

Temperaturabhängige Verschiebungen von pH und Redoxpotential in sterilen und mikrobiell aktiven Böden

Stefan Wessel-Bothe¹, Marc-Oliver Aust² und Sören Thiele-Bruhn²

Der pH-Wert ist ein zentraler chemischer Parameter, der die Fruchtbarkeit von Böden sowie ihre Filter-, Puffer- und Transformationsfunktionen in erheblichem Maße beeinflusst. Mit Hilfe einer eigens entwickelten Messanordnung können die pH-Werte und parallel die Redoxpotentiale von Böden zeitlich aufgelöst gemessen werden. Dabei ist zu vermuten, dass pH-Werte bereits durch Temperaturveränderungen variieren, wie sie auch natürlich in Feldböden auftreten.

Ob derartige Veränderungen sich messtechnisch erfassen lassen und ob diese kausal oder durch Einflüsse auf das Messsystem selber bedingt sind, ist bislang noch unklar. Zur Klärung dieser Fragestellung wurden pH- und Redox-messungen an drei Böden unterschiedlichen Stoffbestandes durchgeführt, die kontinuierlich über 14 Tage von 5 auf 55°C erwärmt und wieder abgekühlt wurden. Die Untersuchungen wurden an mikrobiell aktiven wie auch sterilen Bodenproben durchgeführt.

pH-Elektroden

- Spezialentwicklung für die dauerhafte Messung in Böden (ecoTech, Bonn)
- Zweistabmesskette in Kombination mit einer Ag/AgCl-Referenzelektrode und Salzbrücke (KCl-Gel)
- Messelektrode: Glaselektrode mit Konsummembran; Schaftdurchmesser 6mm, Schaftlänge 80 mm

Redox-Elektroden

- Zweistabmesskette in Kombination mit einer Ag/AgCl-Referenzelektrode und Salzbrücke (nach Mansfeldt)
- Messelektrode: hart gezogener Pt-Stab (99,95% Pt; 5x1 mm) in Carbonfaserschicht (Gesamtdurchmesser 6 mm; ecoTech, Bonn).

Basisgeräte

- WTW pH340i pH-Messgerät im Automatik-Modus
- Notebook mit Datalogger
- Standardlösungen pH 4 und pH 7 (WTW)

Materialien

- Ae Podsol – Su2, 0,1% C_t, KAK_{pot} 2,1 cmol_c kg⁻¹
- Ap Braunerde – Su2, 0,9% C_t, KAK_{pot} 5,3 cmol_c kg⁻¹
- Ap Plaggenges – Ss, 0,9% C_t, KAK_{pot} 7,9 cmol_c kg⁻¹
- Sterilisation mit 1% Hg als HgCl₂

Temperaturexperiment

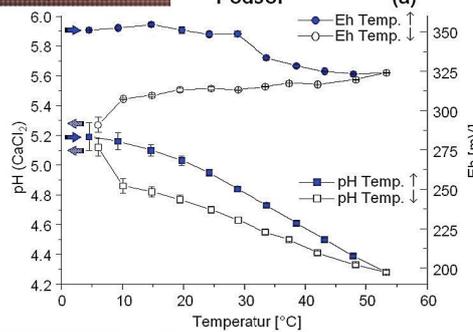
- 500 mL-Gefäß mit 100 g lutro Boden + 250 mL 0,01 M CaCl₂
- Temperaturvariation in Kühlbrutschrank Memmert IPP 400
- Digitales Labor-Einstichthermometer TFA LT-101

Abb. 1:

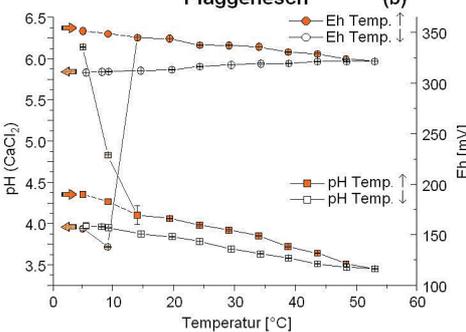
Aufbau des Temperatur-experimentes mit pH/Eh-Messeinheit.



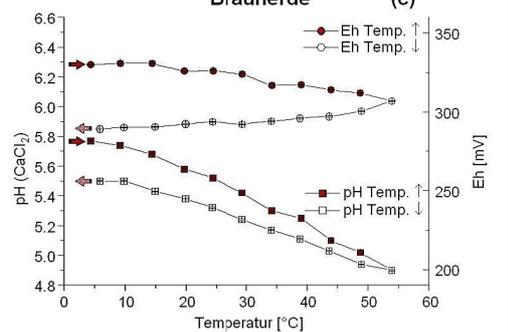
sterilisiert



Plaggenges



Braunerde



mikrobiell aktiv

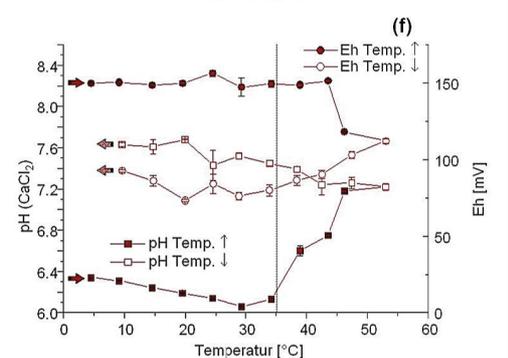
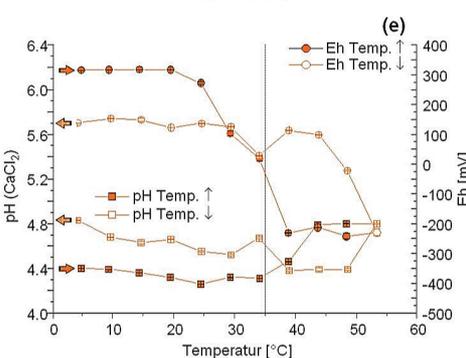
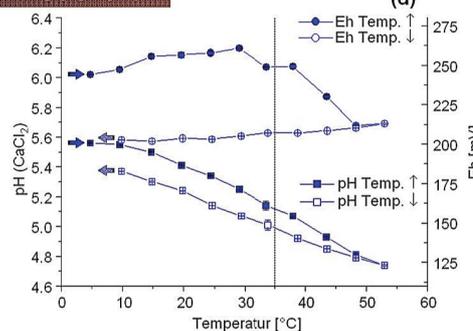


Abb. 2: Temperatur abhängige Veränderung der pH- und Eh-Werte in drei Oberbodenproben, Podsol, Plaggenges und Braunerde, (a-c) steril, (d-f) mikrobiell aktiv.

- Redoxpotential und pH-Wert variieren erheblich und signifikant mit der Temperatur. pH-Minima und -Maxima liegen um 0,57 bis 1,6 pH-Einheiten auseinander, Eh-Werte um bis zu 560 mV.
- Eh nimmt in den sterilen Proben über den Zeitverlauf stetig ab, während der pH-Wert bei Abkühlung wieder zunimmt. Hysterese zwischen Erwärmung und Abkühlung (auch in der mikrobiell aktiven Probe des Podsol).
- Erwärmung führt zu vorübergehender H⁺-Aktivitätserhöhung wie auch nicht reversiblen Änderungen.
- Die Diskrepanz zwischen Start- und Endwert des pH ist durch die parallelen Veränderungen des Eh-Wertes nicht erklärbar.
- Laut der Nernst'schen Gleichung: $Eh = E_0 - 0,198 \times T \times pH$ nimmt der pH-Wert bei abnehmendem Eh zu.
- Die Bodensterilisation mit Hg führte zu einer Verminderung des pH – vermutlich durch Austausch von Hg²⁺ und H⁺ – sowie einem Anstieg von Eh. Messstörungen durch „Vergiftung“ der Elektroden mit Hg²⁺ traten nicht auf.
- Mikrobielle Aktivität führt v.a. in den Bodenproben Plaggenges und Braunerde zu einer deutlichen Abnahme des Eh-Wertes und Zunahme des pH oberhalb 35°C.
- Die Hysterese zwischen Erwärmung und Abkühlung wird zum Teil verstärkt. Im Gegensatz zu den sterilen Proben liegen die pH-Werte der Erwärmung unter denen der nachfolgenden Abkühlung.
- Dies ist auf H⁺-verbrauchende mikrobielle Reduktionsreaktionen zurückzuführen.
- Mikrobielle Aktivität und Effekte im Podsol gering.

- Die verwendete Zweistab-pH-Messkette bietet ein Verfahren zur räumlich und zeitlich aufgelösten online Erfassung des Boden-pH.
- pH-Werte und damit gekoppelt Eh-Werte von Böden sind keine fixen Größen sondern unterliegen in erheblichem Ausmaß Ungleichgewichtsprozessen.
- Es ist davon auszugehen, dass pH-Werte auch in Feldböden kurzfristig und signifikant variieren können. Dies hängt von den Puffersystemen und der Pufferkapazität ab.
- Dadurch werden der Verbleib und die Verfügbarkeit von Stoffen in Böden vermutlich erheblich beeinflusst.

Dank

Die Autoren danken Herrn W. Feller, Universität Trier, für die technische Unterstützung, Frau Nathalie Fink für die Betreuung der pH/Eh-Experimente sowie Frau P. Ziegler für umfangreiche Unterstützung im Labor.