

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 84 (1993)

Heft: 1

Artikel: Einsatzmöglichkeiten der Bodenanalyse für umweltrelevante Aussagen
= Possible use of soil analysis for statements of environmental importance

Autor: Häni, H.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-982122>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 08.02.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

H. Häni, Eidg. Forschungsanstalt für Agrikulturchemie und Umwelthygiene, Liebefeld-Bern

Einsatzmöglichkeiten der Bodenanalyse für umweltrelevante Aussagen

Possible Use of Soil Analysis for Statements of Environmental Importance

Einleitung

Das Interesse am Boden hat mit der Verordnung über Schadstoffe im Boden (VSBo) (1) stark zugenommen. Konzentrierten sich vorher die Anstrengungen ausschliesslich auf die Nährstoffanalytik, rückte mit dieser Verordnung die Schadstoffproblematik in den Vordergrund. Es mussten Analysen zur Verfügung gestellt werden, die es erlauben, die Belastung mit Stoffen, im Vordergrund stehen Schwermetalle und Fluor, einmal rein mengenmässig zu erfassen. Gleichzeitig erwartete man aber auch bereits gewisse Vorschläge über Kriterien zur Beurteilung einer möglichen Gefährdung.

Die chemische Analyse des Bodens als einem sehr heterogenen Medium löste schon immer heftige Kontroversen aus. Ja man hörte ab und zu gar die Frage, worin eigentlich der Sinn der Bodenanalyse liege. Wäre es nicht vernünftiger, die Pflanzen zu analysieren, dann hätte man wenigstens eine direkte Antwort über den Zustand der Produkte, die auf dem Boden wachsen?

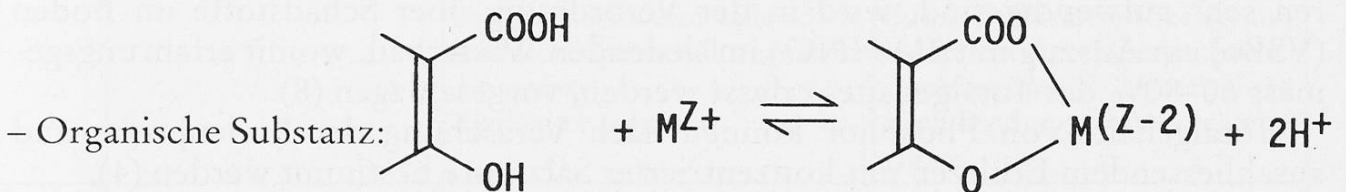
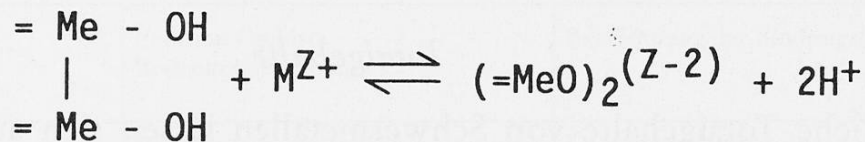
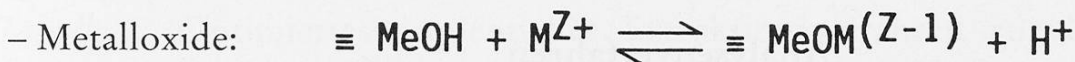
In der vorliegenden Arbeit soll trotzdem versucht werden, die umweltrelevanten Aussagen, die man sich aus dem Instrumentarium der VSBo erhofft, darzulegen. Ein Boden darf jedoch nicht nur aufgrund seines momentanen Zustandes beschrieben werden. Deshalb sollen auch Überlegungen darüber angestellt werden, wie man Veränderungen aus den Bindungsformen von Stoffen als Folge sich verändernder Bedingungen im Boden voraussagen kann.

Bindungsformen von Stoffen im Boden

Schwermetalle

Schwermetalle liegen im Boden vorwiegend in adsorbierter und okkludierter Form oder als definierte Minerale und als Bestandteile von Aluminiumsilikaten vor. Bei der Adsorption ist zwischen unspezifischer (austauschbar an negative Oberflächenladungen gebunden) und spezifischer Adsorption (Bildung von Oberflächenkomplexen an Metalloxiden und organischer Bodensubstanz) zu unterscheiden.

Die Bildung von Oberflächenkomplexen lässt sich wie folgt formulieren:

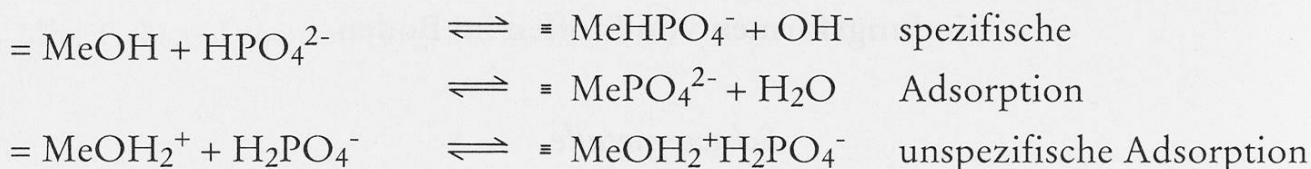


Unter Okklusion ist das Eindiffundieren von oberflächlich adsorbierten Schwermetallen in das Innere von Oxidpartikeln (hauptsächlich Mn- und Fe-Oxide) zu verstehen. Adsorption und Okklusion sind die wichtigsten Vorgänge, die zu einer Fixierung anthropogener Schwermetalle im Boden führen.

Nährstoffe (Bsp. P)

Die P-Bindungsformen im Boden lassen sich in definierte anorganische Phosphate (Calcium- sowie Eisen- und Aluminiumphosphate), adsorbierte und okkludierte Phosphate sowie definierte organische P-Verbindungen unterteilen. Das Löslichkeitsminimum der Eisen- und Aluminiumphosphate liegt bei sauren, dasjenige der Calciumphosphate bei alkalischen pH-Werten, womit über den in Böden anzutreffenden pH-Bereich die Phosphatlöslichkeit gering ist.

Die wichtigsten Vorgänge, die zur Festlegung von Phosphat führen, sind in alkalischen Böden die Bildung von Calciumphosphaten, in sauren Böden die Adsorption an Eisen- und Aluminiumoxiden:



Me: Al oder Fe

Erst bei pH-Werten < 4,5 sind Ausfällungen von Aluminium- und Eisenphosphaten möglich, da oberhalb dieses pH-Wertes die Aluminium- und Eisenkonzentrationen in der Bodenlösung zu gering sind, um mit Phosphat definierte Fällungsprodukte bilden zu können.

Analysenverfahren

Totalgehalte

Wirkliche Totalgehalte von Schwermetallen lassen sich auf nasschemischem Weg nur über Schmelz- oder Flusssäureaufschlüsse bestimmen. Da solche Verfahren sehr aufwendig sind, wird in der Verordnung über Schadstoffe im Boden (VSBo) ein Auszug mit 2M HNO₃ im siedenden Wasserbad, womit erfahrungsgemäss 60–80% des Totalgehaltes erfasst werden, vorgeschlagen (8).

Totalgehalte von Phosphor können nach Veraschung der Bodenprobe und anschliessendem Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure bestimmt werden (4).

An zerstörungsfreien Verfahren sind die Röntgenfluoreszenz und die Elektronenstrahl-Röntgenmikroanalyse (EMA) zu erwähnen. Diese beiden Methoden haben allerdings den Nachteil, gegenüber der Atomabsorption weniger empfindlich zu sein; doch hat sich speziell die EMA in neuerer Zeit als sehr nützlich erwiesen, im Mikrobereich von Bodendünnschliffen durch Direktanalysen die Bindungsformen der Schwermetalle zu ermitteln (7). Es wird dabei wegen der relativ hohen Nachweisgrenze der Schwermetalle überwiegend mit stärker belasteten Bodenproben gearbeitet.

Das Prinzip der EMA beruht auf der Erfassung der durch einen feinen Elektronenstrahl aus einem kleinen Probevolumen emittierten Röntgenstrahlung, deren Wellenlänge eine Funktion der Ordnungszahl ist. Die Röntgenstrahlung wird durch Energie- oder Wellenlängendispersion identifiziert und die Intensität ausgewählter Wellenlängen gemessen. Es lassen sich sehr kleine Volumina in der Größenordnung von einigen Kubikmikrometern analysieren.

Lösliche Gehalte

In der Bodenanalytik war man von jeher bestrebt, durch eine Abfolge verschiedener Lösungsmittel zunehmender Stärke möglichst definierte Bindungsformen zu erfassen. Es ist deshalb nicht verwunderlich, dass sich aus diesem Bemühen heraus

eine nahezu unübersehbare Anzahl von chemischen Extraktionsverfahren entwickelte, die häufig divergierende Ergebnisse lieferten. Dadurch nahm das wissenschaftliche Interesse an derartigen Verfahren beträchtlich ab. Erst mit dem vermehrten Einsatz der EMA-Technik ergab sich eine neue Möglichkeit, die aus sequentiellen Extraktionsverfahren hergeleiteten Bindungsformen direkt zu überprüfen. Ein solches Vorgehen ist unter dem Gesichtspunkt, chemische Extraktionsverfahren zu optimieren, wegweisend. *Hiller* und *Brümmer* (7) schlagen aufgrund umfangreicher EMA-Messungen für Schwermetalle das in Tabelle 1 dargestellte Verfahren vor.

In der Eidg. Forschungsanstalt für Agrikulturchemie und Umwelthygiene (FAC) hat man sich aufgrund eines ihr übertragenen Schwerpunktes im qualitativen

Tabelle 1. Optimiertes sequentielles Extraktionsverfahren zur Erfassung von Schwermetallbindungsformen

Extraktionsschritt	Extraktionsmittel	Fraktion / gelöste Bodenkomponenten	Bezeichnung der Bindungsform
I	1M NH ₄ NO ₃	Mobil: wasserlösliche und austauschbare (unspezifisch adsorbiert) Schwermetalle sowie leichtlösliche metallorganische Komplexe <i>ökologisch relevant</i>	Differenzierung nach Mobilität; wegen steter Nachlieferung durch Diffusionsprozesse und zahlreicher Übergangsbindingformen Unterteilung nach Bindungsformen schwierig
II	1M NH ₄ OAc (pH 6,0)	Leicht nachlieferbar: spezifisch adsorbierte, oberflächennah okkludierte und an CaCO ₃ gebundene Formen sowie metallorganische Komplexe geringer Bindungsstärke <i>ökologisch relevant</i>	"
III	0,1M NH ₂ OH-HCL + 1M NH ₄ OAc (pH 6,0 bzw. 5,5)	Mn-Oxide	In Mn-Oxiden okkludiert sowie restliche spezifisch adsorbierte und geringe Anteile organisch gebundener Metalle
IV	0,025M NH ₄ -EDTA (pH 4,6)	Organische Substanz	Organisch gebunden
V	0,2M NH ₄ -Oxalatpuffer (pH 3,25)	Schlecht kristalline Fe-Oxide	In schlecht kristallinen Fe-Oxiden okkludiert
VI	0,1M Ascorbinsäure in 0,2M Oxalatpuffer (pH 3,25)	Kristalline Fe-Oxide	In kristallinen Fe-Oxiden okkludiert
VII	konz. HF/konz. HClO ₄	Restfraktion	In Restfraktion, hauptsächlich silikatisch gebunden

Bodenschutz, die unmittelbaren Gefahren, die von einem schadstoffbelasteten Boden ausgehen, abzuschätzen, hauptsächlich mit der mobilen Schwermetallfraktion beschäftigt. Die umfangreichen Untersuchungen, die von der FAC in diesem Zusammenhang durchgeführt wurden, bewogen uns zum Vorschlag, in der VSBo neben einem angenäherten Totalgehalt (2M HNO₃) auch einen leichtlöslichen Gehalt (0,1M NaNO₃) aufzunehmen. Die heftigen Diskussionen, die teilweise heute noch über die Wahl eines zur Erfassung der mobilen Schwermetallfraktion geeigneten Lösungsmittels geführt werden, treten vor der Tatsache, dass man sich inzwischen international soweit einig ist, dazu eine neutrale Salzlösung zu verwenden, in den Hintergrund.

Umweltrelevante Aussagen

Totalgehalte

Entgegen der oft vertretenen Auffassung, Totalgehalte liessen keine umweltrelevanten Aussagen zu, setzten wir uns stets für die Berücksichtigung von Schadstoff-Totalgehalten im qualitativen Bodenschutz ein. Es ist unbestritten, dass Totalgehalte zur Beurteilung einer unmittelbaren Gefährdung ungeeignet sind. Gibt es aber einen anderen Weg, als über diese Totalgehalte den Schadstoffeintrag in die Böden zu begrenzen? Stützte man sich lediglich auf lösliche Gehalte ab, könnten in gewissen gut bindenden Böden enorme Frachten zugelassen werden, die sich dann bei einer ungünstigen Veränderung der Bodeneigenschaften (siehe Abschnitt Stoffdynamik) katastrophal auswirken würden. Die Totalgehalte sind also auf einem Niveau zu begrenzen, dass auch unter ungünstigen Bodeneigenschaften nur mit einer minimalen Gefährdung zu rechnen ist.

Die Abbildungen 1 und 2 geben für Zink und Phosphor ein Beispiel, wie sich mit Bodenprofiluntersuchungen Anreicherungen feststellen lassen. Hohe Phosphatgehalte sind an sich für Böden unproblematisch; Phosphat ist ein Nähr- und kein Schadstoff, doch sind übermässige Phosphatanreicherungen wegen möglichen Bodenabschwemmungen, die zur Eutrophierung von Gewässern führen, unerwünscht.

Lösliche Gehalte

Die Bedeutung der löslichen Gehalte liegt darin, unabhängig von den Bodeneigenschaften (vor allem pH und Gehalt an organischer Substanz) diejenigen Schwermetallkonzentrationen zu erfassen, die biologisch unmittelbar relevant sind. Die Abbildungen 3 und 4 zeigen für die Schwermetalle Kupfer und Zink anhand von Kleinparzellenversuchen, dass die NaNO₃-löslichen Bodengehalte Aussagen über die Pflanzengehalte erlauben (3). Im Gegensatz dazu lassen sich die mit 2M HNO₃

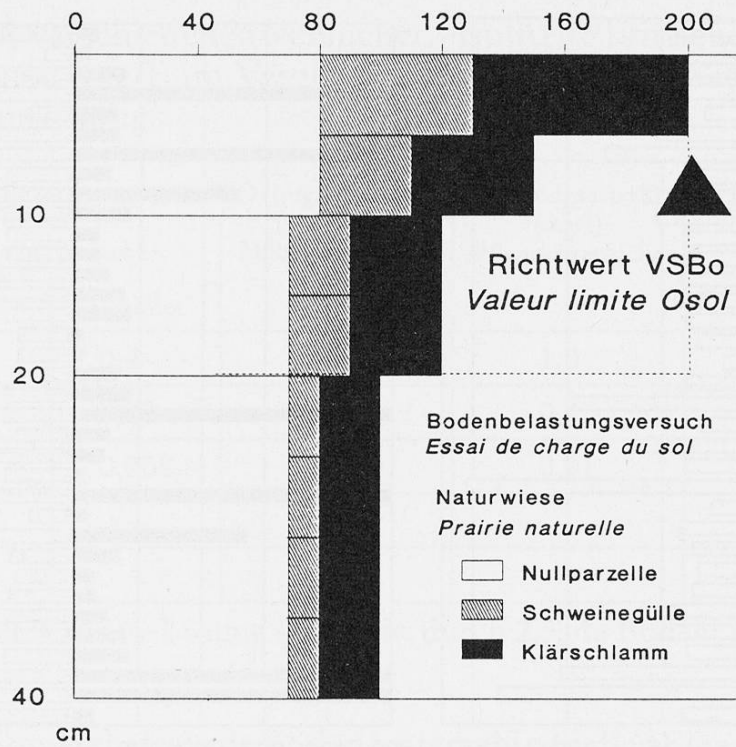


Abb. 1. Zink-Anreicherung infolge extremer Schweinegülle- (SG) und Klärschlammzugaben (KS) (6)

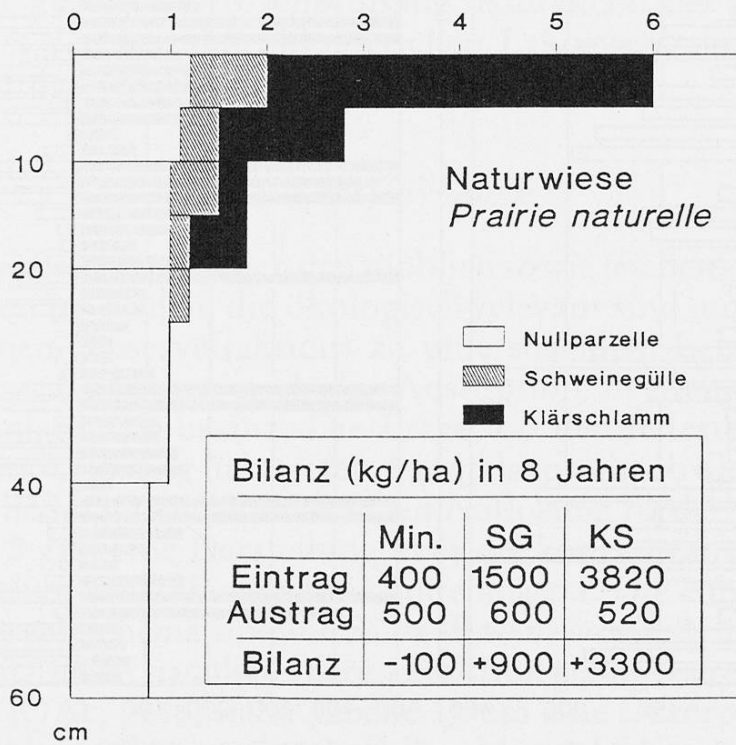
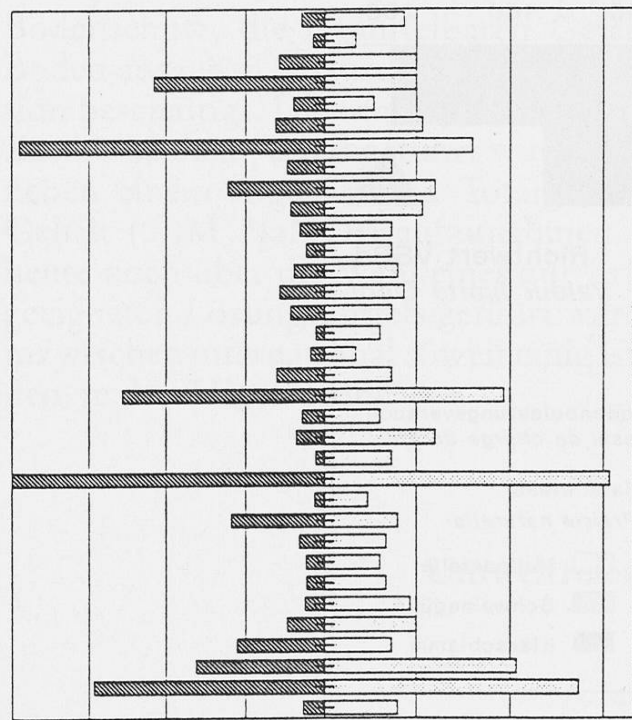
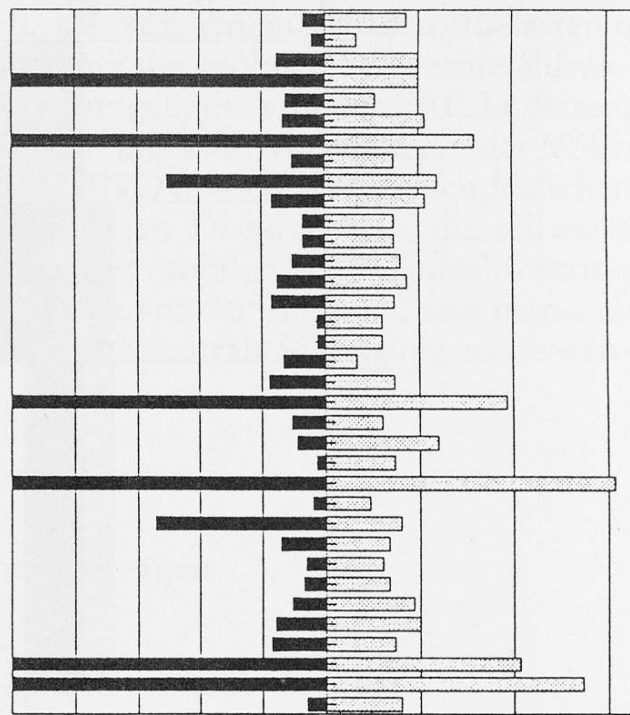


Abb. 2. Phosphat-Anreicherung bei extrem hohen Schweinegülle- (SG) und Klärschlammzugaben (KS) (6)

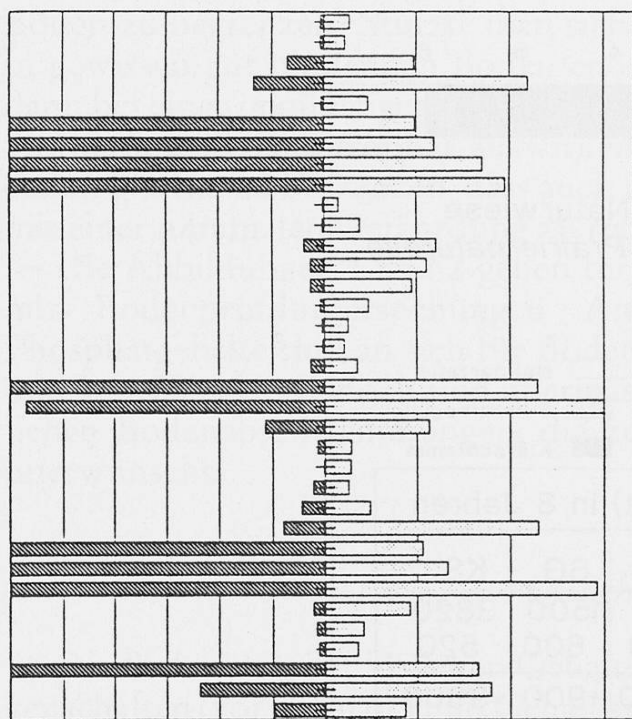


2 1.5 1 0.5 0 15 30 45
mg Cu/kg Boden (NaNO₃) mg Cu/kg Raigras

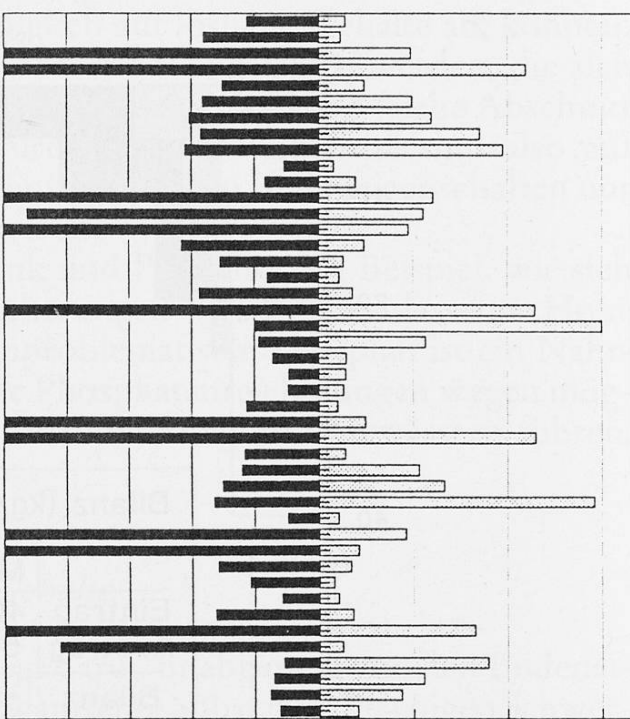


500 400 300 200 100 0 15 30 45
mg Cu/kg Boden (HNO₃) mg Cu/kg Raigras

Abb. 3. Gehalte von Kupfer in Raigras im Vergleich zu den löslichen (NaNO₃) und «totalen» (HNO₃) Bodengehalten (3)



3 2.5 2 1.5 1 0.5 0 150 300 450
mg Zn/kg Boden (NaNO₃) mg Zn/kg Raigras



500 400 300 200 100 0 150 300 450
mg Zn/kg Boden (HNO₃) mg Zn/kg Raigras

Abb. 4. Gehalte von Zink in Raigras im Vergleich zu den löslichen (NaNO₃) und «totalen» (HNO₃) Bodengehalten (3)

Tabelle 2. Aus verschiedenen Versuchen ermittelte kritische NaNO_3 -Konzentrationen (mg/l) im Vergleich zu denjenigen im Sättigungsextrakt und in Nährlösung

	Konzentration in NaNO_3 (mg/l)*			Sättigungsextrakt (mg/l) Pflanzenversuche	Nährlösung (mg/l) Pflanzenversuche	VSBo*
	Pflanzenversuche		Mikroorganismen			
	Gefäss	Miniplot				
Zn	0,3	0,4	0,24	1,0	0,4	0,2
Cu	0,6	0,28	0,20	0,4	0,4	0,28
Cd	0,02	0,008	0,02	0,01	0,05	0,012
Ni	0,08	–	0,16	–	0,03	0,08
Pb	–	–	–	–	0,8–2	0,4

* Angabe in mg/l NaNO_3 -Lösung (ppm div. durch 2,5, da Boden: Lösung = 1:2,5)

(angenäherte Totalgehalte) aus Böden unterschiedlicher Eigenschaften extrahierten Schwermetallmengen kaum zu den Pflanzengehalten in Beziehung setzen.

S.K. Gupta (5) hat die aus verschiedenen Versuchen ermittelten kritischen NaNO_3 -Konzentrationen (sie führen zu erhöhten Pflanzengehalten oder beeinträchtigen die Leistungen von Bodenmikroorganismen) mit denjenigen im Sättigungsextrakt und in Nährlösung verglichen (siehe Tabelle 2). Die Werte bewegen sich alle in der gleichen Grössenordnung. Auffallend tief (unterhalb des VSBo-Richtwertes) ist der aus mikrobiologischen Laborversuchen ermittelte kritische Kupferwert für die Bodenatmung.

Stoffdynamik

Gemäss Tabelle 1 ist zwischen den mobilen sowie leicht nachlieferbaren Schwermetallfraktionen im Boden, die ökologisch relevant sind, und den schwer verfügbaren Fraktionen (Reservefraktion) zu unterscheiden. Letztere entstehen durch Okklusion bzw. Einschluss nach der Adsorption an Mangan- und Eisenoxiden sowie an organischer Substanz. Die Frage, ob derart festgelegte Schwermetalle wieder in die Bodenlösung übertreten, hängt davon ab, ob die im Boden herrschenden Reaktionsbedingungen einer solchen Auflösung förderlich sind.

Abbildung 5 gibt eine Darstellung über die Konzentrationsbestimmenden Reaktionen zwischen Bodenlösung und Bodenmatrix. Die entscheidenden Einflussfaktoren in diesem Schema sind die Säure-Basen- sowie Redoxreaktionen.

Bezüglich der leicht nachlieferbaren Fraktion genügt bereits ein schwach saurer pH-Wert (NH_4OAc , pH6, siehe Tabelle 1), um eine Desorption zu bewirken. Da die Manganoxide zu den weniger stabilen Mineralen im Boden gehören, ist bei weiterer Versauerung auch mit einer Freisetzung der in diesen Mineralen okkludierten Schwermetalle zu rechnen. Demgegenüber widerstehen sowohl schlecht als

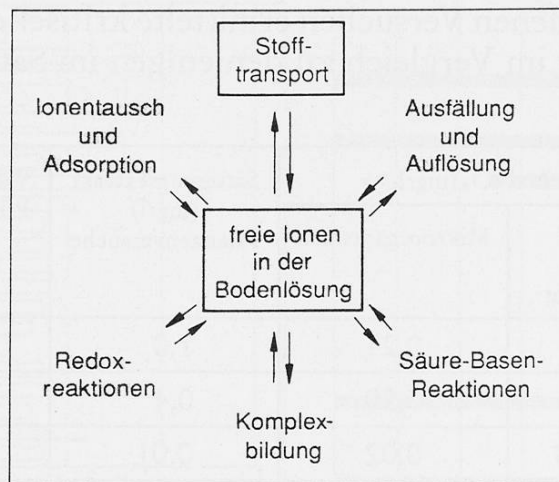


Abb. 5. Konzentrationsbestimmende Reaktionen zwischen Bodenlösung und Bodenmatrix sowie dem durch Auswaschung und Wurzelaufnahme bedingten Stofftransport (2)

auch gut kristalline Eisenoxide unter den in Böden üblichen pH-Bedingungen weitgehend einer Auflösung.

Was die Redoxreaktionen anbelangt, wirken sich diese unter anaeroben Bedingungen durch eine verstärkte Freisetzung von Schwermetallen als Folge einer reduktiven Auflösung der Mangan- und Eisenoxide ungünstig aus. Schlussendlich werden organisch gebundene Schwermetalle durch den mikrobiellen Abbau der organischen Substanz mobilisiert.

Die Idee, die Stoffverhältnisse durch eine Verfügbarkeit und eine Kapazität (Reservefraktion) zu beschreiben, geht auf Untersuchungen mit den Nährstoffen zurück. Man hat auch hier mit einer Sequenz von Lösungsmitteln zunehmender Stärke gearbeitet, um Unterscheidungen nach Intensität (Verfügbarkeit) und Kapazität vornehmen zu können. In diesem Zusammenhang ist das von Scheffer und Schachtschabel (9) zitierte Beispiel von besonderem Interesse, wo versucht wurde, einen Überblick über die Löslichkeit der gesamten anorganischen Bodenphosphate dadurch zu erhalten, dass Bodenproben verschiedener Eigenschaften wiederholt mit Wasser im Verhältnis 1:50 geschüttelt und die P-Gehalte in den Lösungen bestimmt wurden. Man fand dabei heraus, dass die P-Gehalte der ersten Extraktion

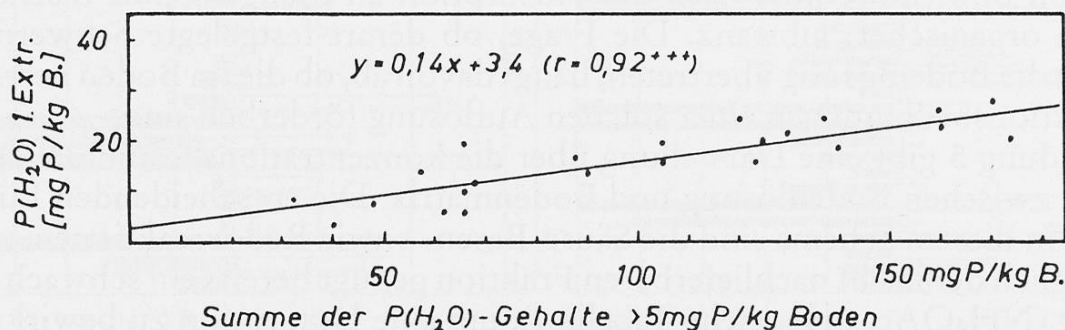


Abb. 6. Beziehung zwischen den P(H₂O)-Werten der ersten Extraktion und der Summe der P(H₂O)-Werte aller Extraktionen mit P(H₂O)-Werten über 0,1 mg P/l Extrakt bzw. 5 mg P/kg Boden (9)

nicht nur die Intensität, sondern auch die Quantität des leicht verfügbaren Phosphats und damit das Phosphat-Pufferungsvermögen der Böden gut widerspiegeln (siehe Abb. 6).

Schlussfolgerungen

Zur Interpretation der Bodenanalysen sind umfassende Kenntnisse über die Bindungsformen von Stoffen im Boden notwendig. Dank der Fortschritte in der Elektronenstrahl-Röntgenmikroanalyse (EMA) liessen sich die sequentiellen Extraktionsverfahren, aus denen die Bindungsverhältnisse von Schwermetallen häufig hergeleitet werden, optimieren.

In der Verordnung über Schadstoffe im Boden (VSBo) sind als Analysenverfahren die zwei Extreme einer Schwermetall-Extraktionssequenz, nämlich die Bestimmung einer mobilen Fraktion (0,1M NaNO₃) und eines angenäherten Totalgehaltes (2M HNO₃), enthalten. Die umweltrelevanten Aussagen, die sich aus diesen Bestimmungen ziehen lassen, bestehen in einer von den Bodeneigenschaften unabhängigen Abschätzung der unmittelbaren Gefährdung und einer Beurteilung der total in den Boden eingebrachten Schwermetallmengen.

Die Frage, ob festgelegte Schwermetalle als Folge sich ändernder Bedingungen im Boden (hauptsächlich pH, Redoxpotential und Abbau der organischen Substanz) freigesetzt werden können, erfordert Kenntnisse über die Bindung in den Fraktionen, die zwischen diesen zwei Extremen liegen. Es handelt sich dabei vorwiegend um die leicht nachlieferbare Fraktion, die in Mangan- und Eisenoxiden sowie in der organischen Substanz gebundenen Anteile.

Die Idee, die Stoffverhältnisse im Boden durch eine Verfügbarkeit (auch Intensität genannt) und eine Kapazität zu beschreiben, geht auf Untersuchungen mit den Nährstoffen zurück. Auf diesen Gesichtspunkt wird am Beispiel des Phosphats eingegangen.

Dank

Frau *M. Pineau* sei für die Erstellung der druckfertigen Fassung bestens gedankt.

Zusammenfassung

Am Beispiel der Schwermetalle wird gezeigt, dass die Ableitung umweltrelevanter Aussagen Kenntnisse über die Bindungsformen im Boden erfordert. Von besonderem Interesse ist dabei die Aussagekraft der in der Verordnung über Schadstoffe im Boden (VSBo) festgelegten Analysenverfahren (angenäherter Totalgehalt und löslicher Gehalt).

Résumé

Le cas des métaux lourds a montré, dans les sols, l'importance de la connaissance des différentes formes chimiques de ces éléments pour une évaluation qualitative qui soit conforme à l'environnement. Dans cette optique, l'Ordonnance sur les polluants du sol (Osol) présente un intérêt particulier en prescrivant comme valeurs indicatives pour un polluant une teneur totale ainsi qu'une teneur soluble.

Summary

Taking heavy metals as an example, environmentally important statements require a good knowledge of the various binding forms in the soil. Hereby, the value of the analytical procedures (approximated total and soluble content) defined in the Ordinance Relating to Pollutants in Soil (VSBo) is of special interest.

Literatur

1. Bundesamt für Umweltschutz (heute: Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, BUWAL): Erläuterungen zur Verordnung vom 9. Juni 1986 über Schadstoffe im Boden (VSBo). Bern, Juni 1987.
2. Gisi, U., Schenker, R., Schulin, R., Stadelmann, F.X. und Sticher, H.: Bodenökologie. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1990.
3. Gupta, S.K., Häni, H., Rudaz, A., Santschi-Fuhrmann, E. und Blatter, A.: FAC-Schriftenreihe Nr. 2 «Methodik zur Bestimmung biologisch relevanter Schwermetallkonzentrationen im Boden und Überprüfung der Auswirkungen auf Testpflanzen sowie Mikroorganismen in belasteten Gebieten». ISSN 1013-154X, August 1989.
4. Gupta, S.K. und Häni, H.: FAC-Schriftenreihe Nr. 5 «Methoden für Bodenuntersuchungen». ISSN-154X, Dezember 1989.
5. Gupta, S.K. and Aten, C.: Comparison and evaluation of extraction media and their suitability in a simple model to predict the biological relevance of heavy metal concentrations in artificially or anthropogenically contaminated soils. Int. J. Env. Analyt. Chem. (In Press, 1992).
6. Häni, H. und Siegenthaler, A.: Bedeutung der Düngung (Hof-, Abfall- und Handelsdünger) für die Belastung der Böden, SVIAL-Kurs, Bern, April 1991.
7. Hiller, D.A. und Brümmer, G.W.: Mikrosondenuntersuchungen zur Bestimmung der Bindungsformen von Schwermetallen in Böden. In: Berichte aus der ökologischen Forschung, Band 6. ISSN 0939-4931, ISBN 3-89336-081-6, Forschungszentrum Jülich GmbH, 1991.
8. Aitang, Hu and Häni, H.: Dissolving heavy metals from soils with acids in order to approximate total element content. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 146, 481-493, 1983.
9. Scheffer, F. und Schachtschabel, P.: Lehrbuch der Bodenkunde. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1982.

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