

On-Line Messung von pH und Redoxpotential in Böden mittels Laborlysometern

Stefan Wessel-Bothe¹, Marc-Oliver Aust², Kerstin Lahl², Wolfgang Feller³ und Sören Thiele-Bruhn²

EINLEITUNG

Eine zeitlich und räumlich aufgelöste Bestimmung von pH und Redoxpotential in Böden ist notwendig, um z.B. (bio)chemische Vorgänge insbesondere in nicht homogenen Böden und bei Transportprozessen erfassen zu können. Bislang steht keine Methode zur Verfügung, um den pH-Wert in ungesättigten Böden in-situ und kontinuierlich zu bestimmen.

Zu diesem Zweck wurde eine zweiteilige pH-Messkette entwickelt und zur on-line Messung bei gleichzeitiger Erfassung des Redoxpotentials in einem Laborlysimeter eingesetzt. Die Anwendbarkeit der Methode wurde an Böden unterschiedlicher Eigenschaften sowie nach Beaufschlagung der Böden mit Pufferlösungen, Gülle oder Pflanzenmaterial und anschließender Beregnung getestet.

MATERIAL & METHODEN

pH-Elektrode

- Spezialentwicklung für die dauerhafte Messung in Böden.
- Zweistabmesskette in Kombination mit einer separaten Ag/AgCl-Referenzelektrode und Salzbrücke.
- Glaselektrode mit Konusmembran; Schaftdurchmesser 6 mm, Schaftlänge 80 mm.

Redox-Elektrode

- Nach Mansfeldt; Spezialentwicklung für die dauerhafte Anwendung in Böden.
- Zweistabmesskette in Kombination mit einer separaten Ag/AgCl-Referenzelektrode und Salzbrücke.
- Einzelelektrode mit Stab aus Pt (99,95%), hartgezogen; Pt-Stab: Länge 5 mm, Durchmesser 1 mm; vergossen in Carbonfaserschicht: Durchmesser 6 mm, Länge beliebig

Laborlysimeter - Varianten:

1. Citrat-Phosphat-Puffer pH 5 (1 Porenvol.) in Sandbraunerde-Ah (pH_{CaCl_2} 6,6); Beregnung mit 11 mm h^{-1} dest. H_2O
2. Rindergülle (pH 8,2, 8,46% TS, äquivalent zu 35 t ha^{-1}) in Sandbraunerde-Ah, Beregnung mit 11 mm h^{-1} dest. H_2O
3. Abbau einer Kartoffel in Fahlerde-Ap (pH_{CaCl_2} 7,1); Beregnung mit dest. H_2O mit variierender Intensität

Abb. 1: Laborlysimeteranlage

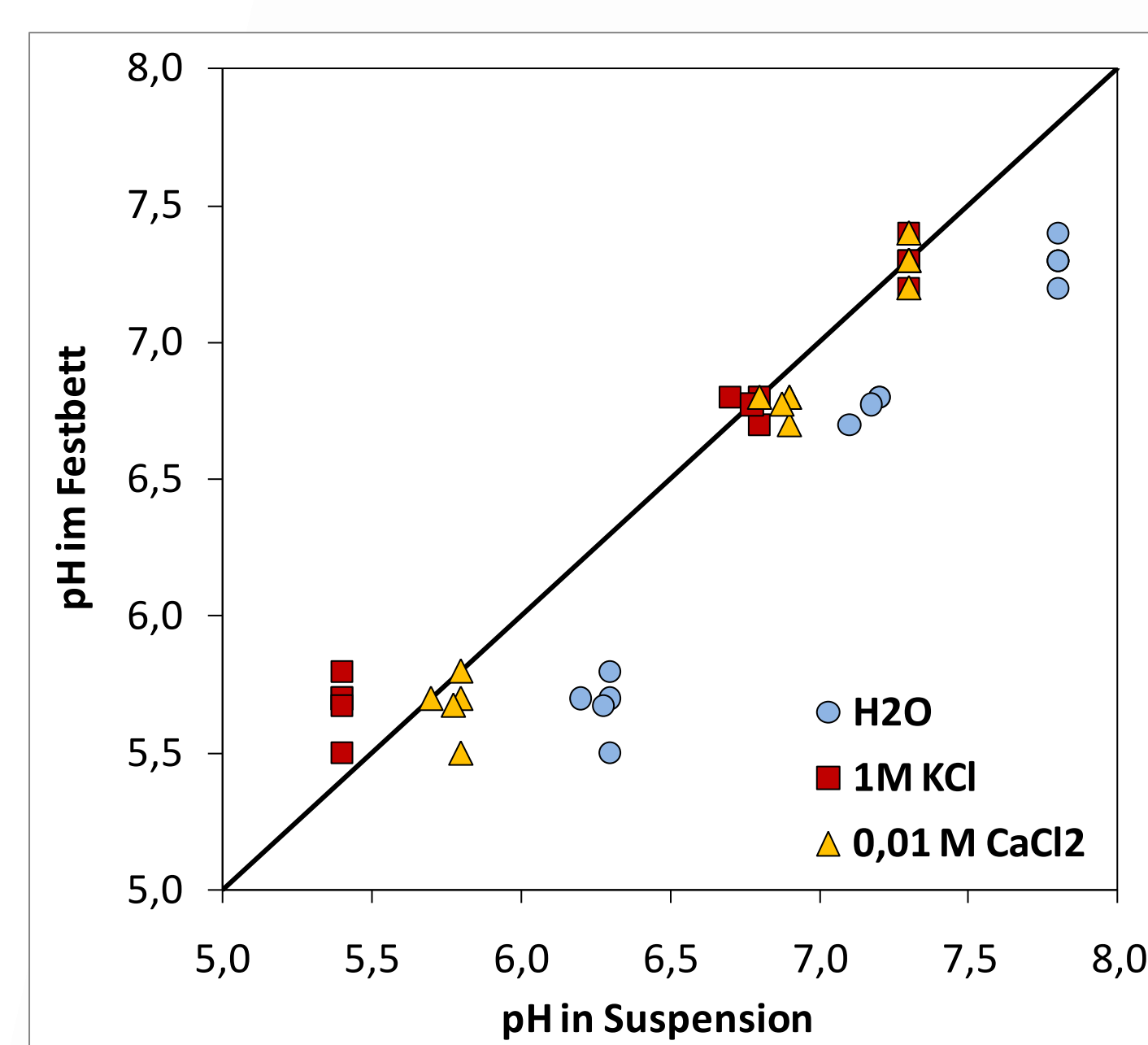
- Laborlysimeter (ID 10 cm, H 30 cm)
- Peristaltikpumpe, Vakuumpumpe, Vakuumeinheit
- Notebook (Aufzeichnungsintervall: 2 min innerhalb der ersten 24h, danach alle 30 min)
- Simultan 3 pH- & Redox-Elektroden mit Referenz
- WTW pH340i pH-Messgerät im Automatik-Modus



© Aust

ERGEBNISSE

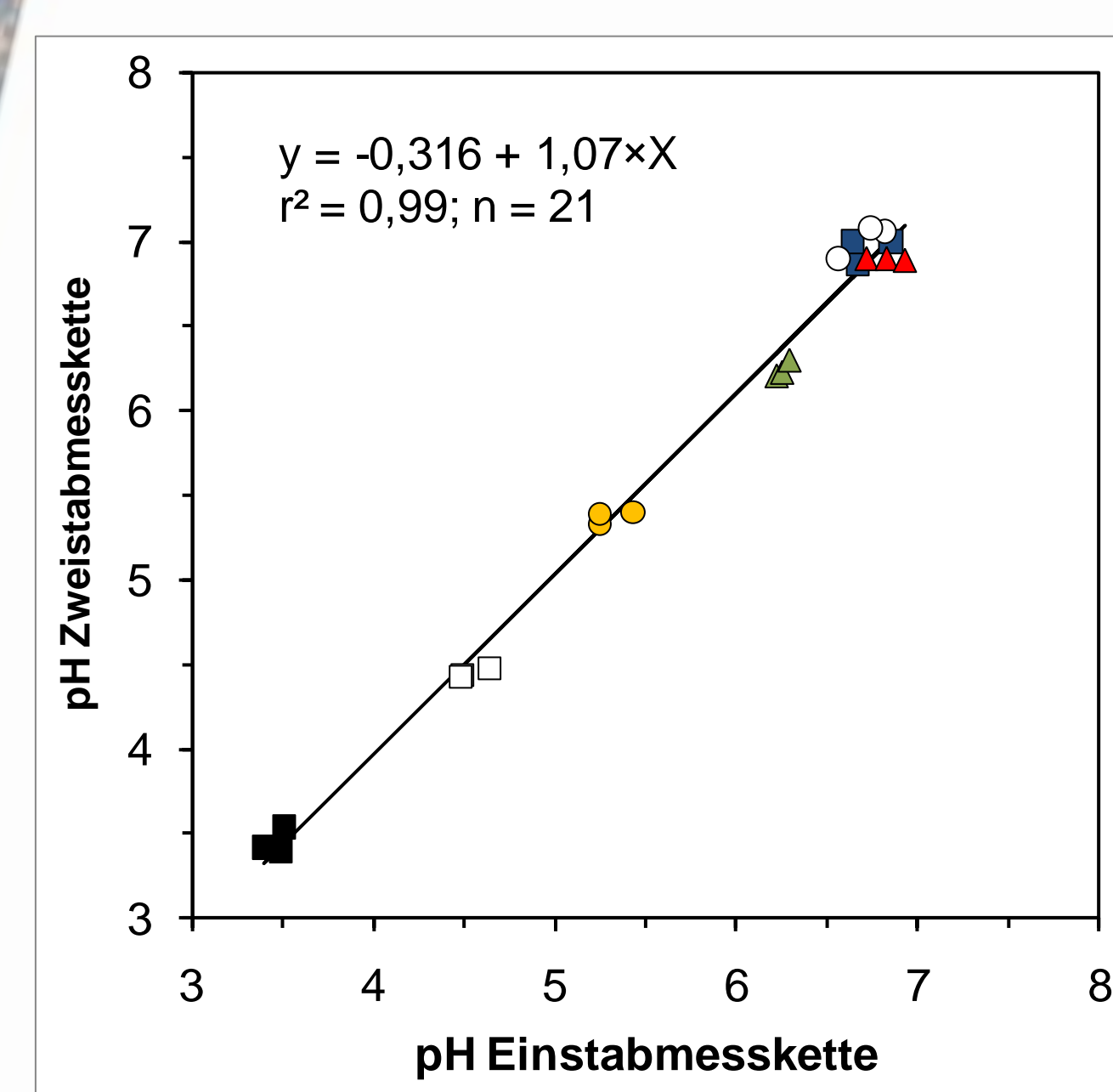
pH-Messung im Festbett



- Die Ergebnisse der Messung im Festbett korrelieren eng mit denen in Suspension ($r > 0,98$).
- Die größte absolute Übereinstimmung ergibt sich bei der Messung in $CaCl_2$.
- Erwartungsgemäß unterscheiden sich die in unterschiedlichen Suspensionen gemessenen pH-Werte insbesondere bei sauren Bodenproben.

Abb. 2: Vergleich der pH-Werte von drei Bodenproben bei Messung in drei Suspensionen gegenüber der Messung in feldfeuchtem Boden ('Festbett') über 4 d (ein Messwert d^{-1})

Vergleich Einstabmesskette vs. Zweistabmesskette



- Es wurden sieben Bodenproben unterschiedlichen pH-Wertes und Stoffbestandes ausgewählt (pH-Bereich 3,4-7,0)
- Die Messung der aktuellen Acidität (in $0,01 \text{ M } CaCl_2$) ergab eine sehr gute Übereinstimmung der Messergebnisse (r^2 0,99), die nahezu beim Verhältnis von 1:1 liegt

Abb. 3: Vergleich der pH-Werte von 7 Bodenproben bei Messung in $0,01 \text{ M } CaCl_2$ mit Einstabmesskette bzw. Zweistabmesskette (Messung in Dreifachbestimmung)

on-line Messung bei Applikation pH-aktiver Lösungen

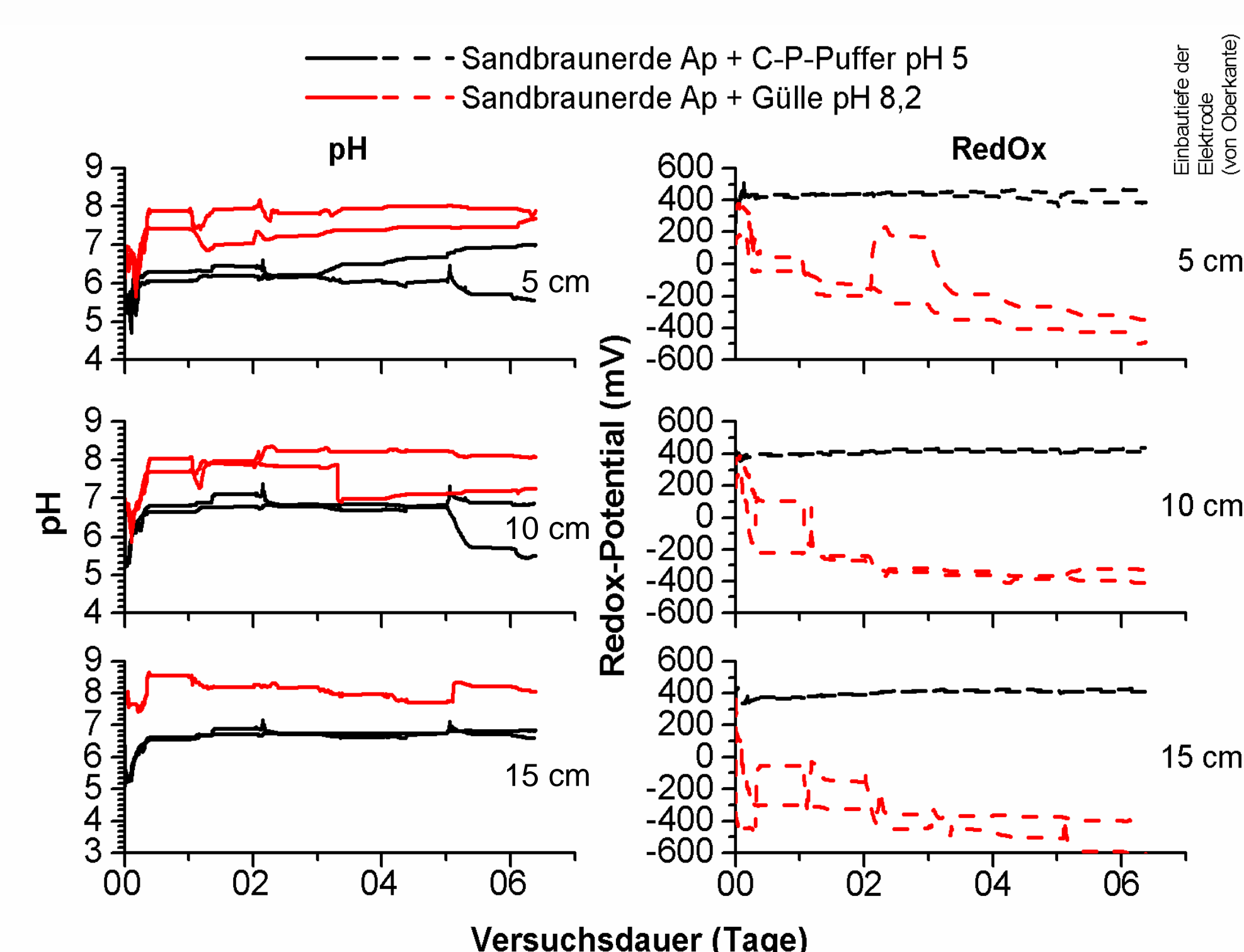


Abb. 4: Vergleich der Effekte von Gülle und C-P-Puffer auf pH-Werte und Redox-Potential beim Transport (Puls) durch Sandbraunerde-Ah im Laborlysimeter

- Unmittelbar mit der Beregnung sinkt durch den **C-P-Puffer** der pH-Wert in allen drei Tiefenstufen des Sandbraunerde-Ah (pH 6,6); der Boden kompensiert dies binnen $0,5 \text{ d}$.
- Innerhalb $0,5 \text{ d}$ kommt es zu einer pH-Anhebung durch **Gülle** in allen drei Tiefenstufen. Dieser Effekt erhält sich über den Beobachtungszeitraum.
- das **Redoxpotential** sinkt in Gegenwart von **Gülle** binnen 6 d deutlich; **C-P-Puffer** hat keinen Effekt.

on-line Messung bei biologischem Abbau

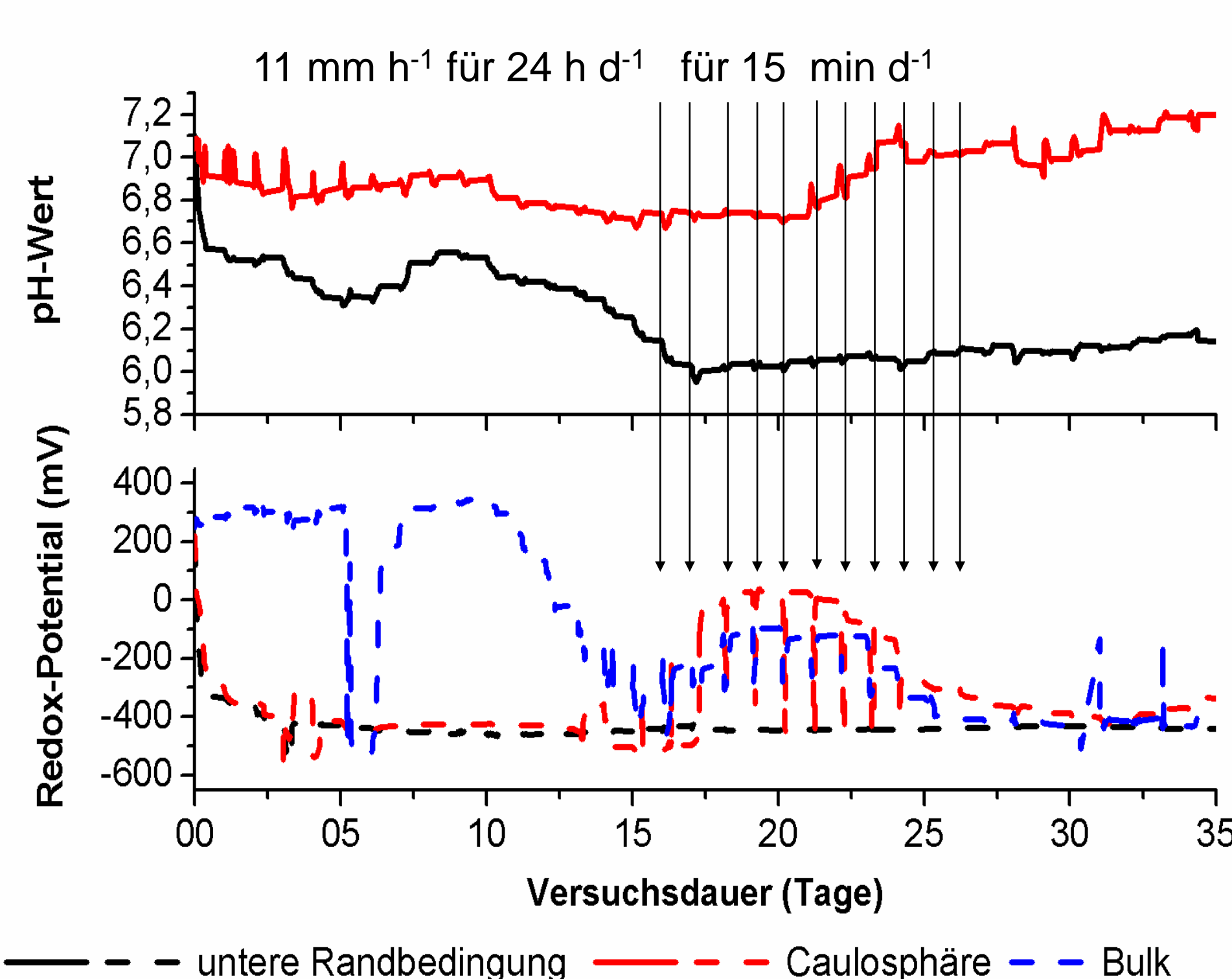


Abb. 5: Redox-Potential und pH in der Caulosphäre und 5 cm Abstand („Bulk“) während der Inkubation einer Kartoffel über 35 d in Fahlerde-Ap im Laborlysimeter

- Durch die intermittierende Beregnung kommt es zu kurzfristigen Schwankungen des **pH-Wertes**.
- Insgesamt nimmt der pH-Wert in Gegenwart der sich zersetzenden Kartoffel initial leicht ab (pH 6,7), dann geringfügig zu (pH 7,2).
- Das **Redoxpotential** (Eh) sinkt infolge der Abbauprozesse deutlich; im 'bulk-soil' bleibt Eh zunächst hoch.
- Eh wird durch Änderung der Beregnung verändert, aber nicht an der vernässen unteren Randbedingung.

SCHLUSFOLGERUNGEN

- Die neu entwickelte Zweistab-pH-Elektrode erlaubt eine räumlich und zeitlich aufgelöste on-line Erfassung von Boden-pH-Werten.
- Die Ergebnisse der pH-Messung stimmen mit klassischen Messungen in Suspension und mittels Einstabmesskette überein.
- Beispiele zeigen Einsatzmöglichkeiten der kontinuierlichen pH-Messung:
 - Die Zugabe pH-aktiver Lösungen und Änderungen der Beregnungsintensität bewirken schnelle Reaktionen von pH und Redoxpotential
 - Effekte der applizierten pH-aktiven Lösungen sind bis in 15 cm Tiefe nachweisbar
 - Die Effekte von Gülle auf pH und Redox halten über Tage an. Hieraus werden sich Folgen für die Mobilität von Stoffen ergeben.

DANKSAGUNG

Die Autoren danken Petra Ziegler, Carolin Sambale, Ellen Greis, Clara Schönen, Karin Seeger, Annika vom Hagen und Roland Rauleder für die Betreuung der Säulenexperimente sowie Ulrike Schöbinger für die Bereitstellung der Gülle.