen, und Konzepten, in denen das Bodenwasser als wässrige Phase verstanden wird, wurde von Corey et al. (1967) hervorgehoben. Diese Unterscheidung hat sich in der Folge auch die Internationale Bodenkundliche Gesellschaft zu eigen gemacht (Bolt, 1975).

### 3. Thermodynamische Grundlagen des Bodenwasserpotentials

Das Bodenwasserpotential ist seiner Definition nach ein 'chemisches Potential'. In ihm kommen alle Einflüsse zum Ausdruck, die den hydraulischen Energiestatus des Bodens bestimmen, mit Ausnahme der Schwerkraft, deren Einfluss durch das Gravitationspotential erfasst wird. Gravitationspotential und Wasserpotential sind grundsätzlich unabhängig voneinander. Ihre Summe wird seit Richards (1928) als 'totales Wasserpotential' bezeichnet. Zum besseren Verständnis des folgenden soll hier zunächst der Begriff des chemischen Potentials kurz rekapituliert werden.

Betrachten wir eine homogene Mischung aus drei Substanzen mit den Massen  $m_1$ ,  $m_2$  und  $m_3$ . Die Mischung sei in einem Kompartiment vom Volumen V eingeschlossen und habe die Entropie S (Abb. 1). Der Zustand dieses thermodynamischen Systems wird durch die Zustandsgrössen S, V,  $m_1$ ,  $m_2$  und  $m_3$  eindeutig und vollständig bestimmt. Jeder mögliche Systemzustand stellt einen Punkt im fünfdimensionalen Zustandsraum dar, der durch diese Zustandskoordinaten aufgespannt wird. Jede der fünf Zustands-

koordinaten kann - wenigstens im Prinzip - durch Austausch von Arbeit oder Wärme mit einem entsprechenden Reservoir gezielt und unabhängig von den anderen verändert werden. Alle anderen Zustandseigenschaften des Systems verändern sich dabei in Funktion der fünf Grundgrössen. Diese Abhängigkeiten sind systemspezifisch. Sie können in Form von Zustandsgleichungen (Beispiel: ideale Gasgleichung) formuliert werden.

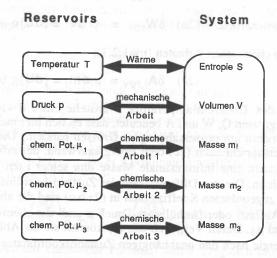


Abbildung 1: Schema eines einphasigen thermodynamischen 3-Komponenten-Systems, das mit fünf Reservoirs im Energie-Austausch steht. Jedes Reservoir steuert durch Zufuhr oder Entzug von Masse, Volumen oder Entropie eine Zustandskoordinate des Systems.

Unter der Voraussetzung, dass sich der Schwerpunkt des Systems in Ruhe befindet, entspricht die Bilanz der ausgetauschten Arbeiten und Wärmemengen der Änderung der inneren Energie U des Systems (1. Hauptsatz der Thermodynamik). Die innere Energie ist nach demselben Satz eine Zustandsgrösse des Systems und damit bis auf eine willkürliche Konstante eine Funktion der fünf Grundgrössen. Unter der Annahme der Differenzierbarkeit von U(S,V,m<sub>1</sub>,m<sub>2</sub>,m<sub>3</sub>) gilt damit für eine infinitesimale Zustandsveränderung

$$(1) \ \ dU \ = \ \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,m_i} dS \ + \ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,m_i} dV \ + \ \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial m_i}\right)_{S,V,m_{i\neq i}} dm_i.$$

(Die Subskripte der Differentialquotienten bezeichnen hier gemäss thermodynamischer Konvention jeweils diejenigen Variablen, die bei der Ableitung konstant gehalten werden). Im Falle eines reversiblen Prozesses entsprechen die Summanden dieser Gleichung den infinitesimalen Wärme- und Arbeitsbeträgen, die das System mit den entsprechenden Reservoirs austauscht. Im einzelnen sind dies

- die reversible Wärme:

(2a) 
$$\delta \mathbf{Q}_{rev} = \mathbf{T} d\mathbf{S} = (d\mathbf{U})_{V,m_i}$$
,

- die reversible Volumenarbeit: (2b) 
$$\delta W_{rev} = -p dV = (dU)_{S,m_i}$$

- und die reversiblen chemischen Arbeiten (i,j=1,2,3):

(2c) 
$$\delta \mathbf{A}_{i,rev} = \mu_i \mathbf{dm}_i = (\mathbf{dU})_{S,V,m_{i\neq i}}$$

(Die Verwendung des Differentialoperators δ anstelle eines d vor den Wärme- und Arbeitsgrössen Q, W und A bedeutet, dass es sich hier nicht um Zustandsgrössen, sondern um prozessabhängige Grössen handelt.) Die chemische Arbeit δA; entspricht nach (2c) dem Energieaufwand, der erforderlich ist, um dem System eine infinitesimale Masse dm; seiner i-ten Stoff-Komponente zuzuführen. Die den Differentialen der Zustandskoordinaten S, V, m<sub>1</sub>, m<sub>2</sub> und m<sub>3</sub> zugeordneten Koeffizienten in (2a,b,c) sind die absolute Temperatur T, der Auflast- oder Umhüllungs-Druck p und die chemischen Potentiale  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  und  $\mu_3$ . Durch Vergleich mit (1) können sie als Ableitungen der inneren Energie nach den unabhängigen Zustandskoordinaten identifiziert werden:

(3a) 
$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,m_i}$$

(3b) 
$$\mathbf{p} = -\left(\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial \mathbf{V}}\right)_{S,m_i}$$

(3c) 
$$\mu_i = \left(\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial \mathbf{m}_i}\right)_{S,V,m_{j\neq i}}$$

Setzt man (3a,b,c) in (1) ein, so erhält man für das Differential der inneren Energie den Ausdruck

(4) 
$$dU = T dS - p dV + \sum_{i} \mu_{i} dm_{i}$$

Analog zum Druck als Arbeitskoeffizient der Volumenarbeit ist ein chemisches Potential nach (2c) der Arbeitskoeffizient einer chemischen Ar-

beit. (Man beachte, das sich chemische Potentiale zwar auf jeweils eine bestimmte Systemkomponente beziehen, trotzdem aber Zustandsgrössen des ganzen Systems sind). Die Forderung nach konstanter Entropie ist experimentell praktisch nie einzuhalten. Man bestimmt chemische Potentiale daher aus der Gibbs'schen freien Energie

$$G = U + pV - TS.$$

Bestimmt man aus dieser Definitionsgleichung das Differential von G und ersetzt darin dU mit Hilfe von (4), so erhält man

(6) 
$$dG = -S dT + V dp + \sum_{i} \mu_{i} dm_{i}.$$

Aus dieser Gleichung ist durch Vergleich mit (2c) ist zu ersehen, dass die Änderung der freien Energie G im Falle eines isothermen und isobaren Prozesses der vom System aufgenommenen reversiblen chemischen Arbeit entspricht. Mit dem Übergang von (4) zu (6) ist auch verbunden, dass S und V als Grundgrössen des Systems durch T und p ersetzt werden. Bildet man unter Berücksichtigung dieser Koordinatentransformation analog zu (1) das Differential von G(T,p,m<sub>1</sub>,m<sub>2</sub>,m<sub>3</sub>),

(7) 
$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,m_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,m_i} dp + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial m_i}\right)_{T,p,m_{j\neq i}} dm_i,$$

so lässt sich das chemische Potential durch Vergleich mit (6) als 'partielle spezifische Gibbs'sche freie Energie' erkennen:

(8) 
$$\mu_i = \left(\frac{\partial \mathbf{G}}{\partial \mathbf{m}_i}\right)_{T,p,m_{j\neq i}}.$$

Gemäss Gleichung (8) entspricht die partielle spezifische Gibbs'sche freie Energie ui der Änderung an freier Gibbs'scher Energie des Systems pro Masseneinheit der in infinitesimaler Menge zugeführten Komponente i, wenn - im Unterschied zu (3c) - neben den Massen der übrigen Systemkomponenten anstelle von Entropie und Volumen Temperatur und Druck konstant gehalten werden.

Da Materie bei einem thermodynamischen Prozess nicht neu erschaffen, sondern nur zwischen Systemen ausgetauscht werden kann, sind physikalisch stets nur entsprechende Differenzen zwischen chemischen Potentialen und nie Absolutwerte relevant. Um mit Absolutwerten rechnen zu können, ist für jede Stoffkomponente ein willkürlicher Standardzustand festzulegen.

#### 4. Konzept des makroskopischen Bodenwasserpotentials

Mikroskopisch gesehen ist der Boden ein diskontinuierliches Nebeneinander verschiedener Phasen. Mit zunehmender Distanz verschwimmen jedoch diese mikroskopischen Einzelheiten immer mehr, so dass Böden aus makroskopischer Perspektive oft als ein Kontinuum erscheinen, in dem sich die mikroskopischen Phasen 'überlagern'. Vorausgesetzt, dass sich die Zusammensetzung der einzelnen Phasen während der betrachteten thermodynamischen Prozesse nicht merklich ändert und dass Hysterese-Effekte vernachlässigbar sind, wird der Zustand dieses makroskopischen Systems durch die voneinander unabhängigen Zustandsgrössen Temperatur, Druck und die Massen der drei Phasen Matrix, Bodenlösung und Bodenluft vollständig festgelegt. Dies entspricht der Situation des im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen homogenen Drei-Komponenten-Systems, wobei die drei Komponenten von nun an durch die Indizes 'M' (Bodenmatrix), 'W' (Bodenlösung=Bodenwasser) und 'A' (Bodenatmosphäre) anstelle von Zahlen bezeichnet werden.

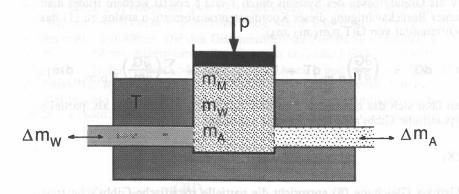


Abbildung 2: Schema eines makroskopisch homogenen Boden-Wasser-Luft-Systems, mit gegebener Masse an Festsubstanz und regulierbaren Zustandsgrössen Temperatur, Druck, Bodenlösungs- und Luftmasse.

Die Kontrolle der Zustandsvariablen kann experimentell beispielsweise dadurch realisiert werden, dass eine Bodenprobe mit definierter Trockenmasse  $m_M$  in ein Probengefäss eingeschlossen wird, welches unter dem Druck eines beweglichen Kolbens steht und in dem die Temperatur durch ein Wasserbad reguliert werden kann (Abb. 2). Luftaustausch kann mittels einer hydrophoben Membran, Wasseraustausch über eine Tensiometerkerze

selektiv kontrolliert werden. (Man beachte, dass der Druck p dem Auflastoder Umhüllungsdruck entspricht, der von aussen auf das betrachtete Bodenkompartiment wirkt, und nicht dem hydrostatischen Druck in der Lösung oder dem pneumatischen Druck der Bodenluft.)

Das Bodenwasserpotential dieses Systems ist als chemisches Potential der Bodenlösung, d.h. nach (8) durch

(9) 
$$\mu_{W} = \left(\frac{\partial \mathbf{G}}{\partial \mathbf{m}_{W}}\right)_{T,p,m_{M},m_{A}}$$

definiert. Als Standardzustand wird zweckmässigerweise der Zustand einer wässrigen Lösung bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck gewählt. Die Standardlösung muss die gleiche Zusammensetzung wie die Lösung des Reservoirs (z.B. eines Tensiometers) aufweisen, wenn dieses im hydraulischen Gleichgewicht mit dem Boden steht.

### 5. Komponenten des makroskopischen Bodenwasserpotentials

Als Differentialquotient von Zustandsgrössen ist das Wasserpotential ebenfalls eine Zustandsgrösse:

(10) 
$$\mu_{W} = \mu_{W}(T,p,m_{M},m_{W},m_{A}).$$

Da das Wasserpotential eine punktbezogene ('intensive') und nicht eine ausdehnungsbezogene ('extensive') Grösse ist, ist es ausser von Druck und Temperatur nur vom Verhältnis der Massen zueinander abhängig. Es kann daher bereits durch vier unabhängige Zustandsgrössen eindeutig bestimmt werden. Wählt man die Masse der Matrix als Bezugsgrösse, so sind dies neben Druck und Temperatur der gravimetrische Wassergehalt  $\theta_g$  und der Luftgehalt. Letzterer kann mit Hilfe des Bodenluftdrucks  $p_A$  ausgedrückt werden, der im allgemeinen leichter zu kontrollieren ist. Damit erhält man schliesslich eine Zustandsgleichung der Form

(11) 
$$\mu_{W} = \mu_{W}(T, p, \theta_{q}, p_{A}) .$$

Analog zu (1) und (7) ergibt sich aus (11) die Differentialform

(12) 
$$d\mu_{W} = \left(\frac{\partial \mu_{W}}{\partial T}\right)_{p,\theta_{g},p_{A}} dT + \left(\frac{\partial \mu_{W}}{\partial p}\right)_{T,\theta_{g},p_{A}} dp + \left(\frac{\partial \mu_{W}}{\partial \theta_{g}}\right)_{T,p,p_{A}} d\theta_{g} + \left(\frac{\partial \mu_{W}}{\partial p_{A}}\right)_{T,p,\theta_{g}} dp_{A} .$$

Jeder der vier Summanden auf der rechten Seite von (12) gibt den Einfluss einer der vier unabhängigen Zustandsgrössen T, p,  $\theta_g$  und  $p_A$  an. Gleichung (12) bildet die Grundlage für die additive Zerlegung des Wasserpotentials in Teilpotentiale,

(13) 
$$\mu_{W} = \psi_{T} + \psi_{p} + \psi_{M} + \psi_{A} ,$$

wobei  $\psi_T$  als 'Temperaturpotential',  $\psi_p$  als 'Auflast'- oder 'Umhüllungsdruck-Potential',  $\psi_M$  als 'Matrixpotential' und  $\psi_A$  als 'pneumatisches Potential' bezeichnet werden. Ein osmotisches Potential tritt nicht auf, da sich das Wasserpotential gemäss Konzept (s. Gleichung (9)) auf eine Bodenlösung konstanter Zusammensetzung bezieht.

Häufig werden Teilpotentiale im Sinne von (13) einfach dadurch definiert, dass ihre Differentiale den Summanden einer Differentialform wie der in Gleichung (12) gleichgesetzt werden. Eine solche Definition ist jedoch im allgemeinen nicht eindeutig, da die in dieser Weise eingeführten Teilpotentiale nur ausnahmsweise Zustandsgrössen und damit Potentialgrössen im thermodynamischen Sinn darstellen. Dies wird deutlich, wenn man die Summanden in Gleichung (12) integriert und denen von (13) gleichsetzt. So ergibt sich z.B. für das Matrixpotential

(14) 
$$\psi_{M,e} - \psi_{M,a} = \int_{\tau_e}^{\tau_a} \left( \left\{ \frac{\partial \mu_W}{\partial \theta_g} \right\}_{T,p,p_A} \frac{d\theta_g}{d\tau} \right) d\tau .$$

Der Wert des Integrals in (14) hängt nicht nur vom Anfangs- und Endzustand des betrachteten Prozesses (mit 'a' und 'e' indiziert), sondern auch vom Verlauf des Prozesses, d.h. von seinem durch die Parameterfunktionen  $T(\tau)$ ,  $p(\tau)$ ,  $\theta_g(\tau)$  und  $p_A(\tau)$  beschriebenen Weg im Zustandsraum ab (vgl. Abb. 3). Im Unterschied dazu hängt das Wasserpotential nur vom Anfangs- und Endzustand des Integrationsweges ab, da es - wie bereits hervorgehoben wurde - definitionsgemäss eine Zustandsgrösse ist:

(15) 
$$\mu_{W,e} - \mu_{W,a} = \int_{\tau_e}^{\tau_a} \frac{d\mu_W}{d\tau} d\tau = \int_{\tau_e}^{\tau_a} \frac{d\mu_W}{d\tau} d\tau$$

Um Teilpotentiale im Sinne von (14) als Zustandsgrössen zu definieren, muss auch der Integrationsweg eindeutig vorgeschrieben werden. Die einfachste Wahl besteht darin, den - vom Standardzustand (mit Potential Null) ausgehenden - Weg so zu zerlegen, dass auf jedem Teilstück jeweils nur eine Zustandsvariable variiert wird, während die anderen konstant gehalten werden. Dabei muss man sich noch für eine bestimmte Reihenfolge dieser

Teilprozesse entscheiden. Sollen die Zustandsvariablen etwa in der Reihenfolge Temperatur, Wassergehalt, Auflastdruck und Luftdruck auf den Endzustand eingestellt werden, so ergibt sich beispielsweise für das Matrixpotential die Definition

(16) 
$$\psi_{M}(T,p,\theta_{g},p_{A}) = \int_{\theta_{g}^{o}}^{\theta_{g}} \left(\frac{\partial \mu_{W}}{\partial \theta_{g}^{*}}\right)_{T,p^{o},p_{A}^{o}} d\theta_{g}^{*}$$
$$= \mu_{W}(T,p^{o},\theta_{g},p_{A}^{o}) - \mu_{W}(T,p^{o},\theta_{g}^{o},p_{A}^{o}),$$

wobei '0' den Standardzustand und '\*' die Integrationsvariable bezeichnet.

Durch eine solche Festlegung des Integrationsweges lässt sich das Wasserpotential zwar in Komponenten zerlegen, die wiederum Zustandsgrössen sind und deren Differentiale sich zum Differential des Wasserpotentials addieren:

(17) 
$$d\mu_W = d\psi_T + d\psi_D + d\psi_M + d\psi_A,$$

das Dilemma der Teilpotential-Definition wird dadurch aber nur verlagert. Die Differentiale der so definierten Teilpotentiale sind nämlich im allgemeinen nicht mit den Summanden der Potentialzerlegung nach Gleichung (12) identisch. Darüberhinaus entspricht ein wie im obigen Beispiel vorgeschriebener Integrationsweg nur in Ausnahmefällen den effektiv ablaufenden Prozessen. So hat der als Beispiel gewählte Integrationsweg unter anderem die konzeptionell unsinnige Konsequenz, dass einerseits das Matrixpotential weder vom Auflastdruck noch vom Luftdruck abhängt (vgl. (16)), sich andererseits aber Wassergehaltsänderungen auch bei konstantem Auflastdruck auf das Auflastpotential auswirken können. Dies widerspricht dem eigentlichen Idee, das Wasserpotential entsprechend (12) so aufzuteilen, dass jedes Teilpotential dem Einfluss genau einer unabhängigen Zustandsvariablen auf das Wasserpotential Rechnung trägt.

Unter dem zuletzt genannten Gesichtspunkt ist für jedes Teilintegral ein Integrationsweg zu fordern, auf dem sich wie in (16) nur die ihm zugeordnete Zustandsvariable verändert, der aber im Unterschied zu (16) für jedes Teilpotential auch in demjenigen Zustand endet, auf den es sich effektiv beziehen soll. Mit anderen Worten: die bei der Integration festgehaltenen Zustandsvariablen müssen die Werte des jeweiligen Ziel- oder Endzustands haben. Für das Matrixpotential lautet die entsprechende Definition

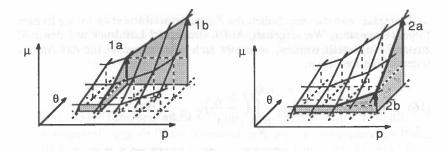


Abbildung 3: Schema zur Erläuterung der Wegabhängigkeit der Wasserpotential-Komponenten im Sinne von Gleichung (14). Linke und rechte Darstellung zeigen denselben Ausschnitt aus dem thermodynamischen Zustandsraum eines hypothetischen Bodens. Die Gitterfläche stellt jeweils die Abhängigkeit des Wasserpotentials (μ) vom Wassergehalt (θ) und vom Umhüllungsdruck (p) dar. Die gerasterten Flächen geben zwei unterschiedlich verlaufende Prozesse mit gleichem Anfangs- und Endzustand wieder. Die Pfeile am Ende der geradlinigen Abschnitte entsprechen der jeweiligen Änderung von Matrix- (1a und 2a) oder Druckkomponente (1b und 2b) des Wasserpotentials.

(18) 
$$\psi_{M}(\mathbf{T},\mathbf{p},\theta_{g},\mathbf{p}_{A}) = \int_{\theta_{g}^{0}}^{\theta_{g}} \left(\frac{\partial \mu_{W}}{\partial \theta_{g}^{*}}\right)_{T,p,p_{A}} d\theta_{g}^{*}$$
$$= \mu_{W}(\mathbf{T},\mathbf{p},\theta_{g},\mathbf{p}_{A}) - \mu_{W}(\mathbf{T},\mathbf{p},\theta_{g}^{o},\mathbf{p}_{A}).$$

Leider sind die Probleme damit aber auch nicht völlig beseitigt, denn mit dieser Konzeption bilden die Integrationswege der zu einem bestimmten Zustand gehörigen Teilpotentiale keine durchgehende Linie mehr, da sie von verschiedenen Anfangszuständen ausgehen. Folglich sind in der Regel auch (13) und (17) nicht mehr erfüllt. Darüberhinaus stimmen - wie auch bei einer Konzeption im Sinne von (16) - die Differentiale der Teilpotentiale im allgemeinen nicht mit den Summanden von (12) überein. So folgt z.B. aus (18) für das Differential des Matrixpotentials

(19) 
$$d\psi_{M} = \left(\frac{\partial \psi_{M}}{\partial T}\right)_{p,\theta_{g},p_{A}} dT + \left(\frac{\partial \psi_{M}}{\partial p}\right)_{T,\theta_{g},p_{A}} dp + \left(\frac{\partial \psi_{M}}{\partial p}\right)_{T,p,\theta_{g}} dp_{A}$$

$$= \left\{ \int\limits_{\theta g^0}^{\theta g} \frac{\partial \underline{C}^{-1}}{\partial T} d\theta_g \right\} dT + \left\{ \int\limits_{\theta g^0}^{\theta g} \frac{\partial \underline{C}^{-1}}{\partial p} d\theta_g \right\} dp + \left\{ \int\limits_{\theta g^0}^{\theta g} \frac{\partial \underline{C}^{-1}}{\partial p_A} d\theta_g \right\} dp_A ,$$

Hier wurden zur Abkürzung der Formeln die Subskripte teilweise fallengelassen und die spezifische Wasserkapazität

(20) 
$$\mathbf{C} = \mathbf{C}(\mathsf{T}, \mathsf{p}, \theta_{\mathsf{g}}, \mathsf{p}_{\mathsf{A}}) = \left(\frac{\partial \theta_{\mathsf{g}}}{\mu_{\mathsf{W}}}\right)_{\mathsf{T}, \mathsf{p}, \mathsf{p}_{\mathsf{A}}}$$

verwendet, welche der Steigung der Wasserspannungskurve  $\psi_M=\psi_M(\theta_g)$  entspricht. Wie aus (19) zu ersehen ist, stimmt das Differential des Matrixpotentials nach (18) nur dann mit dem Wassergehalts-Term in (12) überein, wenn die spezifische Wasserkapazität allein vom Wassergehalt und nicht auch von den anderen Zustandsvariablen abhängt oder wenn letztere, soweit sie auf die spezifische Wasserkapazität einen Einfluss haben, konstant gehalten werden. Die Verwendung des Matrixpotentials ist also beispielsweise bei isothermen Prozessen in Böden mit starrer Matrix gerechtfertigt. In einem solchen Fall werden Temperatur- und Auflastpotential zu Konstanten, und das durch (18) definierte Matrixpotential stellt ein echtes Teilpotential dar:

(21) 
$$\mathbf{d}\psi_{\mathbf{M}} = \left(\frac{\partial \mu_{\mathbf{W}}}{\partial \theta_{\mathbf{g}}}\right)_{\mathsf{T},\mathsf{p},\mathsf{p}_{\mathsf{A}}} \mathbf{d}\theta_{\mathsf{g}}.$$

### 6. Zusammenfassung und Schlussbemerkungen

Das hier von Sposito (1981) übernommene makroskopische Konzept des Bodenwasserpotentials ist auf die Interpretation von Potentialmessungen ausgerichtet, bei denen der Kontakt zur Bodenlösung, wie bei der Tensiometrie oder bei der Drucktopfmethode zur Bestimmung der Desorptionskurve, über keramische Kerzen oder Platten hergestellt wird. Im Unterschied etwa zur Psychrometrie wird bei diesen Methoden nicht zwischen verschiedenen Komponenten der Lösung diskriminiert. Da sich das Bodenwasserpotential dementsprechend im vorliegenden Konzept auf die Bodenlösung als ganzes und nicht auf die chemische Substanz Wasser bezieht, kann es auch keine osmotischen Komponenten enthalten.

Eine Aufteilung des Wasserpotentials in Komponenten ist im allgemeinen vom Integrationsweg im thermodynamischen Zustandsraum abhängig. Eine additive Aufteilung in echte thermodynamische Teilpotentiale, d.h. in Komponenten, die Zustandsgrössen sind und deren Differentiale zugleich den Komponenten des Wasserpotential-Differentials nach Gleichung (12) entsprechen, stellt eine Ausnahme dar. Eine solcher Sonderfall liegt z.B. unter isothermen Bedingungen bei einem Boden mit starrer Matrix vor. Die vorliegende Analyse ist zwar vor allem am Beispiel des Matrixpotentials durchgeführt worden. Sie gilt aber in analoger Weise auch für die anderen Komponenten des Wasserpotentials. Sie ist auch grundsätzlich nicht auf das hier zugrundegelegte makroskopische, d.h. 'tensiometrische' Wasserpotentialkonzept beschränkt, sondern in analoger Weise auf andere Potentialkonzepte anwendbar.

#### 7. Literatur

- Babcock, K. L. and R. Overstreet. 1955. Thermodynamics of soil moisture: a new application. Soil Sci. 80: 257 263.
- Bolt, G. H. and R. D. Miller. 1958. Calculation of total and component potentials of water in soils. Trans. Am. Geophys. Union 39: 917 - 928.
- Bolt, G. H. 1975. Soil physics terminology. Report of the Terminology Committee of Commission I of the Int. Soil Sci. Soc., Bull. Int. Soil Sci. Soc. 48: 16 22.
- Buckingham, E. 1907. Studies on the movement of soil moisture. U. S. Dept. Agric. Bur. Soils Bull. 38.
- Corey, A. T. and A. Klute. 1985. Applications of the potential concept to soil water equilibrium and transport. Soil Sci. Soc. Am. J. 49: 3 11.
- Corey, A. T., R. O. Slatyer, and W. D. Kemper. 1967. Applications of the potential concept to soil water equilibrium and transport. *In R. M. Hagan et al.* (eds.), Irrigation in Agricultural Soils. Am. Agronomy 11(22): 427 445.
- Edlefsen, N. E. and A. B. C. Anderson. 1943. Thermodynamics of soil moisture. Hilgardia 15: 31 298.
- Gardner, W. and J. A. Widtsoe. 1921. The movement of soil moisture. Soil Sci. 11; 215 232.
- Groenevelt, P. H. and G. H. Bolt. 1969. Non-equilibrium thermodynamics of the soil water system. J. Hydrol. 7: 358 388.
- Richards, L. A. 1928. The usefulness of capillary potential to soil moisture and plant investigators. J. Agric. Res. 37: 719 742.
- Schofield, R. K. 1935. The pF of the water in soil. Trans. 3rd Int. Congr. Soil Sci. 2: 37 48.
- Sposito, G. 1981. The thermodynamics of soil solutions. Oxford, Clarendon Press, 223 p.
- Taylor, S. A. and J. W. Cary. 1964. Linear equations for the simultaneous flow of matter and energy in a continuous soil system. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 28: 167 172.

DIE PHYSIOLOGISCHE BEDEUTUNG VON WASSERPOTENTIALKOMPONENTEN

#### J.J. Oertli

Institut für Pflanzenwissenschaften, ETH, Zürich

### 1. EINLEITUNG

Das Wasserpotential wird heute allgemein verwendet zur Beschreibung des Zustandes des Wassers im Boden und in der Pflanze. Das Wasserpotential  $\Psi$  wird am besten dem chemischen Potential  $\mu_{_{\mathbf{W}}}$  des Wassers gleichgesetzt:

$$\Psi = \mu_{W}$$
 (1)

Normalerweise stellt man sich das Wasserpotential aus Komponenten zusammengesetzt vor, welche z.B. die Wirkung des äusseren Druckes, der gelösten Substanzen und der Matrix angeben, also:

$$\Psi = \Psi_{Pe} + \Psi_{\Pi} + \Psi_{m} \qquad (2)$$

Das Wasserpotential ist ein Kriterium für Gleichgewicht. Gleiche Wasserpotentiale sind eine notwendige, aber nicht ausreichende Bedingung für ein Gleichgewicht zwischen zwei Punkten.

Häufig wird das Wasserpotential auch zur Beschreibung von Transportvorgängen herangezogen. Als sehr nützlich für das Verständnis von pflanzlichen Wasserbeziehungen hat sich die folgende aus der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse hergeleitete Gleichung erwiesen:

$$J_{V} = L_{P}(\Delta \Psi_{P} + \sigma \Delta \Psi_{\Pi}) , \quad (3)$$

in welcher J, den Volumenfluss bezeichnet, also den Fluss von Wasser plus den Fluss der gelösten Substanzen. In den meisten Fällen wird der Volumenfluss ziemlich genau dem Wasserfluss entsprechen. Der Koeffizient  $L_{_{\mathrm{D}}}$  wird als die hydraulische Leitfähigkeit bezeichnet und  $\sigma$  ist der Reflektionskoeffizient. Er liegt in der Regel zwischen den Werten 0 und 1, kann aber bis -1 abfallen. Er gibt an, welches Gewicht die osmotische Potentialdifferenz  $\Delta\Psi_\Pi$  hat als Triebkraft im Vergleich zur Druckdifferenz  $\Delta\Psi_{\mathbf{p}}.$  Für einen Reflektionskoeffizienten von 1 sind beide Wasserpotentialkomponenten gleich bedeutend als Triebkraft. Dies wäre der Fall bei einer perfekt semipermeablen Membran. Ist der Koeffizient gleich 0, dann hat  $\Delta \Psi_\Pi$  überhaupt keine Wirkung als Triebkraft. Eine interessante Anwendung dieser Formel ergibt sich dann, wenn die osmotische Potentialdifferenz  $\Delta\Psi_\Pi$  grösser ist als die Druckpotentialdifferenz  $\Delta\Psi_{
m D}$  und dieser entgegengesetzt ist. In diesem Fall wird das Wasser von einem niedrigen zu einem hohen Potential fliessen. Selbstverständlich werden dabei keine thermodynamischen Gesetze verletzt. Aus dieser Gleichung lässt sich auch ableiten, dass ein Wasserfluss zwischen zwei Orten mit gleichem Wasserpotential aber unterschiedlichen Komponenten möglich ist.

Der Wasserpotentialbegriff ist aber nicht ohne Probleme, und an dieser Stelle möchte ich auf einige Schwierigkeiten eintreten.

#### 2. DIE PHYSIKALISCHEN EINHEITEN DES WASSERPOTENTIALS

Die richtige Einheit des Wasserpotentials wie jedes chemischen Potentials ist Energie pro Masse. Als Masse kann das Mol oder das Gramm bzw. Kilogramm verwendet werden. Das Wasserpotential wäre also z.B. die partielle molale Gibbs Freie Energie. Nun hat sich aber leider in der Praxis die Konvention eingebürgert, das Wasserpotential in Druckeinheiten anzugeben. Der Grund dafür ist wahrscheinlich, dass dadurch die alten Messungen von osmotischem und hydrostatischem Druck direkt übernommen werden konnten. Als Rechtfertigung wird heute angegeben, dass die Druckeinheit einer Energie pro Volumeneinheit entspricht, also

$$\Psi = -\frac{\mu - \mu_{0}}{\overline{V}},$$

wobei  $\overline{V}$  das partielle Molvolumen des Wassers ist. Nun wird aber in einem Prozess die Masse, nicht aber das Volumen erhalten. Ein Volumen bezogenes Wasserpotential kann also nicht mehr Gleichgewichte beschreiben. Damit ist ausgerechnet das verloren gegangen, wofür das chemische Potential überhaupt geschaffen wurde. Solange Wasser immer die gleiche Dichte hat, ergibt sich kein Fehler. Wir erwarten deshalb, dass bei flüssigem Wasser der Fehler meist klein sein wird. Wenn aber das Gleichgewicht zwischen flüssigem und gasförmigen Wasser beschrieben werden soll, dann werden Volumen bezogene Wasserpotentiale völlig sinnlos.

Die Einführung des Wasserpotentialbegriffs wurde seinerzeit als grosser Fortschritt gegenüber der alten Saugkraft
Terminologie betrachtet. Solange aber Druckeinheiten
verwendet werden, so hat sich wohl der Name, nicht aber der
wissenschaftliche Inhalt oder dessen Genauigkeit geändert.
Leider blieb man auch mit dem Wechsel zum SI System bei den
unrichtigen Druckeinheiten, obgleich dies der Moment gewesen
wäre, die Angelegenheit endlich zu berichtigen.

#### 3. GIBT ES EIN MATRISCHES POTENTIAL?

Sehen wir einmal von der Hysterese ab, so können wir uns die Entstehung irgendeines Bodens so vorstellen, dass wir isotherm vom reinen Wasser ausgehend zuerst den Aussendruck verändern und die dabei auftretende Veränderung des Wasserpotentials messen. Das Ausmass dieser Wasserpotentialveränderung bezeichnen wir als die Druckpotentialkomponente. Als nächstes geben wir die gelösten Substanzen zu, messen wiederum die Wasserpotentialveränderung und bezeichnen diese als die osmotische Komponente. Schliesslich wird noch die Matrix zugegeben und die beobachtete Wasserpotentialveränderung als matrische Komponente bezeichnet. Nach dieser Definition gibt es eine matrische Komponente; es macht dabei nichts aus, dass das praktische Vorgehen sehr schwierig sein wird. Nun kann aber der Boden als Kapillarsystem betrachtet werden. Im ungesättigten Boden sind sowohl luft- wie auch wassergefüllte Poren vorhanden und die beiden Phasen, Wasser und Luft, werden durch gekrümmte Menisken voneinander getrennt. Der Druck Pi im Wasser ist nun nicht gleich dem Druck Pe in der Gasphase. Für eine einfache Kapillare (Abb. 1) lässt sich der Druckunterschied wie folgt berechnen:

$$\Delta P = \rho gh = \frac{2 - \sigma \cos \alpha}{r} \qquad (4)$$

 $\rho\colon$  Dichte des Kapillarwassers, g: Erdbeschleunigung, h: Höhe des Meniskus über dem Gleichgewichtsgrundwasserspiegel,  $\sigma\colon$  Oberflächenspannung,  $\alpha\colon$  Benetzungswinkel. Für einen Benetzungswinkel von 0° und die für Raumtemperatur üblichen Werte für  $\rho$  und  $\sigma$  und den bekannten Wert für g erhält man:

$$h = \frac{0.15}{r}$$
 (h und r in cm)

Offenbar kann man nun die matrische Komponente mit der durch den äusseren Druck verursachten Druckkompenten vereinigen durch eine neue Druckkomponente, die auf dem Innendruck im

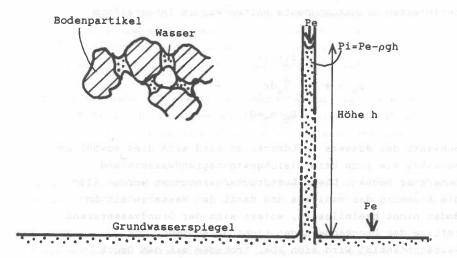


Abb. 1. Die Wirkung einer Matrix auf das Wasserpotential kann durch einen Druckunterschied zwischen Aussen-(Pe) und Innen-(Pi) druck ausgedrückt werden.

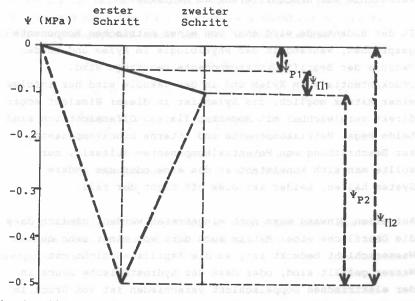


Abb. 2: Abhängigkeit der Potentialkomponenten vom Weg.

Kapillarwasser fusst. Anstelle einer durch Gleichung (2) definierten Druckkomponente hätten wir in Integralform:

$$\mu_{W} = \Psi = \begin{cases} P_{i}^{(m_{j}=0)} \\ \overline{V}_{W} dP_{i} + \dots \end{cases}$$

Schwankt der äussere Luftdruck, so wird sich dies sowohl am Meniskus wie auch beim Gleichgewichtsgrundwasserstand bemerkbar machen. Diese Luftdruckschwankungen werden also die Krümmung des Meniskus und damit den Wassergehalt im Boden nicht beeinflussen, sofern sich der Grundwasserstand infolge der Druckänderungen nicht verschiebt. Das Wasserpotential wird sich aber trotzdem mit dem Druck ändern. Im Innendruck im Kapillarwasser addieren sich also die Wirkungen der Matrix und des Aussendrucks. In der Regel werden Schwankungen des Aussendrucks klein sein im Verhältnis zur Druckdifferenz am Meniskus.

In der Bodenkunde wird eher von einer matrischen Komponente gesprochen, während in der Physiologie im Xylem und in der Vacuole der Begriff Druckkomponente bevorzugt wird. Druckpotentiale im Xylem und in der Vakuole sind nur infolge einer Matrix möglich, das Xylem ist in dieser Hinsicht sogar direkt vergleichbar mit Bodenkapillaren. Offensichtlich sind beide Wege, Matrixkomponente und interne Druckkomponente, zur Beschreibung von Potentialkomponenten zulässig, nur sollte man sich konsistent an das eine oder das andere System halten. Leider ist dies oft nicht der Fall.

Auf einen Einwand muss noch eingetreten werden, nämlich dass die Oberfläche einer Matrix auch dort von einer sehr dünnen Wasserschicht bedeckt ist, wo die Kapillaren nicht mit Wasser gefüllt sind, oder dass der hydrostatische Druck in der elektrischen Doppelschicht verschieden ist vom Druck im Zentrum einer Kapillaren. Tatsache ist, dass wir die Drucke an diesen Stellen nicht messen können und dass Berechnungen spekulativ sind. Vorausgesetzt reines Bodenwasser befindet sich in verschiedenen Phasen im Gleichgewicht, dann darf die Druckkomponente im Innern einer Kapillaren als Ausdruck für das Wasserpotential in allen Phasen verwendet werden.

Persönlich ziehe ich die Druckkomponente vor, weil sie in der Pflanze direkt eine Beziehung zu mechanischen Kräften schafft, die von physiologischer Bedeutung sein könnten.

## 4. DIE BIOLOGISCHE BEDEUTUNG VON KOMPONENTEN DES WASSERPOTENTIALS

Nehmen wir der Einfachheit halber an, wir hätten nur zwei Komponenten des Wasserpotentials zu beachten, nämlich eine Veränderung des Innendrucks, verursacht durch eine Matrix und eine Veränderung der Osmolalität, verursacht durch eine einzige gelöste Substanz. Diese Vereinfachungen beschränken das Ergebnis in keiner Hinsicht. Wird nun zuerst reversibel der Druck verändert und dann die gelöste Substanz n<sub>i</sub> bis zur Endmenge n<sub>if</sub> zugegeben, dann ist das Wasserpotential:

$$\mu_{\mathbf{w}} = \Psi = \begin{bmatrix} P = P_{i}, n_{i} = 0 & & \\ \bar{V}_{\mathbf{w}} dP_{i} & + & & \\ P = P_{o}, n_{i} = 0 & & & \\ \end{bmatrix}_{n_{i} = 0, P = P_{i}}^{n_{i} = n_{if}, P = P_{i}}$$
(5)

Druck- osmotische komponente Komponente I

Umgekehrt wird zuerst die gelöste Substanz und dann die Matrix zugegeben, so lautet der Ausdruck für das Wasserpotential:

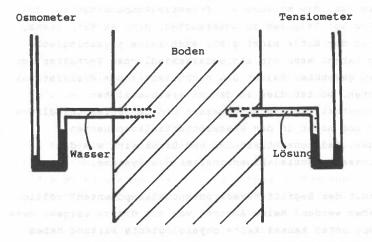
$$\mu_{\mathbf{W}} = \Psi = \begin{cases} \mathbf{n_{i}} = \mathbf{n_{if}}, \mathbf{P} = \mathbf{P_{o}} \\ (\partial \mu_{\mathbf{W}} / \partial \mathbf{n_{i}}) \ d\mathbf{n_{i}} + \\ \mathbf{n_{i}} = \mathbf{0}, \mathbf{P} = \mathbf{P_{o}} \end{cases} + \begin{cases} \mathbf{P} = \mathbf{P_{i}}, \mathbf{n} = \mathbf{n_{if}} \\ \mathbf{\overline{V}_{\mathbf{W}}} \ d\mathbf{P_{i}} \\ \mathbf{P} = \mathbf{P_{o}}, \mathbf{n} = \mathbf{n_{if}} \end{cases}$$
osmotische

Komponente

Komponente komponente

Der Anfangs- (Wasser) und der Endzustand (Boden) sind in beiden Fällen identisch gleich, die osmotischen und Druck Komponenten des Wasserpotentials können aber sehr verschieden sein. Um diese Aussage zu illustrieren, nehmen wir an, die Matrix bestände aus einem Ionenaustauscher, der Kationen und Anionen gleichermassen bindet und in der H<sup>+</sup> bzw. in der OH<sup>-</sup> Form vorliege. Im Endzustand sollen 90% eines löslichen Salzes adsorbiert und 10% im freien Wasser vorhanden sein. Das Wasserpotential am Ende sei -100 J/kg. Dies entspricht ungefähr - 1 bar = -0.1 MPa. Die Komponenten für die Entstehung dieses Modellbodens sind aus dem Schema in Abb. (2) ersichtlich. Es ist offensichtlich, dass, je nachdem ob zuerst die Matrix oder die Salze reversibel zum Wasser gegeben werden, ganz andere Veränderungen der Gibbs freien Energien für die einzelnen Schritte gemessen werden.

Die matrischen und die osmotischen Potentialkomponenten sind also verschieden, obgleich am Ende immer der gleiche Boden erhalten wird. Der Grund dafür ist, dass es überhaupt keine wirklichen Potentialkomponenten gibt. Die Komponenten dürfen nicht als Eigenschaften des Bodens betrachtet werden. Sie sind nur rechnerische Grössen, die sich auf den Weg beziehen, wie wir uns die Entstehung eines Bodens vorstellen, und dies kann auf unendlich viele Arten geschehen. Wählen wir einen bestimmten Weg, dann geben uns die Komponenten den reversiblen Arbeitsaufwand für die Einzelschritte an. Die Werte, die wir diesen Einzelschritten zuschreiben, können aber keine Bedeutung für die



Membran semipermeabel, nur für Wasser durchlässig

 $\Psi = \begin{bmatrix} \overline{V}_{W} dP - \overline{V}_{W} \Delta P_{W} \end{bmatrix}$ 

Membran durchlässig für gelöste Substanzen

$$\Psi_{P} = \int \bar{v}_{wd} dP = \bar{v}_{wd} \Delta P_{d}$$

$$\Psi_{\Pi} = \overline{V}_{w} \Delta P_{w} - \overline{V}_{wd} \Delta P_{d} = \overline{V}_{w} \Delta I$$

Abb. 3. Eine Möglichkeit, osmotische und matrische Wasserpotentialkomponenten zu definieren und zu bestimmen. ( $V_{\rm wd}$  bezieht sich auf das Gleichgewichtsdialysat)

Wasserverfügbarkeit im endgültigen Boden haben. Dafür ist nur das Gesamtwasserpotential wichtig.

Es folgt aus dieser Herleitung, dass es im Grunde genommen unsinnig ist, die Wirkung von Potentialkomponenten auf das Verhalten von Pflanzen zu untersuchen, denn es kann etwas, das es in der Natur nicht gibt, auch keine physiologische Wirkung haben. Wenn wir ein unterschiedliches Verhalten der Pflanzen gegenüber Salzen und nichtosmotischem Wasserstress beobachten, so ist dies in den unterschiedlichen Salzkonzentrationen im Bodenwasser und den unterschiedlichen Drucken und nicht in den Wasserpotentialkomponenten begründet. Salzkonzentrationen und Druck sind wie das Gesamtwasserpotential Eigenschaften des Systems.

Soll damit der Begriff "Wasserpotentialkomponenten" völlig aufgegeben werden? Meine Absicht war nur die zu zeigen, dass die Komponenten kausal keine physiologische Wirkung haben können. Der Begriff kann aber trotzdem nützlich sein, wenn die nach einem bestimmten Weg definierten Komponenten mit einer Bodeneigenschaft gut korreliert sind. Abb. (3) zeigt eine solche Situation. Auf der linken Seite ist reines Wasser über eine semipermeable Membran im Gleichgewicht mit dem Bodenwasser, rechts ist die Membran nur undurchlässig für die Matrix. Die rechte Seite entspricht also dem Tensiometer. Die Gleichgewichte werden beide Male durch Unterdrucke erzeugt. Links würde das Gesamtwasserpotential gemessen, rechts die matrische Komponente, die Differenz ergäbe die osmotische Komponente. Die Drucke sind nur dann ein genaues Mass für die Potentialkomponenten, wenn die partiellen Molvolumen des Wassers genau gleich sein. Dies dürfte in den meisten Fällen, die für den Bodenkundler in Frage kommen, annähernd zutreffen. Daraus darf aber, und das sei nochmals betont, nicht geschlossen werden, dass die Komponenten reale Bodeneigenschaften sind, die eine kausale physiologische Wirkung auf die Pflanze haben können.

#### 5. ZUSAMMENFASSUNG

Wasserpotentialkomponenten sind keine realen
Bodeneigenschaften. Sie stellen lediglich rechnerische
Grössen dar, die vom Weg abhängig sind, wie wir uns die
Entstehung eines Bodens vorstellen. Es hat deshalb im Grunde
genommen keinen Sinn, die kausale Wirkung einzelner
Komponenten auf das Pflanzenwachstum zu untersuchen.
Korrelationen zwischen Komponenten, die auf eine bestimmte
Art definiert werden, und Pflanzenreaktionen sind dagegen
zulässig und nützlich.

Es hat keinen Sinn, die Frage zu diskutieren, ob es eine matrische Komponente gibt oder nicht. Je nach Definition kann die Wirkung einer Matrix als matrische Komponente oder als Innendruckkomponente beschrieben werden.

Durckeinheiten sind ungeeignete Einheiten für das Wasserpotential. Der Hauptgrund für die Einführung des chemischen Potentials, nämlich die Beschreibung von Gleichgewichtszuständen, geht dabei verloren. Die einzig richtige Einheit ist Energie pro Masse.

#### 6. SUMMARY

Components of the water potential are not real soil properties. They represent the result of calculations that depend on the pathway of how one visualized the formation of a soil. For this reason it does not make sense to investigate a causal effect of water potential components on plant behavior. Nevertheless it can be profitable and convenient to establish correlations between plant growth and components of the water potential provided the components are defined in a suitable way.

There is no use to discuss the question whether there is a matric component. Depending on the definition, the effect of

a matrix on the water potential can be described as a matric component or as a component due to the internal water pressure in capillaries.

The use of pressure units for the expression of the water potential is incorrect.

#### 7. RESUME

Les composantes du potentiel hydrique ne sont pas des propriétés du sol à proprement parler. Elles représentent des valeurs calculées qui sont dépendantes de la manière dont nous nous représentons la formation d'un sol. Fondamentalement il n'y a donc pas de raisons d'examiner l'effet causal der certaines composantes sur la croissance des plantes. Par contre les corrélațions entre des valeurs qui sont d'une certaine manière définies, et les réactions de plantes sont utiles et sensées.

La discussion concernant l'existence des composantes matricielles n'a aucun sens. Selon la définition l'effet de la matrice peut être décrite comme composant matricial ou comme composant de la pression interne.

Les unités de pression ne sont pas adaptées pour décrire le potentiel hydrique. La raison principale à l'introduction du potentiel chimique, c'est à dire la description d'états d'équilibre, n'apparaît pas dans les anciennes définitions. La seule unité juste est l'énergie par masse (Joules/kg).

#### 8. BEMERKUNG

Eine Grundlage für diese Arbeit ist die Veröffentlichung von Noy-Meir, I. and Ginzburg, B.Z. 1967. An analysis of the water potential isotherm in plant tissues. I. The theory. Aust. J. Biol. Sci. 20, 695-721.

#### JAHRESBERICHT / RAPPORT D'ACTIVITE 1988

#### 1. Tagungen und Exkursionen

#### 1.1 Jahrestagung und Generalversammlung

Die Jahrestagung und GV wurden erstmals während zwei Tagen am 25./26. Februar in Uitikon ZH durchgeführt. Die Tagung stand unter dem Motto "Bodenkunde in der Schweiz und im direkt benachbarten Ausland" (20 Kurzreferate/56 Poster). Die Veranstaltung wurde rege besucht, und zahlreiche Mitglieder haben sich aktiv mit Kurzreferaten (Institutsvorstellungen) und Postern (Projekte) beteiligt. Die beiden Hauptreferate wurden von Gästen aus der BRD gehalten. Dr. E. Hildebrand von der forstlichen Versuchsanstalt Baden-Württemberg in Freiburg orientierte zum Thema "Strukturgebundene, chemische Ungleichgewichte in Waldböden" und Dr. M. Spiteller von der Bayer AG in Monheim berichtete über "Risikoabschätzung von Pflanzenschutzmitteln im System Boden-Wasser-Luft".

An der GV konnten durch eine Statutenrevision Anpassungen vorgenommen werden, die den Arbeitsablauf und die Kompetenzen innerhalb der Gesellschaft wesentlich erleichtern.

#### 1.2 Jahresexkursion

Die Exkursion wurde im September gemeinsam mit der Oesterreichischen Bodenkundlichen Gesellschaft im Raum Rheintal (Vorarlberg) und Alptal SZ durchgeführt. Eine kleine Delegation traf sich bereits am Vorabend in Dornbirn mit Mitgliedern der OeBG.

Der Freitag (2.9.) galt vor allem landwirtschaftlich orientierten Themenbereichen. Im Alptal (3.9.) wurde der Standort des Projektes NFP 14+ (Waldschäden und Luftverschmutzung) besucht sowie abschliessend die Klosterkirche in Einsiedeln. Im Anschluss fand für interessierte Gäste aus Oesterreich eine Nachexkursion statt (4./5.9.). Das Programm entsprach unserer letztjährigen Exkursion im Kanton Zürich.

#### 2. Internationale Beziehungen

Auf Einladung der Bodenkundlichen Gesellschaft der DDR zum 20jährigen Jubiläum konnte eine Veranstaltung in Dresden mit Exkursionen besucht werden. Die gegenseitigen Kontakte sollen fortgesetzt werden. An der diesjährigen Jahrestagung erwarten wir Prof. Dr.Dr.h.c. H.J. Fiedler von der TU Dresden. Es wurde im November eine Europäische Gesellschaft für Bodenschutz (ESSC) gegründet. Die Schweiz wird durch Prof. H. Sticher (Labor für Bodenchemie, ETH Zürich) vertreten.

#### Publikationen

Das BGS-Bulletin Nr. 12 mit den Referaten und Postern der Jahrestagung in Uitikon wurde ziemlich umfangreich (285 Seiten) und konnte mit einer finanziellen Unterstützung der SNG gedruckt werden. Es erfreut sich grosser Beliebtheit, bietet es doch einen recht guten Ueberblick über die einzelnen Institute, die bodenkundlich arbeiten, und z.T. auch über Einzelprojekte.

Die Ausstellung "Boden - bedrohte Lebensgrundlage" war auch im vergangenen Jahr stets unterwegs. Die dazugehörende Dia-Serie lieferte mehrmals qute Voraussetzungen zu diversen Referaten.

#### 4. Information

Das eingeführte quartalsweise erscheinende BGS-Kalenderblatt (Agenda-SSP) mit Hinweisen über Veranstaltungen hat sich bewährt. Ausgebaut werden konnten auch die Mitteilungen (Communications) mit aktuellen Beiträgen zu bodenkundlichen Themen und Vereinsangelegenheiten.

Die Arbeitsgruppe "Bodenschutz" plant im kommenden Jahr, mit der "Plattform" (eintägige Veranstaltung) aktuelle Themen aufzugreifen und zur Diskussion zu stellen.

#### 5. Administrative Tätiqkeit

1988 wurden vier Vorstandssitzungen durchgeführt, ergänzt mit einem gemeinsamen Treffen der Vorstandsmitglieder mit den Präsidenten der Arbeitsgruppen.

Die Mitgliederzahl hat den Stand von 263 erreicht, was einer erfreulichen Zunahme von 35 entspricht.

Im Namen aller Mitglieder danke ich dem Sekretär, Herrn L.-F. Bonnard, dem Kassier, Herrn A. Kaufmann, dem Redaktor, Herrn M. Müller, sowie den Präsidenten von Arbeitsgruppen und den Rechnungsrevisoren für die geleistete Arbeit.

Ein weiterer Dank gilt allen "aktiven" Mitgliedern, die zum guten Gelingen der verschiedenen Veranstaltungen des vergangenen Jahres beigetragen haben.

#### 6. Ausblick

Die Jahresexkursion 1989 wird am 1./2.9. im Grimselgebiet durchgeführt.

Unsere Gesellschaft beteiligt sich an der SNG-Jahrestagung in Freiburg (12.10.).

Von zwei Arbeitsgruppen sind eintägige Veranstaltungen in Aussicht gestellt worden.

Durch die stets steigende Mitgliederzahl wird es in Zukunft immer wichtiger werden, dass die BGS auch weiterhin Kontakte schafft und Informationen vermittelt. Vor allem von den jungen Mitglieder wird eine aktive Mitarbeit beispielsweise in den Arbeitsgruppen erwartet.

Birmensdorf, im Februar 1989

Peter Lüscher Präsident

#### BERICHTE DER ARBEITSGRUPPEN

#### ARBEITSGRUPPE FÜR KLASSIFIKATION UND NOMENKLATUR

Die Arbeitsgruppe hat sich im Berichtsjahr zu vier Sitzungen getroffen. Der Schwerpunkt unserer Arbeit liegt in der Erarbeitung eines Vorschlages für eine einheitliche Schweizer Bedenklassifikation. Als Grundlage dient das Bodenklassifikationsystem der FAP-Reckenholz.

Das Jahresziel, die abschliessende Bearbeitung der Bodenordnungen Gesteinsböden, Humus-Gesteinsböden und Verwitterungsböden, wurde nicht erreicht. Als besonders schwierig hat sich die Ansprache des Verwitterungszustandes - und damit die Definition des B-Horizontes - herauskristallisiert.

Im kommenden Jahr werden wir unsere Arbeit in der gleichen Richtung fortsetzen.

Wädenswil. 7. Februar 1989

J. Presler

Arbeitsgruppe "Körnung und Gefüge"

Die Arbeitsgruppe "Körnung und Gefüge" zählt 23 Mitglieder aus 16 Institutionen. Zur Zeit werden folgende Projekte behandelt:

- Fühlprobe

Ausarbeitung einer für Lehre und Beratung (nicht für Spezialisten) zugängliche Methode zur Körnungsbestimmung. Die Arbeit war bereits in einer breiten Vernehmlassung und steht in deutscher und französischer Fassung demnächst zur Publikation bereit.

- Spatenprobe

Berater und Praktiker sollen mit dieser einfachen Methode den Boden wieder besser kennenlernen und beurteilen können, z.B. für die Bearbeitung, bei Wachstumsstörungen usw.

- Krümelstabilitäts-Bestimmung Können die in der Schweiz durch verschiedene Methoden ermittelten Werte miteinander verglichen werden? Zur Klärung dieser Frage wurde die Krümelstabilität von Bodenproben aus fünf Doppelstandorten (gleicher Boden, unterschiedliche Bewirtschaftung) durch drei verschiedene Methoden (Nassiebung, Stampfvolumeter, Nasssiebung/Perkolation nach Hénin) bestimmt. Eine Teilauswertung liegt vor. Die Endauswertung wird im Laufe des kommenden Jahres für die Mitglieder verfügbar sein.
- Methodeninventar für bodenphysikalische Untersuchungen Um zu wissen, wer, wo, was und wie macht, wurde eine entsprechende Umfrage durchgeführt. Das Ergebnis ging zur Information an die Mitglieder.

Aus der Auflistung dieser Arbeiten geht sicher klar hervor, dass die Arbeitsgruppe recht aktiv ist.

Die drei ersten Projekt werden voraussichtlich 1989 abgeschlossen und die Schlussdokumente der GV 1990 vorgelegt.

Geplante zukünftige Aktivitäten : Gefügeansprache im Feld, Gefügecharakterisierung mit Laborgeräten, erste Schritte in die Bodenmechanik.

Tänikon, 1. März 1989 E. Kramer.

#### Arbeitsgruppe Lysimeter

Zu zwei Arbeitssitzungen traf sich die Arbeitsgruppe Lysimeter im Jahre 1988. Die Sitzungen fanden in Liebefeld und Lausanne statt. Mit den jeweiligen Treffen waren auch Besichtigungen von Versuchsanlagen verbunden die im Zusammenhang mit der Thematik Lysimeter stehen. Die Redaktionskommission der Publikation "Lysimeterdaten in der Schweiz" hat das Dokument bereinigt und in Druck gegeben. Das Dokument soll zur GV 89 erscheinen. Die Arbeitsgruppe beteiligte sich an der Posterausstellung GV 88 und konnte sich so den übrigen Mitgliedern vorstellen.

Werner Stauffer, FAC

#### AG Bodenschutz Tätigkeitsbericht

Nach längerem Unterbruch trat die AG am 26.5.1988 wieder zusammen. Inzwischen auf 30 Mitglieder angewachsen, verlangt die Führung der Arbeitsgruppe ein grosses Engagement, wofür den beiden letzten Präsidenten E.W. Alther und besonders auch Hans Bieri, ein ganz herzlicher Dank gebührt. Immerhin waren es seit Aufnahme der Tätigkeit 20. Arbeitssitzungen im Plenum und entsprechend viele Sitzungen des Vorstandes, welche dieser vorzubereiten hatte. Mit dem Wechsel wurde auch das Tätigkeitsgebiet schwerpunktmässig etwas neu orientiert. Vorrangig konzentriert sich die Tätigkeit der Gruppe auf den qualitativen Schutz des Bodens. Insbesondere will die AG Bodenschutz die vermehrte Zusammenarbeit fördern, kurzfristig vor allem im Vollzug der Stoffverordnung und der Bodenbeobachtung. Eine umfassendere Orientierung wurde mit dem letzten Kalenderblatt verteilt.

Nebst dem mehr chemischen Bodenschutz will sich eine neu gebildete Untergruppe "Erosion" mit den physikalischen Aspekten des Bodens befassen. Bodenbiologen und Phytomediziner werden vermutlich in nächster Zukunft für den biologischen Teil eintreten, soweit dies aus Diskussionsthemen der vergangenen Sitzungen bereits abgeleitet werden darf.

Nach der 22. Sitzung wurde das Grobprogramm für die 1. Plattform vorbereitet und anlässlich der letzten 23. Sitzung einstimmig verabschiedet. Anlässlich der GV wird die Arbeitsgruppe ihre Arbeit auch bildlich darzustellen versuchen, als Vorbereitung und Einstieg zur 1. Fachtagung am 18. Mai 1989 in Bern.

Ch. Salm

#### Autorenverzeichnis

E. Aldinger H.U. Ammon C. Angehrn-Bettinazzi W. Attinger	57 97 81 117
W.E.H. Blum	43
R. Camenzind G. Christinet	97 133
A. Desaules	93
P. Federer HJ. Fiedler H. Flühler	37 17 117
S.K. Gupta	69
J. Hertz	81
G. Ilgen	17
G. Karlaganıs Catherine Keller	97 75
PF. Lavcanchy J.C. Liu	143 57
E. Mathys A. Mermoud	129 143
JA. Neyroud J. Nievergelt	133 123
J.J. Oertli 49, 103,	163
V. Prasuhn	137
K. Roth	117
U. Schmidhalter H.W. Schmitt R. Schulin K. Stahr H. Sticher	103 37 151 5 37
P. Trüby	57
R. von Arx	97