

Angelika Matthias

Aluminiumspezierung in Bodenlösungen mit Hilfe
der ^{27}Al -NMR-Spektroskopie, der Ionenpaar-
chromatographie und einer membrangestützten
Größenfraktionierungstechnik



Herbert Utz Verlag · Wissenschaft
München

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme
Ein Titeldatensatz für diese Publikation ist
bei Der Deutschen Bibliothek erhältlich

Zugleich: Dissertation, München, Techn. Univ., 2001

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, der Entnahme von Abbildungen, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben – auch bei nur auszugsweiser Verwendung – vorbehalten.

Copyright © Herbert Utz Verlag GmbH 2002

ISBN 3-8316-0087-2

Printed in Germany

Herbert Utz Verlag GmbH, München

Tel.: 089/277791-00 – Fax: 089/277791-01

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Problemstellung und Zielsetzung	3
3	Theoretischer Teil	6
3.1	Neuartige Waldschäden.....	6
3.2	Bodenchemie und Toxizität des Aluminiums	12
3.2.1	Vorkommen von Aluminium im Boden und in der Bodenlösung	12
3.2.2	Aluminiumtoxizität.....	18
3.2.2.1	Allgemeine Aspekte der Wirkung von Aluminium auf Pflanzen	18
3.2.2.2	Phytotoxizität verschiedener Aluminiumspezies	20
3.3	Organische Substanz im Boden.....	21
3.3.1	Huminstoffe und Huminstoff-Fraktionen.....	21
3.3.1.1	Huminstoff-Genese	21
3.3.1.2	Klassifizierung der Huminstoffe	24
3.3.1.3	Strukturaufklärung und Strukturmodelle.....	25
3.3.1.4	Allgemeine Bedeutung und Funktion der Huminstoffe und der organischen Substanz.....	30
3.3.2	Vorkommen und Herkunft niedermolekularer organischer Bodeninhaltsstoffe.....	30
3.3.3	Aluminiumkomplexe mit organischen Bodeninhaltsstoffen.....	35
3.3.3.1	Komplexierung von Al^{3+} durch Humin- und Fulvinsäuren.....	35
3.3.3.2	Komplexierung von Al^{3+} durch niedermolekulare organische Säuren	40
3.4	Aluminiumspeziierung	41
3.4.1	Verfahren zur Bestimmung der chemischen Form (Chemische Speziation).....	42
3.4.1.1	Direkte invasive Aluminiumspeziationsverfahren.....	42
3.4.1.2	Direkte nicht-invasive Aluminiumspeziationsverfahren	49
3.4.1.3	Indirekte Aluminiumspeziationsverfahren.....	50
3.4.2	Verfahren zur Charakterisierung des Verteilungszustandes (Physikalische Speziation).....	53

4	Experimenteller Teil und Bewertung der Ergebnisse	55
4.1	Darstellung der eingesetzten Speziationsverfahren	55
4.1.1	²⁷Al-NMR-Spektroskopie als nicht-invasive Speziationstechnik	55
4.1.1.1	Hintergrundinformationen und Literaturübersicht	55
4.1.1.2	Methodenentwicklung	65
4.1.1.2.1	Meßtechnische Aspekte	65
4.1.1.2.2	Bestimmung der chemischen Verschiebung verschiedener Aluminiumkomplexe in wässriger Lösung	66
4.1.1.2.2.1	Hydrolyseprodukte des Aluminiumions	66
4.1.1.2.2.2	Komplexe des Aluminiumions mit niedermolekularen organischen Säuren und anorganischen Liganden	68
4.1.1.2.3	Optimierung und Validierung der ²⁷ Al-NMR-spektroskopischen Meßbedingungen für die quantitative Analyse	77
4.1.2	Größenfraktionierung unter Einsatz der Mikro- und Ultrafiltration	82
4.1.2.1	Begriffserläuterungen	82
4.1.2.2	Methodenentwicklung	84
4.1.2.2.1	Überprüfung verschiedener Ultrafilter im Hinblick auf eine ungehinderte Permeation freier Metallionen	86
4.1.2.2.2	Überprüfung der Filterdurchlässigkeit für niedermolekulare organische Säuren	89
4.1.2.3	Größenfraktionierungsschema	91
4.1.3	Ionenpaarchromatographische Techniken	94
4.1.3.1	Prinzip der Ionenpaarchromatographie (IPC)	94
4.1.3.2	Aluminiumspeziation unter Einsatz der Ionenpaarchromatographie mit Fluoreszenzdetektion	95
4.1.3.3	Metallspeziation mit ICP-AES-Detektion im Anschluß an die ionenpaarchromatographische Trennung	97
4.1.4	Vor- und Nachteile der einzelnen Verfahren im Überblick	107
4.2	Charakterisierung der zur Speziation herangezogenen natürlichen Lösungen	110
4.2.1	Herkunft und Gewinnung der Bodensickerwasserproben und des gefriergetrockneten Bodenextraktes	110
4.2.1.1	Beschreibung der Versuchsflächen	110
4.2.1.1.1	Versuchsflächen im Solling	110
4.2.1.1.2	Versuchsflächen im Stadtwald Zierenberg	112
4.2.1.2	Gewinnung der Proben	113
4.2.2	Charakterisierung der natürlichen Lösungen	114
4.2.2.1	Kationen- und Anionengehalte sowie weitere bodenchemische Kenndaten ...	114
4.2.2.2	Niedermolekulare und höhermolekulare organische Inhaltsstoffe	117
4.2.2.2.1	Identifizierung niedermolekularer organischer Säuren in den Proben	117
4.2.2.2.2	Charakterisierung der Proben auf der Basis der Molekülgrößenverteilung	122

4.3	Bestimmung der Bindungsformen des Aluminiums in natürlichen Lösungen unter Einsatz der verschiedenen Speziationsverfahren	130
4.3.1	Größenfraktionierung mit der Mikro- und Ultrafiltrationstechnik	130
4.3.2	Ionenpaarchromatographie mit ICP-AES-Detektion	139
4.3.3	Ionenpaarchromatographische Untersuchung der Mikro- und Ultrafiltrationsfraktionen	149
4.3.4	²⁷ Al-NMR-spektroskopische Untersuchungen	160
4.3.4.1	Aluminiumkomplexe in Probelösungen des gefriergetrockneten Bodenextraktes	160
4.3.4.2	Aluminiumkomplexe in Lysimeterlösungen der Versuchsflächen im Solling	175
4.4	Speziierungskonzepte und Ergebnisse der Speziationsuntersuchungen der natürlichen Lösungen im Überblick	180
4.4.1	Lysimeterlösungen der Versuchsfläche Zierenberg	180
4.4.2	Probelösungen des gefriergetrockneten Bodenextraktes	183
4.4.3	Lysimeterlösungen der Versuchsflächen im Solling	186
5	Zusammenfassung	188
6	Literaturverzeichnis	195
7	Anhang	217
7.1	Reinheitsgrad und Herkunft verwendeter Chemikalien	217
7.2	Verbrauchsmaterialien	218
7.3	Daten und Parameter der eingesetzten Geräte und Methoden	219
7.3.1	Speziationsverfahren	219
7.3.2	Gaschromatographische Untersuchungen zur Bestimmung niedermolekularer potentieller Komplexbildner	222
7.3.2.1	Gaschromatographie mit konventionellen Detektoren	222
7.3.2.2	Gaschromatographie mit spektroskopischen Detektionssystemen	222
7.3.3	Bestimmung der Kationen- und Anionenkonzentrationen sowie der Gehalte der Proben an organischem Kohlenstoff	224
7.3.4	Weitere Geräte und Methoden	226

1 Einleitung

Die Diskussion um die bis in die Gegenwart zu beobachtenden sogenannten „neuartigen Waldschäden“ - ein vom Sachverständigenrat für Umweltfragen für die überregional und flächendeckend sowie gleichzeitig an mehreren Baumarten auftretenden Schädigungen geprägter Begriff - wird bereits seit Anfang der achtziger Jahre unter großem öffentlichen Interesse geführt. Allgemein anerkannt ist heutzutage die maßgebliche Rolle der anthropogenen Luftverunreinigungen bei der Entstehung der neuartigen Waldschäden. Schadwirkungen auf die Vegetation können hierbei einerseits auf die Bildung saurer Depositionen zurückgeführt werden, andererseits auch aus der direkten Einwirkung von gasförmigen Luftverunreinigungen wie Ozon, Schwefeldioxid usw. auf die äußeren Pflanzenorgane resultieren. Allerdings bestehen bis in die heutige Zeit kontroverse Ansichten hinsichtlich der Bedeutung der einzelnen Luftschadstoffe für das Waldsterben als auch der Einstufung der Prozesse bzw. Faktoren als primär oder sekundär.

Nach der Hypothese von Ulrich (1981 b) stellen auf Aluminiumtoxizität zurückzuführende Wurzelschäden eine primäre Ursache des Waldsterbens dar, wobei sekundär auch Schäden im Kronenbereich auftreten können. Gemäß dieses Konzepts führt der fortwährende anthropogene Säureeintrag in den Waldboden zu einer Absenkung des pH-Wertes im Boden. Dies hat einerseits eine Verringerung des Nährstoffangebots im Boden durch zunehmende Auswaschung basischer Kationen wie Calcium und Magnesium zur Folge und bewirkt andererseits bei Absenkung des pH-Wertes unter pH 5 eine Freisetzung phytotoxischer Aluminiumionen aus den Bodenmineralien in die Bodenlösung. Die Aluminiumtoxizität wird hierbei in entscheidendem Maße von der Aluminiumbindungsform bestimmt. Speziell die Kenntnis der löslichen und somit bioverfügbaren Bindungsformen (Spezies) des Aluminiums im Hauptnährmedium der Pflanzen, d.h. der in direktem Kontakt mit der Wurzel stehenden Bodenlösung, ist eine Grundvoraussetzung zur Einschätzung der ökologischen Wirksamkeit dieses bodenbürtigen Metalls. Die Art der in den Bodenlösungen vorliegenden Aluminiumspezies wird vom pH-Wert, von der Bodenfestphase sowie den Inhaltsstoffen der Lösung - insbesondere potentiellen Komplexbildnern und um die Liganden konkurrierenden anderen Metallionen - bestimmt. Die Phytotoxizität der einzelnen Aluminiumspezies zeigt ausgeprägte Unterschiede. So sind die organischen Aluminiumspezies durch eine geringe bis keine Phytotoxizität gekennzeichnet, während den anorganischen Aluminiumkomplexen zum Teil ein sehr großes phytotoxisches Potential zugesprochen wird. Allerdings variiert auch die toxikologische Wirksamkeit der anorganischen Aluminiumspezies erheblich. Nach heutigem Kenntnisstand wird dem freien Aluminiumion $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ sowie den polymeren Aluminiumhydroxokomplexen, speziell dem Tridekamer des Aluminiums (Al_{13}) mit der Formel $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, die größte Phytotoxizität zugeschrieben (Kinraide, 1991). Obwohl die phytotoxische Wirksamkeit der Komplexe des Aluminiums mit organischen Bodeninhaltsstoffen wie Humin- und Fulvinsäuren als gering eingeschätzt wird, ist auch die Komplexbildung mit diesen makromolekularen Bodenbestandteilen von Relevanz, da eine Störung der Humusdynamik gemäß der von Ulrich formulierten Hypothese der Humusdisintegration die Folge sein kann (Ulrich, 1981 c). In der Phase der Humusdisintegration ist das Gleichgewicht zwischen Humifikation und Humusabbau gestört und nachhaltig zugunsten des Abbaus verschoben. Die Komplexierung von Aluminiumionen durch niederpolymere Abbauprodukte der Huminstoffe, bei welcher die Koordination des Al(III) über die Phenolgruppen der organischen Liganden erfolgt, kann hierzu beitragen, da durch die Ausbildung der was-

serlöslichen Aluminiumchelate die Huminstoffabbauprodukte dem Gleichgewicht zu einem erneuten Huminstoffaufbau entzogen werden. Mit der Bindung des Aluminiums an niedermolekulare Humusbestandteile wäre somit eine Behinderung des Humusaufbaus verbunden, was in einer Verminderung des höhermolekularen Anteils der Huminstoffe und letztlich einem verstärkten Humusvorratsabbau zum Ausdruck kommt.

Fragestellungen zur Verteilung, Mobilität, Bioverfügbarkeit und hiermit eng verbunden auch zur Toxizität des Aluminiums erfordern eine über die Bestimmung der Gesamtgehalte hinausgehende Analytik, d.h. eine Spezierung (synonyme Begriffe: Speziation, Elementspeziesanalytik), welche eine nähere Charakterisierung der Erscheinungsformen dieses Elementes gestattet.