



Zusammensetzung der organischen Bodensubstanz und ihre Wirkung auf die Hydrophobizität von drei Forstbodenproben

R.H. Ellerbrock¹ (rellerbrock@zalf.de), H.H. Gerke¹ (hgerke@zalf.de), J. Bachmann² (bachmann@ifbk.uni-hannover.de), M.-O. Goebel²

¹Leibniz-Zentrum für Agrarlandschafts- und Landnutzungsforschung (ZALF) e.V., Müncheberg

²Universität Hannover, Institut für Bodenkunde, Herrenhäuser Strasse 2, 30419 Hannover

Abstract

Hydrophobe Bodeneigenschaften werden in der Regel aus dem Gehalt an organischer Bodensubstanz (OBS) abgeleitet. Die OBS enthält jedoch hydrophile und hydrophobe Komponenten. Deren Verhältnis kann die Benetzbarkeit von Böden maßgeblich mitbestimmen. Daher wurde das Verhältnis hydrophober zu hydrophilen OBS-Gruppen (A/B) mit FTIR Spektroskopie und die Bodenbenetzbarkeit mit der kapillaren Aufstiegsmethode bestimmt. Die Benetzbarkeit der untersuchten Forstböden ist mit dem C_{org} -Gehalt allein nicht erklärbar. Allerdings nimmt die Benetzbarkeit mit den A/B Verhältnissen für die Cambisol-Proben zu. Werden die A/B Verhältnisse abhängig von C_{org} /Ton Verhältnis gewichtet, wird eine lineare Beziehung zwischen Kontaktwinkel (CA) und A/B für alle Bodenproben gefunden. Entsprechend sollte die OBS Zusammensetzung ergänzend zum C_{org} Gehalt genutzt werden, um die Benetzbarkeit von Böden, insbesondere von C_{org} -armen Unterböden, zu beschreiben.

1. Einleitung

Gehalt und Zusammensetzung der Tonminerale und der organischen Bodensubstanz bestimmen wesentlich die physikochemischen Eigenschaften von Böden wie Benetzbarkeit oder Kationenaustauschkapazität. Die Benetzbarkeit der Böden mit Wasser ist z. B. eine Voraussetzung für die Kationenaustauschkapazität (z. B. Ermakova et al., 2001) und beeinflusst auch die Sorption von z. B. hydrophoben organischen Schadstoffen. Ist ein Boden hydrophob, wird der Wassertropfen von der Oberfläche abgestoßen und ein Kontaktwinkel (CA) kann an der Grenzfläche -Luft-Wasser-Feststoff- gemessen werden (Letey, 1969). Die meisten Böden haben CA-Werte zwischen 0° und 90° (u. a. Hallett & Young, 1999), sind also weder vollständig benetzbar noch vollständig hydrophob (subcritical range; Siebold et al., 1997). Die Wasser-Benetzbarkeit von Böden ist häufig positiv mit dem OBS-Gehalt korreliert (z. B. Chenu et al. 2000; Mataix-Solera & Doerr, 2004) – allerdings nicht immer (Horne & McIntosh, 2000). Negre et al. (2002) vermuten, dass dies auf Unterschiede in der OBS Zusammensetzung zurückzuführen ist. Die OBS-Zusammensetzung lässt sich mit Hilfe spektroskopischer Verfahren wie Fourier-Transform Infrarot (FT-IR) Spektroskopie erfassen. In den FTIR Spektren zeigen Absorptionsbanden um 1701 - 1698 cm^{-1} und 1600 - 1613 cm^{-1} Kationen-Austauschaktive C=O Gruppen an, während Absorptionsbanden im Bereich 2800 bis 2980 cm^{-1} hydrophobe aliphatische CH Gruppen anzeigen (Günzler & Böck 1990). Da die Intensität proportional dem Anteil der funktionellen Gruppen ist, spiegelt die Intensität der

Absorptionsbanden der C=O-Gruppen die Kationenaustauschkapazität der OBS (Ellerbrock et al., 2001), während die der CH-Gruppen genutzt werden kann, um den hydrophoben Charakter von Böden abzuleiten (McKissock et al., 2003).

Um zu analysieren ob die Bodenbenetzbarkeit, wie vermutet (Ma'shum & Farmer, 1985), in charakteristischer Weise von Anteilen sowohl der hydrophoben als auch der hydrophilen Gruppen abhängt, wurde die funktionelle Zusammensetzung der OBS mit FTIR charakterisiert und mit der (Wasser-) Benetzbarkeit der jeweiligen Böden verglichen. Die Untersuchungen wurden an Forstböden durchgeführt. Ziel der Arbeit ist es die Effekte von OBS-Gehalt und –Zusammensetzung auf die Bodenbenetzbarkeit zu untersuchen, um Transport- und Retentionsvorgänge in Böden besser zu verstehen.

2. Material und Methoden

Von drei Forststandorten (Tabelle 1) wurden aus Bodenprofilen gestörte Bodenproben horizontweise entnommen. Die luftgetrockneten Proben wurden auf 2 mm gesiebt. Der pH Wert der Bodenproben wurde in 0.01 M Calciumchloridlösung bestimmt.

Der C_{org} Gehalt wurde nach DIN ISO 10694 (1994) bestimmt. Die Textur wurde durch Nass-Siebung und Sedimentation nach Zerstörung der OBS mit H_2O_2 und Dispersion in $Na_4P_2O_7$ – Lösung ermittelt (Hartge & Horn, 1992). Die funktionelle Zusammensetzung der OBS wurde mit Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR; Biorad FTS 135, Transmission, 0,5 mg Probe + 80 mg KBr) analysiert. Es wurden die Peakhöhen der Wellenzahlbereiche 1605-1650 cm^{-1} (C=O), 1700-1750 cm^{-1} (C=O) (als Maß für den Anteil an hydrophilen Gruppen) sowie die Peakhöhen im Bereich 2800-3020 cm^{-1} (C-H) (als Maß für den Anteil hydrophober Gruppen; Capriel et al., 1995) ausgewertet. Die Absorptionsbanden der C=O Gruppen werden im Folgenden als Absorptionsbande **B** und die der CH Gruppen als Absorptionsbande **A** bezeichnet. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit Digilab Win-IR Pro™(3.4.2.025). Die Kontaktwinkel wurden nach Goebel et al. (2004) mit einem DCAT 11 (Data Physics; Auflösung: 0.00001 g) an luftgetrockneten Proben bestimmt.

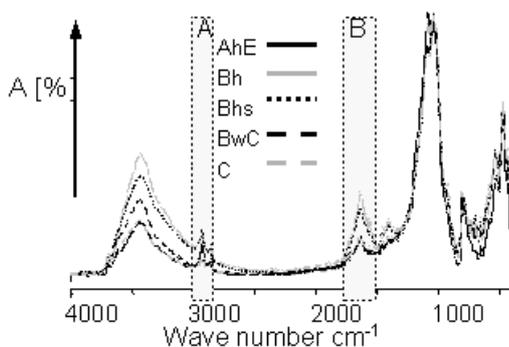
Standort / Lage / Vegetation / Bodentyp(FAO)	Horizont (Tiefe) (FAO)	Tiefe Cm
Chorin / im Nordosten von Eberswalde / Laubwald: Buche / Cambisol	Ah1 (0-5 cm); Ah2 (5-10 cm); Ah(Bw) (10-13 cm); (Ah)Bw (13-18 cm); Bw (40-60 cm); Cg (60-70 cm)	
Steigerwald / im Nordwesten von Bayreuth / Laubwald: 70% Buche; 30% Eiche / Cambisol	Ah (0-5cm); Bw (5-24 cm); Bgw1 (24-50 cm); Bgw2 (13-18 cm); C (80-85 cm); 2C (120-140 cm)	
Waldstein / im Nordosten von Bayreuth / Nadelwald: 90% Kiefer / Podsol	AhE (0-10 cm); Bh (10-12 cm); Bhs (12-30 cm); BwC (30-50 cm); C (55-70 cm)	

Tabelle 1: Lage und Vegetation der Standorte sowie die Bezeichnung der beprobten Horizonte und deren Entnahmetiefe (Ellerbrock & Gerke 2005).

3. Ergebnisse und Diskussion

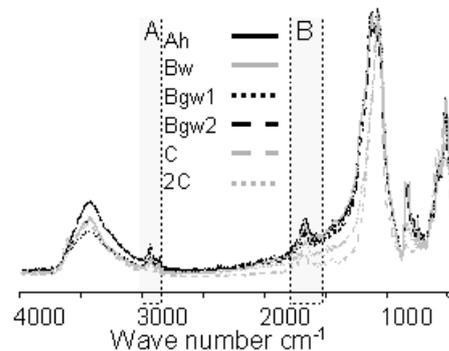
Die FT-IR Spektren der Bodenproben (Abb. 1) sind durch eine intensive Bande bei 1100 cm^{-1} , die für die Si-O-Si Gruppe (u.a. Quarzsand) charakteristisch ist, dominiert. Obwohl die Absorptionsintensitäten der CH- und CO-Banden visuell schwer erkennbar sind (Abb. 1), unterscheiden sich die A/B Verhältnisse der Proben deutlich (Abb. 2a+b). Die CA Werte der Bodenproben liegen zwischen 52.1° und 88.3° (Ellerbrock et al., 2005). Diese Werte zeigen, dass die Proben nicht vollständig benetzbar, aber auch nicht hydrophob sind (Siebold et al., 1997). Für Chorin werden die höchsten CA-Werte (78.1°) für den Ah1 Horizont mit dem höchsten C_{org} -Gehalt gefunden (Abb. 2 a).

Waldstein



□

Steigerwald



Chorin

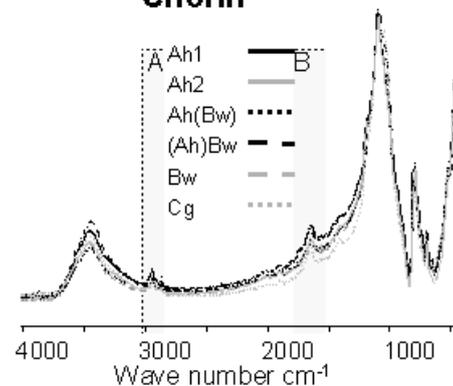


Abb. 1: FT-IR Spektren von Bodenproben aus den Mineral-Horizonten der Bodenprofile in Chorin, Steigerwald und Waldstein (Ellerbrock et al., 2005).

Für die untersuchten Bodenproben aus den tiefer liegenden Horizonten mit C_{org} -Gehalten $< 10\text{ g kg}^{-1}$ nimmt die Benetzbarkeit der Böden mit dem C_{org} -Gehalt zu (Ellerbrock et al., 2005), während sie für die humosen Bodenproben der oberen Horizonte (z.B., Ah, AhE, Bh, Bhs; Abb. 2), meistens abnimmt. Letzteres stimmt mit Ergebnissen von Chenu et al. (2000) überein. Die Ergebnisse weisen jedoch daraufhin, dass sich die Beziehung zwischen CA und C_{org} für die Oberböden ($C_{\text{org}} > 10\text{ g kg}^{-1}$) anders verhält als für die Unterböden ($C_{\text{org}} < 10\text{ g kg}^{-1}$). Bei Vergleich mit Literaturdaten ist zu beachten, dass diese in der Regel für Oberböden gelten (Chenu et al., 2000: untersuchte z. B. die Tonfraktion ($< 2\mu\text{m}$) lehmiger Oberböden mit C_{org} -Gehalten $> 20\text{ g kg}^{-1}$), während in der hier vorgestellten Studie Feinböden ($< 2\text{mm}$) aus Ober- und Unterböden mit C_{org} -Gehalten von $< 10\text{ g kg}^{-1}$ untersucht wurden. Obwohl die Intensitäten der hydrophilen Gruppen in den FT-IR Spektren der Bodenproben deutlich höher sind als die der hydrophoben Gruppen ($0.5 > A/B > 0.08$), zeigen die Böden eine reduzierte Benetzbarkeit (CA zwischen 88° und 52°). Für alle drei Bodenprofile ist das A/B-Verhältnis der Bodenproben nicht mit deren C_{org} -Gehalt korreliert (Ellerbrock et al., 2005). Theoretisch sollten Böden mit CA Werten von über 70° eigentlich A/B Verhältnisse $\gg 1$ aufweisen, da zu vermuten ist, dass der Anteil an hydrophoben Gruppen

deutlich über dem der hydrophilen liegt. Die gefundenen A/B Werte sind kleiner als 0.5. Dies dürfte daran liegen, dass CH Gruppen in der Regel eine deutlich geringere Signalintensität aufweisen als die C=O Gruppen (Günzler & Böck, 1990). Zwar ist die Intensität der Absorptionsbanden proportional zum Gehalt der funktionellen Gruppen; allerdings ist die Intensität auch proportional einem Extinktionsfaktor ϵ , der von der Wellenzahl, bei der die Absorption erfolgt, abhängig ist (Lambert-Beer'sches Gesetz). Hinzu kommt, dass auch in hydrophoben Böden (: CA >90°) größere Anteile an negativen Oberflächenladungen (C=O- Gruppen) enthalten sind (Bachmann et al., 2001). Entsprechend kann ein - mehr oder weniger - kontinuierlicher Wechsel im Benetzungsverhalten der Böden gegenüber Wasser bei variierendem A/B Verhältnis erwartet werden.

Vergleicht man die CA Werte mit den jeweiligen A/B Verhältnissen, so fällt auf, dass der CA wie erwartet mit steigenden A/B Verhältnissen zunimmt (Abb. 2a). Dies gilt jedoch nicht unbedingt für die Proben aus dem Podsol (Waldstein) (Abb. 2b). Diese Abweichung kann durch Unterschiede in (i) Gehalt an Kationen, (ii) aber auch durch Unterschiede in der Ausrichtung der hydrophoben und hydrophilen OBS-Gruppen an den Oberflächen der Bodenpartikel zustande kommen (Ellerbrock et al., 2005).

Die räumliche Ausrichtung der hydrophoben Gruppen auf der Oberfläche der Bodenpartikel kann vom C_{org}/Ton Verhältnis und Kationenbestand der Böden abhängig sein und sollte den CA mitbestimmen. Wird ein Wichtungsfaktor, G, eingeführt, der die spektralen Daten bezüglich des C_{org}/Ton Verhältnisses wichtet (Ellerbrock et al., 2005), findet man lineare Beziehungen zwischen den CA-Werten und den gewichteten A/B Verhältnissen (Abb. 2c). Der erwartete Anstieg des CA mit steigenden A/B-Werten scheint für die hier untersuchten Böden vergleichbar zu sein, ist jedoch für OBS Fraktionen, wie die pyrophosphat-lösliche Fraktion, deutlich komplexer (Ellerbrock et al., 2005).

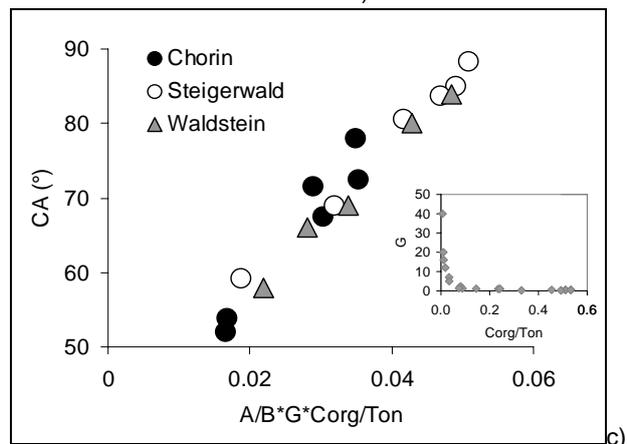
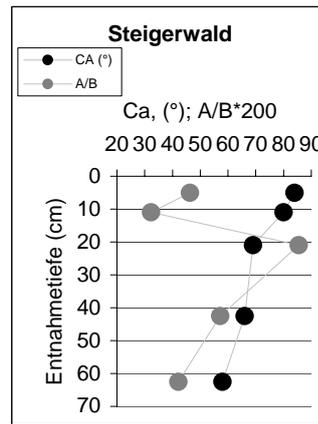


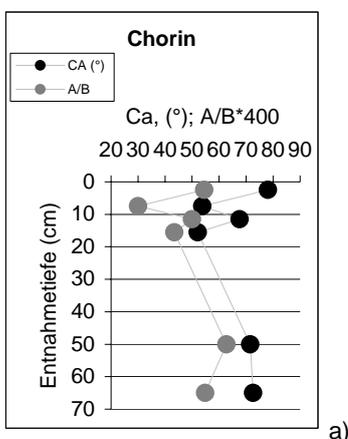
Abbildung 2: Kontaktwinkel (CA) und A/B-Werte in Abhängigkeit von der Entnahmetiefe a) für Chorin und b) für Steigerwald sowie c) CA als Funktion der gewichteten A/B Verhältnisse in den FTIR Spektren der Bodenproben aus Chorin, Steigerwald und Waldstein (Ellerbrock et al., 2005).

4. Ausblick

Obwohl der hier vorgestellten Beziehung sehr vereinfachende Annahmen zugrunde liegen, erlaubt sie eine bessere Beschreibung der Benetzungseigenschaften der Böden als der C_{org} -Gehalt allein. Allerdings sind detailliertere Analysen z.B. im Hinblick auf die räumliche Verteilung und Ausrichtung der funktionellen Gruppe an OBS-Mineral-Oberflächen erforderlich, um die Funktionen der OBS und ihre Beziehung zu physiko-chemischen Bodeneigenschaften besser zu verstehen.

Danksagung

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung im Projekt EL 191/5 im DFG SPP1090: „Böden als Quelle und Senke für CO₂“, Dr. M. Kaiser für die FTIR Analysen, Prof. Dr. G. Schaumann und J. Hurraß (TU- Berlin) für die Bodenproben von Chorin und PD Dr. K. Kalbitz (BITÖK Bayreuth) für die Bodenproben von Steigerwald und Waldstein.



Literatur

- Bachmann, J., S.K. Woche, M.-O. Goebel, and W.R. Fischer. 2001. Contact angle and surface charge of wettable and hydrophobic silt particles. *J. Soil Sci. Plant Nutr.* 1:26-33.
- Capriel, P., T. Beck, H. Borchert, J. Gronholz, and G. Zachmann. 1995. Hydrophobicity of the organic matter in arable soils. *Soil Biol. Biochem.* 27:1453-1458.
- DIN ISO 10694. 1994. Bestimmung des organischen Kohlenstoffgehaltes und des Gesamtkohlenstoffgehaltes nach trockener Verbrennung (Elementaranalyse). In: *Deutsche Normen* (ed. Fachnormenausschuß Wasserwesen im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.), Beuth Verlag, Berlin.
- Ellerbrock, R.H., H.H. Gerke, J. Bachmann, and M.-O. Goebel. 2005. Composition of organic matter fractions for explaining wettability of three forest soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 69:57-66.
- Ellerbrock, R.H., A. Höhn, and H.H. Gerke. 2001. FT-IR studies on soil organic matter composition influenced by different land use. In: *Proceedings of the Soil Structure / Carbon Workshop: 4th Eastern Canada Soil Structure Workshop*, Leamington (eds. W.D. Reynolds, C.F. Drury, and C.S. Tan), pp. 211-219, National Library of Canada, Harrow, Ontario.
- Ermakova, L.E., A.A. Kiprianova, M.P. Sidorova, E.V. Gribanova, I.A. Savina, and S.V. Timofeev. 2001. Structural and electrostatic characteristics of sulfonated cation-exchange perfluoropolymer membranes in 1 : 1 electrolyte solutions. *Colloid J.* 63:699-705.
- Goebel, M.-O., J. Bachmann, S.K. Woche, W.R. Fischer, and R. Horton. 2004. Water potential and aggregate size effects on contact angle and surface energy. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68:383-393.
- Günzler, H., und H. Böck. 1990. *IR-Spektroskopie*. Verlag Chemie, Weinheim.
- Hallett, P.D., and I.M. Young. 1999. Changes to water repellence of soil aggregates caused by substrate-induced microbial activity. *Europ. J. Soil Sci.* 50:35-40.
- Hartge, K.H., und R. Horn, 1992. *Die physikalische Untersuchung von Böden*. 2. Aufl. 1989, 175 S. Ferdinand Enke, Stuttgart.
- Horne, D.J., and J.C. McIntosh. 2000. Hydrophobic compounds in sands in New Zealand - extraction, characterization and proposed mechanisms for repellency expression. *J. Hydrol.* 231-232:35-46.
- Letey, J., J. Osborn, and R.E. Pelishek. 1962. Measurement of liquid-solid contact angles in soil and sand. *Soil Sci.* 93:149-153
- Mataix-Solera, J., and S.H. Doerr. 2004. Hydrophobicity and aggregate stability in calcareous topsoils from fire-affected pine forests in southeastern Spain. *Geoderma* 118:77-88.
- Ma'shum, M., and V.C. Farmer. 1985. Origin and assessment of water repellency of a sandy South Australian soil. *Aust. J. Soil Res.* 23:623-626.
- McKissock, I., R.J. Gilkes, and W. van Bronswijk. 2003. The relationship of soil water repellency to aliphatic C and kaolin measured using DRIFT. *Australian J. Soil Res.* 41:251-265.
- Negre, M., D. Vindrola, S. Spera, L. Ferrarsi, and M. Gennai. 2002. Effect of the chemical composition of soil humic acids on their viscosity, surface pressure, and morphology. *Soil Sci.* 167:636-651.
- Siebold, A., A. Walliser, M. Nardin, M. Oppliger, and J. Schultz. 1997. Capillary rise for thermodynamic characterization of solid particle surface. *J. Colloid Interface Sci.* 186:60-70.

Korrespondenzadresse:

Dr. Ruth H. Ellerbrock

Leibniz-Zentrum für Agrarlandschafts- und Landnutzungsforschung (ZALF) e.V., Institut für Bodenlandschaftsforschung, Eberswalder Strasse 84, 15374 Müncheberg

Tel.: 033432/82-238, Fax 033432/82-280

ZALF-Homepage: <http://www.zalf.de>