

Applikationsbericht Atmungsaktivität von Böden (Grundlagen, Verfahrenskenngrößen)



Prof. Dr. Harald Platen
Anna Wirtz

Fachbereich KMUB
Umwelt- und Hygienetechnik
und
Zentrum für Umwelttechnologie

Wiesenstrasse 14
D-35390 Giessen

Telefon und Fax:
+49-641-3092533

e-mail:
harald.platen@tg.fh-giessen.de

Web-Site:
http://www.fh-giessen.de/WEB_TG/uht.htm

Matrix: Böden und Feststoffe
Applikationen zur Analytik
Nr. 1

Messung der Atmungs-
aktivität von Böden mit
dem Messsystem
OxiTop®-Control

Grundlagen und
Verfahrenskenngrößen

1. Auflage: Juli 1999

Anmerkung: Dieser Report wurde unter Einsatz des OxiTop® Control Messsystems angefertigt. Alle Prozeduren können problemlos auf das OxiTop®-IDS übertragen werden.

Abkürzungen

ADP	Adenosindiphosphat
ATP	Adenosintriphosphat
BSB	Biochemischer Sauerstoffbedarf [mg/L]
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf [mg/L]
m	Masse [g]
M_R	relative Molekülmasse [g/mol]
n	Stoffmenge [mol]
NADP	Nicotinamidadenindinucleotid-Phosphat, oxidierte Form
NADPH	Nicotinamidadenindinucleotid-Phosphat, reduzierte Form
p	Druck [Pa] oder [bar]; $1 \text{ bar} = 1000 \text{ hPa} = 10^5 \text{ Nm}^{-2} = 10^5 \text{ kgm}^{-1}\text{s}^{-2} = 100 \text{ Jm}^{-1}\text{K}^{-1}$
R'_{CO_2}	spezielle Gaskonstante von CO_2 bei 273 K und 1013 hPa [$8,2502 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$] aus [10]
R'_{O_2}	spezielle Gaskonstante von O_2 bei 273 K und 1013 hPa [$8,301 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$] aus [10]
R	allgemeine Gaskonstante (bei 273,15 K und 1013 hPa): $8,3144 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
T	absolute Temperatur [K]
ThSB	Theoretischer Sauerstoffbedarf [mg/g]
TS	Trockensubstanz [%]
V	Volumen [L]

Einleitung

Während man sich bei der Untersuchung von Wasser die biologische Aktivität bereits seit Jahrzehnten als Messgröße in Routinemessverfahren zu Nutze macht (BSB, spontane Sauerstoffzehrung [1, 2]) um Schadstoffeinflüsse zu beurteilen, erreichten vergleichbare Verfahren in der Bodenuntersuchung bislang keine große Bedeutung, obwohl sie schon lange bekannt sind [3]. Dies lag u.a. daran, dass kein Messverfahren verfügbar war, das einfach handhabbar war: sie waren entweder zeitaufwendig oder instrumentell anspruchsvoll und damit kostenintensiv (zur Übersicht siehe [4]). Durch die steigende Nachfrage im Altlastenbereich nach biologischen Bodensanierungsverfahren und auch durch Fragen der biologischen Abfallbehandlung kam zunehmender Bedarf nach einfachen biologischen Messverfahren für Feststoffe auf und Empfehlungen für Messverfahren wurden gegeben [5, 6]. Nachfolgend werden die Grunddaten eines Messverfahrens vorgestellt, mit dem in einfacher und reproduzierbarer Weise Messungen der biologischen Aktivität in Böden, Abfällen, Komposten und anderen Feststoffen durchgeführt werden können.

Material

OxiTop®-C Messköpfe (WTW, Weilheim, FRG)
OxiTop® OC110 Controller (WTW, Weilheim, FRG)
ACHAT OC PC Communication Software (WTW, Weilheim, FRG)
Datenübertragungskabel Typ AK 540/B für RS 232 (WTW, Weilheim, FRG)
Messgefäß MG 1,0 und 1,5 mit Deckelverschluss DV/MG (WTW, Weilheim, FRG)
thermostatisierbarer Raum oder Thermostatenschrank in Varianten TS606/2....TS606-G4/Var (WTW, Weilheim, FRG)
Personal Computer, Mindestausstattung: Prozessor 80486, 16 MB RAM, RS232 Schnittstelle
Betriebssystem Windows 3.1 oder 3.11 (Microsoft Corporation, USA)
Tabellenkalkulationsprogramm EXCEL®5.0 (Microsoft Corporation, USA)

BSB

AB_BSB_Boden+Festst.1, Grundlagen_lab_01_D

Einweckglas 0,55 L Volumen (Weck, Wöhr-Öflingen, FRG), Vaseline
Laborwaage (Ablesegenauigkeit: mind. 0,1 g) für Bodeneinwaage
Laborwaage (Ablesegenauigkeit: mind. 0,1 g) für Reagenzienherstellung
Bechergläser (50 mL)
Vollpipette, 50 mL

Messzylinder, 50 mL
 Natronlauge (1 mol/L), Natronlauge (2 mol/L)
 Natriumhydroxid (Plätzchen), Natronkalk
 deionisiertes Wasser

Grundlagen des Verfahrens

1 Sauerstoffverbrauch und Kohlendioxidbildung durch aerobe Organismen

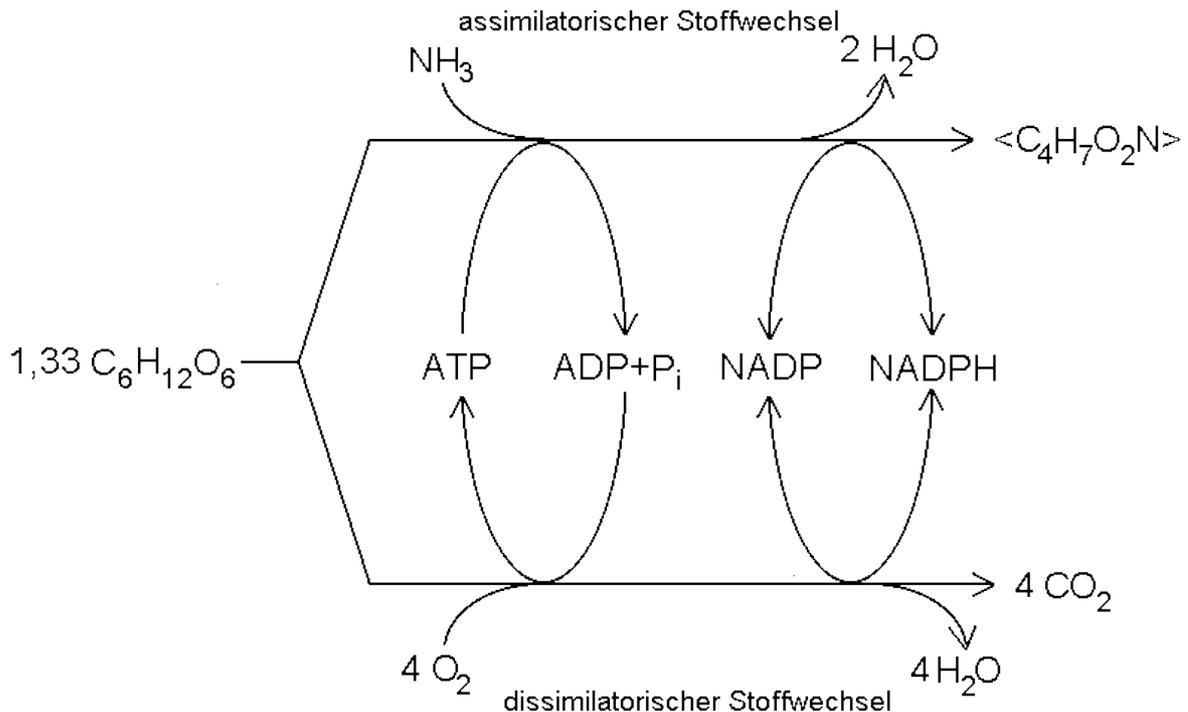


Abbildung 1:

Aerober Abbau organischer Substanz (vereinfacht dargestellt am Beispiel von Glucose). Organische Substanzen werden einerseits zu CO_2 und H_2O mineralisiert, wobei Energie in Form von ATP konserviert wird (dissimilatorischer Stoffwechsel), und andererseits zu Zellsubstanz („ $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ “) umgebaut, wobei ATP wieder als Energiequelle verbraucht wird (katabolischer Stoffwechsel). Beide Stoffwechselzweige sind auch noch über NADP verbunden, das je nach Bedarf Elektronen („gebundenen Wasserstoff“) zur Verfügung stellt oder abzieht. Konsequenz des „geteilten“ Stoffwechselweges ist, daß beim Abbau einer bestimmten Menge Substrat nur ein Teil des theoretisch ermittelten Sauerstoffs (ThSB) verbraucht wird (i.d.R. zwischen 40 und 60%). Die in der Zeichnung aufgeführte Stöchiometrie beschreibt einen idealisierten Zusammenhang. Unter realen Verhältnissen findet man häufig Abweichungen davon, je nachdem, mit welchem Wirkungsgrad der Stoffwechsel eines Organismus arbeitet.

Wie in Abb. 1 gezeigt wird, werden unter aeroben Bedingungen biologisch abbaubare organische Stoffe unter Verbrauch von Sauerstoff zu Kohlendioxid abgebaut. Gleichung 1 macht dies für das Beispiel Glucose nochmals deutlich; in analoger Weise können Gleichungen für alle organischen Stoffe aufgestellt werden.



Aus der Stöchiometrie läßt sich der „Theoretische Sauerstoffbedarf“ (ThSB) für die vollständige Oxidation eines Stoffes berechnen. Für die in Gleichung 1 aufgeführte Reaktion beträgt er 6 mol O_2 /mol Glucose oder – auf Massen bezogen – 1066 mg O_2 /g. Im idealen Falle ist der ThSB

(Rechenwert) mit dem CSB (Messwert) identisch, falls der untersuchte Stoff durch das chemische Oxidationsmittel vollständig oxidiert wird.

Wenn Organismen einen chemischen Stoff als Energie- und Baustoffquelle verwenden, oxidieren sie nur einen Teil des Substrats unter Sauerstoffverbrauch. Der andere Teil wird für den Aufbau von Zellsubstanz verwendet (vgl. Abb. 1). Damit wird für die vollständige biologische Eliminierung eines organischen Stoffes aus einem Umweltkompartiment (Boden, Wasser etc.) weniger Sauerstoff verbraucht als der ThSB angibt.

2 Grundlagen der manometrischen Sauerstoffmessung

Die manometrische Sauerstoffzehrungsmessung ist ein seit den 20er Jahren praktiziertes Verfahren zur Charakterisierung von Atmungsprozessen ("Warburg-Verfahren"; vgl. [11]) und ein in der Wasseranalytik bewährtes Verfahren. Als Messinstrumente dienten dafür seit jeher Quecksilbermanometer, die nun durch neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Sensortechnik abgelöst werden [7]. Für amtliche Messungen im Rahmen der Abwasserüberwachung ist es z. Zt. allerdings nicht zugelassen.

Das Prinzip der manometrischen Sauerstoffbestimmung beruht darauf, daß Sauerstoff von den Organismen verbraucht und gleichzeitig Kohlendioxid gebildet wird. Letzteres Gas wird durch ein Absorptionsmittel gebunden und erscheint damit nicht als freies Gas, wodurch die Druckänderung nur auf den Verbrauch von Sauerstoff zurückzuführen ist. Damit die Sauerstoffzehrung manometrisch gemessen werden kann, müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

- Die (biologisch aktive) Probe muss in einem gasdichten Gefäß eingeschlossen sein.
- Über der Probe muss sich ein angemessen großer Gasraum mit Luft befinden, der den Sauerstoff ohne Limitierung für die biologischen Abbauprozesse zur Verfügung stellt.
- Im Messgefäß muss ein Absorptionsmittel für Kohlendioxid untergebracht werden, ohne daß die Probe damit in Kontakt kommt.
- Am Reaktionsgefäß muss eine geeignete Druckmesseinrichtung angebracht sein.
- Das Reaktionsgefäß muss während der Messung an einem temperaturkonstanten Ort aufbewahrt werden. Temperaturänderungen führen zu Druckschwankungen, die eine Sauerstoffzehrungsmessung unmöglich machen (vgl. Abschnitt 6).

Die biologischen Prozesse führen zu einem Verbrauch an Sauerstoff unter gleichzeitiger Bildung etwa äquimolarer Mengen an Kohlendioxid, das durch ein alkalisches Absorptionsmittel gebunden wird (z.B. Natriumhydroxid, Natronlauge, Natronkalk oder Kalilauge). Gleichung 2 gibt beispielsweise die Reaktion von Kohlendioxid mit Natriumhydroxid wieder.



Aus Gleichung 2 läßt sich berechnen, welche stöchiometrische Menge an Absorptionsmittel sich mindestens in einem Reaktionsgefäß befinden muss, damit der vollständige Messbereich ausgeschöpft werden kann (Tab. 1). Zu geringe Mengen an Absorptionsmittel führen zu Minderbefunden. Wie später noch gezeigt wird, muss sogar ein mehrfacher Überschuss an Absorptionsmittel vorliegen, um die Absorption ausreichend schnell und vollständig zu gewährleisten.

Die Korrelation zwischen Druckänderung und Sauerstoffverbrauch ergibt sich aus den Gleichungen 3 und 4. Aus der allgemeinen Gasgleichung ergibt sich, daß bei konstantem Gefäßvolumen und konstanter Temperatur eine Druckänderung auf eine Stoffmengenänderung zurückzuführen ist:

$$\Delta p = \Delta n \cdot R \cdot T \cdot V^{-1} \quad \text{[Gleichung 3]}$$

Die Stoffmenge n ergibt sich aus dem Quotienten m/M und damit erhält die Gleichung folgende Form:

$$\Delta p = \Delta m \cdot R \cdot T \cdot V^{-1} \cdot M_R^{-1} \quad \text{[Gleichung 4]}$$

Entsprechende mit der Druckänderung korrelierende Sauerstoffmengen in Abhängigkeit von Gefäßgröße, Temperatur und Schüttdichte sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 1:

Stöchiometrische Mengen NaOH zur Absorption der maximal gebildeten CO₂-Menge in den Messgefäßen. Zur Berechnung wird zugrunde gelegt, daß je verbrauchtem Sauerstoffmolekül ein Molekül Kohlendioxid gebildet wird. Dies gilt strenggenommen nur für Stoffe mit mittlerem Redoxzustand des Kohlenstoffs (± 0). Bei hochoxidierten Stoffen, wie beispielsweise Ameisensäure, werden pro mol verbrauchtem Sauerstoff zwei mol Kohlendioxid gebildet, bei stark reduzierten Stoffen (beispielsweise Methan) ist die Kohlendioxidbildung bei gleichem Sauerstoffverbrauch geringer.

Volumen des Reaktionsgefäßes	Sauerstoffgehalt im Reaktionsgefäß ¹⁾	Stoffmenge gebildetes Kohlendioxid ²⁾	Äquimolare Menge Natriumhydroxid zur vollständigen CO ₂ -Absorption ³⁾
[L]	[mL]	[mol]	[g]
0,55	115	0,00479	0,191
(MG1,0) 0,96	202	0,00834	0,334
(MG1,5) 1,50	315	0,01303	0,521

Hinweis: Das freie Gasvolumen berechnet sich aus der Differenz aller im Reaktionsgefäß befindlichen Bauteile/Volumen vom Gesamtvolumen.

¹⁾ Volumen Reaktionsgefäß x 0,21 (Partialdruck Sauerstoff in Luft)

²⁾ $n = p \cdot V / R \cdot T$ mit $p = 0,21 \text{ bar} = 21000 \text{ Nm}^{-2}$; $V = \text{Wert in Spalte 1} \times 0,001 \text{ m}^3/\text{L}$, $R'_{\text{CO}_2} = 8,2502 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ (spezielle Gaskonstante für CO₂ bei Normalbedingungen); $T = 293 \text{ K}$

³⁾ 2 mol NaOH binden 1 mol CO₂; $M_R(\text{NaOH}) = 40 \text{ g mol}^{-1}$; $m = n \cdot M_R$; vgl. auch die Anmerkung in der Legende zur Tabelle

3 Ein Messgefäß aus altbewährter „Vakuumtechnik“: Das Einweckglas

Die Forderung nach der Entwicklung eines möglichst kostengünstigen Messsystems für die Bodenatmung bedeutete, möglichst auf handelsübliche Gefäße und Messinstrumente zurückzugreifen. Bei den Messgefäßen fiel die Wahl auf Einweckgläser [12, 13, 14], die seit Einführung der titrimetrischen Methode (Isermeyer, 1952 [3]) für entsprechende Messungen verwendet werden.

- Alltägliche Anwendung zeigt, daß diese Gläser mit geeignetem Deckel und Gummidichtung zuverlässig gasdicht verschließbar sind.
- Sie sind kostengünstig und in standardisierter Form und Gefäßgröße zu beziehen
- Es stehen handelsübliche Größen bei einheitlicher Deckelform zur Verfügung
- Die Öffnung ist so groß, daß man bequem „feste Proben“ in das Gefäß einbringen kann
- Durch die Größe der Öffnung ist es leicht möglich, mit der Hand beispielsweise Vermischungen durchzuführen, was besonders bei nachträglicher Einbringung von Zusatzstoffen zum Boden von Vorteil ist.
- Eine Reinigung des Gefäßes nach dessen Gebrauch ist einfach möglich.

BSB

AB_BSB_Boden+Festst.1, Grundlagen_lab_01_D

Diese Vorteile führten zur Entwicklung eines speziellen Verschlussdeckels für Einweckgläser, der mehrere Anforderungen erfüllt:

- Adapter zur Befestigung des OxiTop[®] -/ OxiTop[®] -C Messkopfes
- Gasdichter Verschluss des Messgefäßes
- Einfach abnehmbare Halterung für das CO₂-Absorptionsmittel

Neben dieser Entwicklung wurde noch ein weiteres System entwickelt, das mit Weithals-Schraubdeckelflaschen arbeitet und seine besonderen Vorteile in der Möglichkeit sterilen Arbeitens hat [8]. Die Anwendungsmöglichkeiten dieses Messsystems werden in anderen Applikationsberichten beschrieben (z.B. in [8])

4 Beschreibung des Deckelverschlusses DV/MG

Nachstehend ist der bei den Messgefäßen Modell MG1,0 / MG1,5 eingesetzte Deckelverschluss DV/MG in Abb. 2 dargestellt..

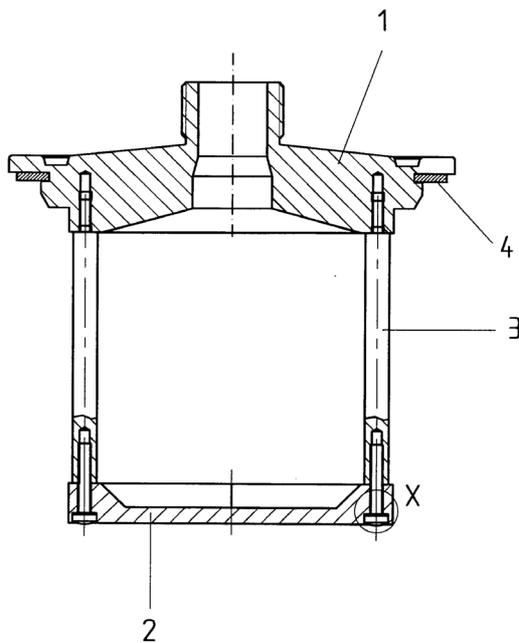


Abbildung 2:

Deckelverschluss DV/MG.

1. Deckel mit Schraubanschluss für OxiTop[®] / OxiTop[®]-C Messkopf
2. Standfläche für CO₂-Absorptionsgefäß
3. Befestigungsbolzen der Standfläche
4. Deckeldichtung DV/MG/DI

Die Befestigungsbolzen mit der Standfläche sind einfach demontierbar.

Zeichnung: WTW, Weilheim, FRG

5 Prüfung des Systems auf Dichtigkeit

Zur Überprüfung der Dichtigkeit wurden Deckelverschlüsse mit einer zusätzlichen Bohrung (8 mm) versehen, die mit einem entsprechend dicht schließenden Butylgummistopfen verschlossen wurden. Die Gummidichtungen der Deckel wurden mit Vaseline leicht gefettet und die Deckel mit je 4 Klammern an den Messgefäßen (1 L) befestigt (Achtung! Kein Siliconfett verwenden, da dieses bei Kontakt mit den Messköpfen diese beschädigen kann). Nach Einsetzen des Gummiköchers in den Gewindeanschluss wurde der Messkopf dicht aufgeschraubt. Dichtung und Verschraubung nicht fetten!

Nach Vortemperierung auf 20°C wurden die Messköpfe vom Controller mit einer Messdauer von 10 Tagen gestartet. Die Messgefäße verblieben während der gesamten Messzeit im thermostatisierten Raum bei 20°C. Kurz nach Beginn der Messung wurde der jeweilige Gummistopfen mit einer Kanüle durchstoßen und mit einer Spritze 200 mL Luft entnommen. Nach Herausziehen der Kanüle verblieb der Prüfansatz über 10 Tage in diesem Raum. Während dieser Zeit blieb der Druck in den Messgefäßen konstant (bestätigt durch mehrere Versuche). Damit konnte die Dichtigkeit und Eignung des Messgefäßes für manometrische Messungen bestätigt werden.

6 Einfluss von Temperatur und Licht

Instabile Temperaturverhältnisse führen zu starken Schwankungen bei den Messungen. Dies liegt an der Temperaturabhängigkeit des Drucks, der sich nach Gleichung 5 berechnen läßt (T = absolute Temperatur):

$$p_2 = p_1 \cdot T_2/T_1 \quad \text{[Gleichung 5]}$$

Bei einem Ausgangsdruck von 1000 hPa und einer Ausgangstemperatur von 20°C (293 K) erhöht sich der Druck bei einer Temperaturerhöhung um 1°C auf 1003 hPa. Bei einem Auflösungsvermögen des Messsystems von 1 hPa bedeutet dies einen nicht zu vernachlässigenden Fehler.

Weiterhin wurde der Einfluss von Sonneneinstrahlung untersucht. Hier konnte gezeigt werden, daß besonders dann, wenn sich im Messgefäß feuchter Boden befindet, die Lichteinstrahlung zu einem raschen Druckanstieg führte. Dies liegt daran, daß der dunkle Boden Licht sehr gut absorbiert und sich dabei erwärmt!

Die Messansätze müssen deshalb an temperaturkonstanten, dunklen Orten inkubiert werden, wie es typischerweise Thermostatschränke oder Klimaräume bieten.

7 Absorptionsgeschwindigkeit mit Natriumhydroxid, Natronkalk und Natronlauge

Bei der manometrischen Atmungsmessung überlagern sich drei Prozesse:

- a) der Verbrauch von Sauerstoff,
- b) die Bildung von CO₂ durch Organismen und
- c) die Absorption durch das jeweils verwendete Absorptionsmittel.

Würde die CO₂-Absorption zu langsam ablaufen und sich damit freies CO₂ im Gasraum ansammeln, wäre die Druckänderung nicht mehr proportional zum Sauerstoffverbrauch. Aus diesem Grund wurde das Absorptionsverhalten verschiedener Absorptionsmittel untersucht. Mit dem Oxi-Top[®]-C-Messsystem lassen sich Kurzzeitmessungen nahezu kontinuierlich mit einer großen Anzahl von Messdaten sehr einfach und zuverlässig durchführen.

Kurzbeschreibung der Methode:

Untersucht wurde die Wirkungsweise der Absorptionsmittel Natriumhydroxid-Pellets, Natronlauge und Natronkalk).

Hierzu wurde das jeweilige Absorptionsmittel in den 50 mL Messbecher eingefüllt und mit einem von außen durch die Gefäßwandung berührungsfrei abnehmbaren bzw. betätigbaren Deckel (magnetische Kopplung) abgedeckt. Der Messbecher wurde in ein 1 L Messgefäß eingebracht. Der Deckelverschluss hatte einen gasdichten Butylseptenzugang. Nach Starten des dicht aufgeschraubten OxiTop®-C Messkopfes wurde mit einer Spritzenkanüle über das Septum 59 mL Luft entnommen und die gleiche Menge CO₂ eingespritzt; dieser Vorgang wurde bereits mit gestarteten Messköpfen registriert.

Nach Abheben des Verschlussdeckels am Absorptionsgefäß über einen von außen angehaltenen Magneten, wurde die Druckabnahme über 2 bis 3 Stunden gemessen. Alle Arbeiten wurden mit vortemperiertem Material bei 20°C in einem Thermostatschrank durchgeführt.

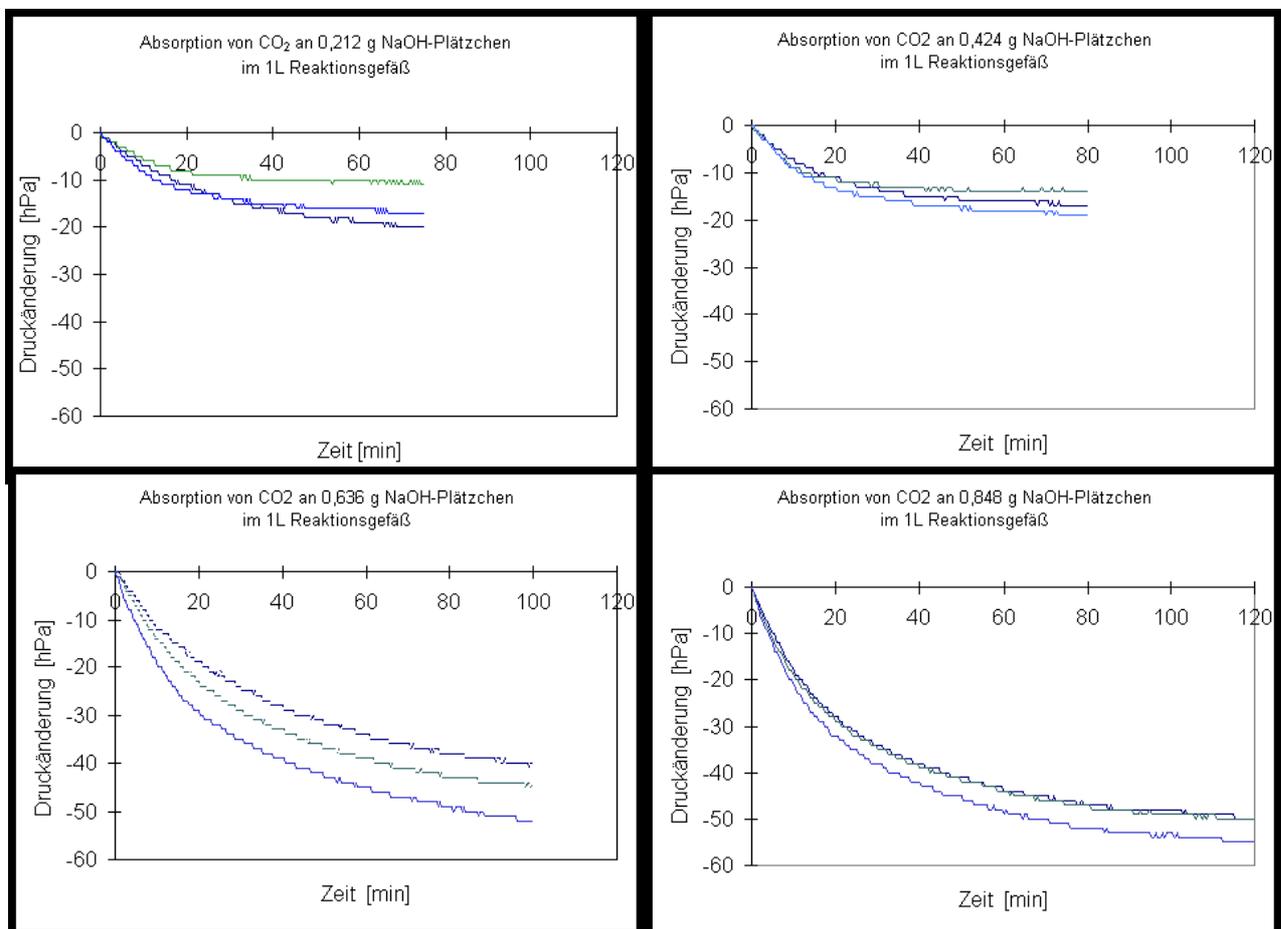


Abbildung 3:

Absorption von CO₂ durch Natriumhydroxid-Pellets bei 20°C. (dargestellt sind jeweils die Ergebnisse von Mehrfachbestimmungen). In 1 L Messgefäße wurden in 50 mL Messbecher steigende Mengen an Absorber gegeben (siehe Überschriften der Teilabbildungen; entsprechend 5,3, 10,6, 15,9 und 21,2 mmol NaOH).

BSB

AB_BSB_Boden+Festst.1, Grundlagen_lab_01_D

Nach dem Verschließen der Gefäße wurde diesen jeweils 59 mL Luft entnommen und sofort mit 59 mL CO_2 (= 2,4 mmol) ergänzt. Der Messkopf wurde gestartet und die Druckabnahme registriert. Das stöchiometrische Verhältnis von NaOH zu CO_2 wies in etwa die Verhältnisse 1:1, 1:2, 1:3 und 1:4 auf. Die Messungen zeigten, daß mit einem mindestens 4-fachen stöchiometrischen Überschuss an NaOH-Plätzchen gearbeitet werden muss, um eine vollständige und schnelle CO_2 -Absorption zu erreichen. Die einfache und zweifache stöchiometrische Menge an NaOH reicht bei weitem nicht für eine erfolgreiche Messung aus.

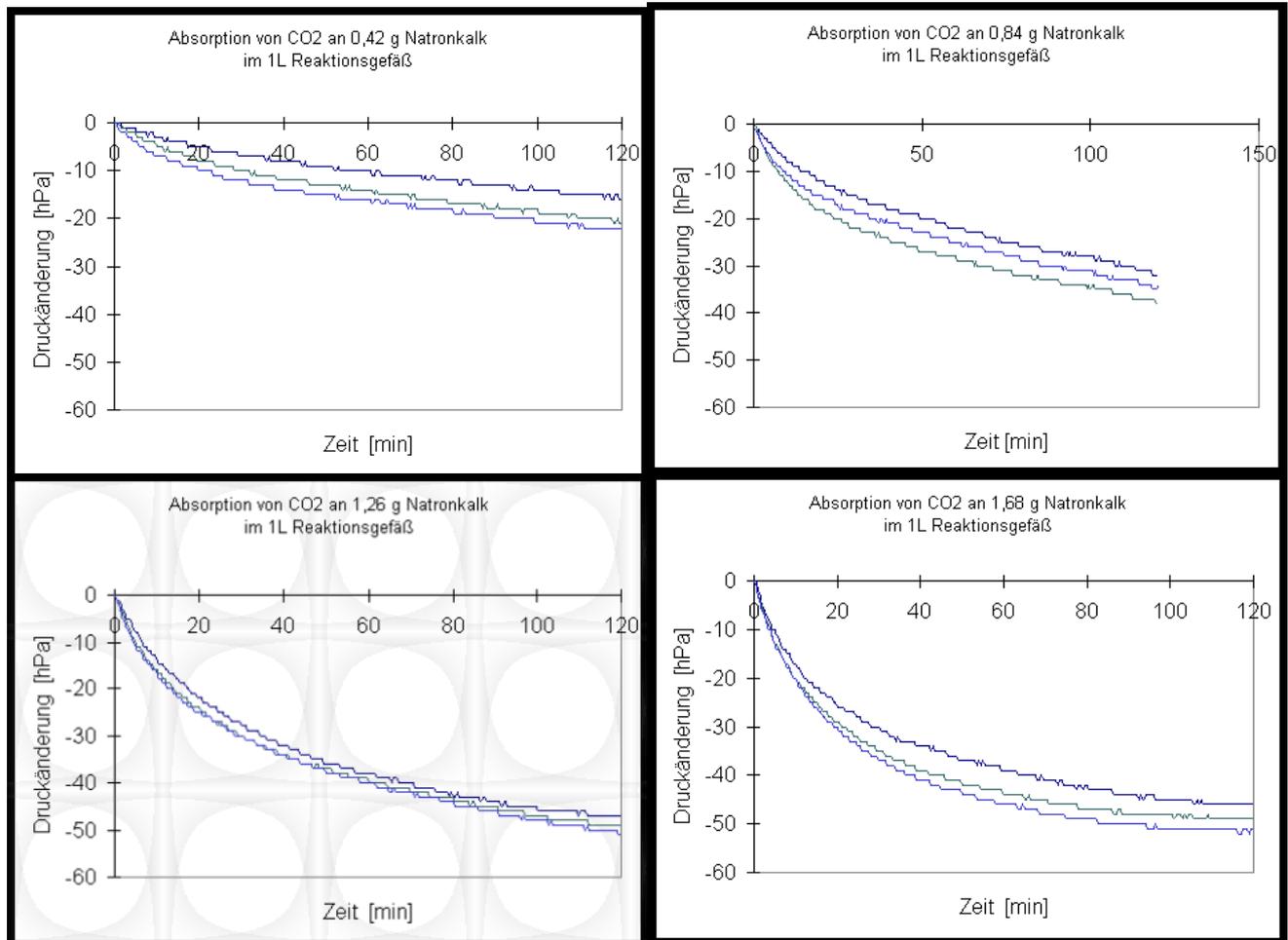
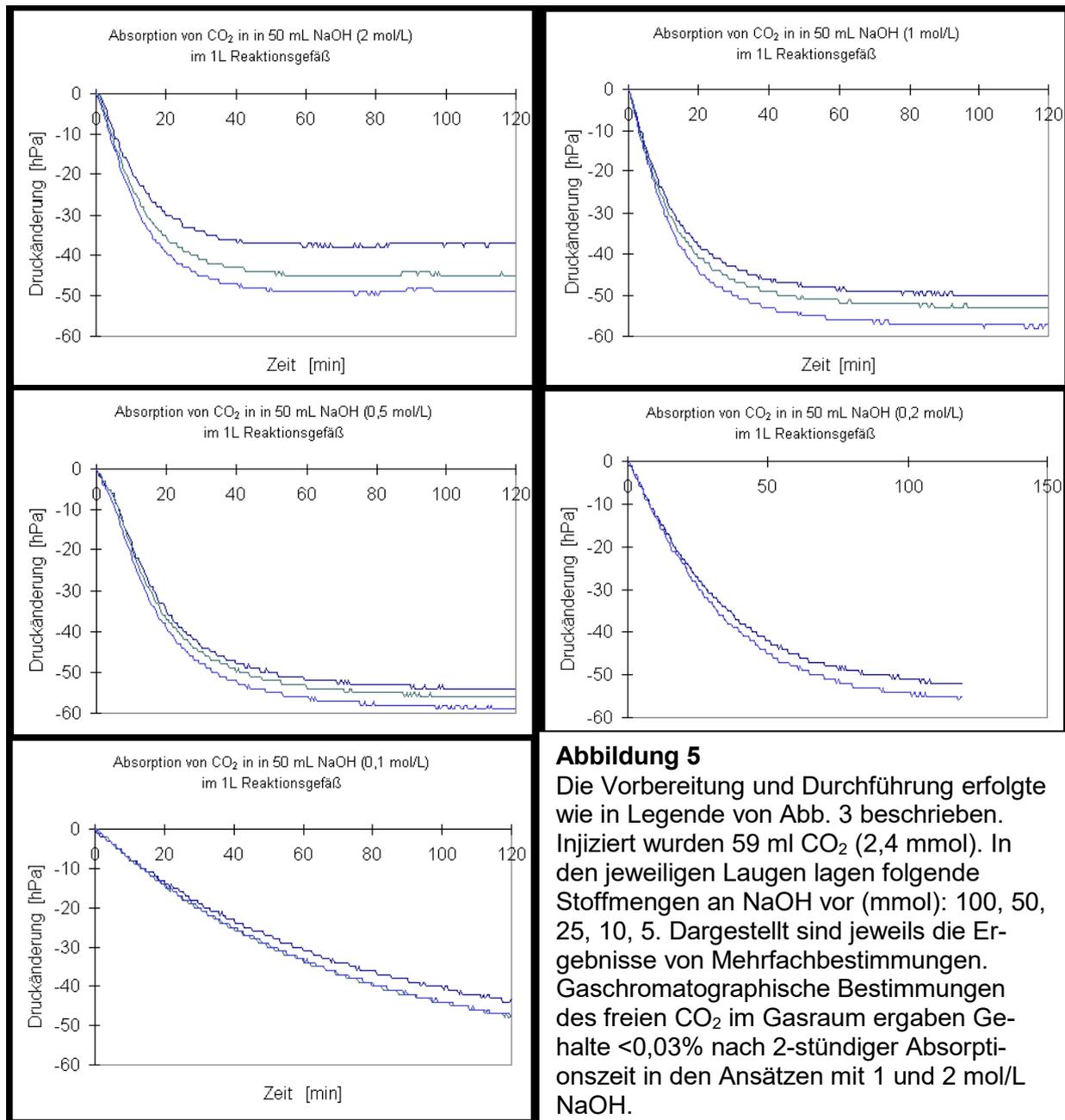


Abbildung 4:

Die Messungen und Probenvorbereitungen wurden durchgeführt wie in der Legende zu Abb. 3 beschrieben. Auch hier wurden je 59 mL CO₂ zur Absorption in die Gefäße injiziert (2,4 mmol; 106 mg). Dargestellt sind jeweils die Ergebnisse von Mehrfachbestimmungen. Die CO₂-Aufnahmekapazität des Natronkalks beträgt 28%, entsprechend maximal 118, 235, 353 und 470 mg). Auch hier zeigt sich, daß ein deutlicher Überschuss an Absorptionsmittel vorhanden sein muss, um eine schnelle und vollständige Absorption des CO₂ zu gewährleisten.

Die Ergebnisse zeigen, daß für die Arbeit mit Böden Natronlauge (50 mL, 1 mol/L) das günstigste Absorptionsmittel ist, gefolgt von Natronkalk. Von der Verwendung festen Natriumhydroxids ist abzuraten, da dieses die Böden austrocknet (siehe Abschnitt 8).

- Die Absorptionskapazität reicht vollkommen aus (ausreichender Überschuss)
- Die Absorptionsgeschwindigkeit ist hoch und verläuft auch nicht verlangsamt, wenn bereits 200 mL CO₂ absorbiert wurden (vgl. Abb. 6)
- Die Bodenprobe bleibt hinsichtlich des Wassergehalts praktisch unverändert (vgl. Abb. 7)
- Die Natronlauge läßt sich mit HCl (1 mol/L) titrieren und damit die gebildete CO₂-Menge als zusätzliche Information gewinnen (vgl. [3], hier jedoch mit höher konzentrierter NaOH; siehe auch [9]).



8 Absorptionsgeschwindigkeit bei zunehmender Sättigung des Absorptionsmittels

In den vorangegangenen Untersuchungen wurde die Absorptionsgeschwindigkeit bei einmaliger Injektion von Kohlendioxid (59 mL) untersucht. In einem 1 L-Messgefäß ist zu erwarten, daß im Laufe einer Messung bis zu 200 mL CO₂ absorbiert werden müssen. Aus diesem Grunde wurde untersucht, ob sich die Absorptionsgeschwindigkeit ändert, wenn die mehrfache Menge an CO₂ injiziert wird. Hierzu wurde in ein 1 L Messgefäß 50 mL Natronlauge (1 mol/L) eingebracht, 59 mL Luft entnommen und anschließend die gleiche Menge an CO₂ injiziert. Die Druckabnahme wurde über etwa eine Stunde registriert und anschließend nochmals 59 mL CO₂ injiziert. Diese Verfahrensweise wurde insgesamt 6 mal wiederholt, so daß insgesamt 354 mL CO₂ eingespritzt wurden. Dies entspricht einer Stoffmenge von 14,4 mmol, wobei die Natronlauge insgesamt 50 mmol NaOH enthielt (unter Berücksichtigung der Stöchiometrie ist das ein etwa 1,7-facher Überschuss an

BSB

AB_BSB_Boden+Festst.1, Grundlagen_lab_01_D

Absorptionsmittel). Das Ergebnis (Abb. 6) zeigt, daß sich die Absorptionsgeschwindigkeit mit zunehmender Sättigung im interessierenden Konzentrationsbereich nicht verlangsamt.

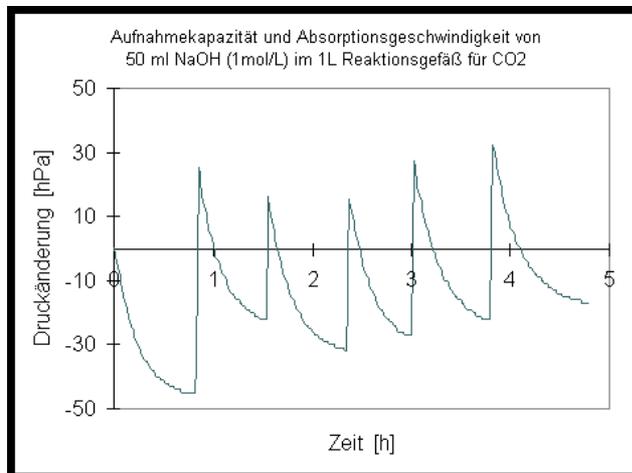


Abbildung 6:

Einfluss mehrfacher CO₂-Injektionen (jeweils 59 mL) auf die Absorptionsgeschwindigkeit im 1 L Messgefäß mit 50 mL NaOH (1 mol/L) bei 20°C.

9 Einfluss von Absorptionsmitteln auf den Wassergehalt von Böden

Absorptionsmittel binden neben CO₂ häufig auch Wasser. Dies kann zu einer Austrocknung der Bodenproben im Gefäß führen. Aus diesem Grund wurden die drei o.a. Absorptionsmittel auf diesen Effekt hin geprüft.

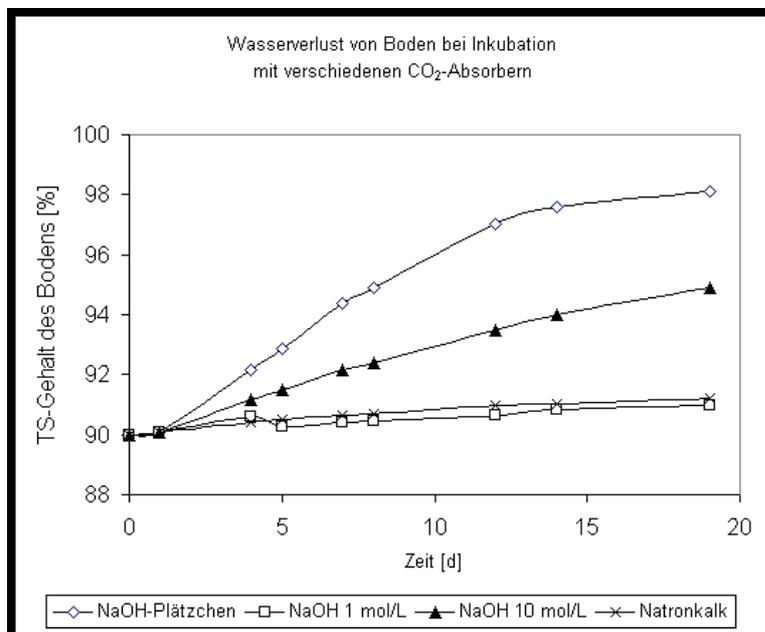


Abbildung 7

Abhängigkeit des Trockensubstanzgehaltes eines Bodens bei Inkubation mit unterschiedlichen Absorptionsmitteln. Es wurden vier Ansätze mit je 100 g Boden-TS (angefeuchtet mit 11 g Wasser) hergestellt (entspricht einem Wassergehalt von 10%, bzw. TS-Gehalt von 90%). Als Absorptionsmittel wurden verwendet: 4 g NaOH-Plättchen, 50 mL NaOH (1 mol/L), 10 mL NaOH (10 mol/L) und 4 g Natronkalk. Die Ansätze wurden verschlossen und bei 20°C, dunkel inkubiert. In regelmäßigen Abständen wurden die Gefäße geöffnet und die Gewichtszunahme des Absorpti-

onsmittels gemessen. Aus diesen Werten wurde der Wasserverlust des Bodens und damit die Änderung der TS (Trockensubstanz) errechnet.

10 Berechnungsgleichung für den Sauerstoffverbrauch

Die Berechnungsgrundlage zur Sauerstoffzehrung in wässrigen Systemen bildet die BSB-Gleichung (siehe WTW-BSB-Fibel). [15]

Für Böden kann diese Gleichung nicht direkt übernommen werden.
Hier gilt für die Inkubation Gleichung 6

Berechnung der Bodenatmung

$$BA = \frac{M_R(O_2)}{R \cdot T} \cdot \frac{V_{fr}}{m_{Bt}} \Delta p \quad \text{[Gleichung 6]}$$

BA = Bodenatmung [in mgO₂ / kgTS]

M_R(O₂) = Molmasse Sauerstoff : 32000 mg/mol

V_{fr} = freies Gasvolumen [in L] (siehe Gleichung 7)

R = allgemeine Gaskonstante: 83,14 L mbar mol⁻¹ K⁻¹

T = Messtemperatur [in K]

m_{Bt} = Masse Bodentrockensubstanz im Messansatz

Δp = Druckabnahme im Messansatz [in mbar]

Ergebnisangabe unter Angabe des Messzeitraumes und der Inkubationstemperatur

Beispiel: Bodenatmung (20°C) = 360 mg O₂/kg TS in 4 Tagen

Hinweis:

Die Verwendung der allgemeinen Gaskonstante R an Stelle der spezifischen Gaskonstanten R' für Sauerstoff (20°C) liefert für die meisten praktischen Anwendungen hinreichend genaue Ergebnisse (Fehler <0,5%).

Für jeden Messansatz muss man das „freie Gasvolumen“ kennen

Berechnung des freien Gasvolumens:

$$V_{fr} = V_{ges} - V_{AG} - V_{AM} - V_{Bf} \quad \text{[Gleichung 7]}$$

V_{fr} = Freies Gasvolumen [in L]

V_{ges} = Gesamtvolumen des in dem Messgefäß [in L] mit Deckel umschlossenen Gasraumes
(ohne Boden, ohne Absorptionsgefäß, ohne Absorptionsmittel)

V_{AG} = Eigenvolumen des Gefäßes für das Absorptionsmittel [in L]

V_{AM} = Eigenvolumen des Absorptionsmittels [in L]

V_{Bf} = Volumen des feuchten Bodens [in L]

BSB

AB_BSB_Boden+Festst.1, Grundlagen_lab_01_D

Berechnung der eingesetzten Bodentrockensubstanz:

$$m_{Bt} = m_{Bf} \cdot \frac{TS}{100\%} \quad \text{[Gleichung 8]}$$

m_{Bt} = Masse Bodentrockensubstanz [in kg]

m_{Bf} = Masse Bodenfeuchtschubstanz [in kg]

TS = Trockensubstanzgehalt [in %]

100% = Korrekturglied

Für einige Standardmessansätze ist in Tabelle 2 beispielhaft aufgeführt, welche Sauerstoffmenge mit einer entsprechenden Druckänderung korreliert. Die Berechnung erfolgte mit Gleichung 9:

$$\Delta m = \Delta p \cdot V_{fr} \cdot M_R / (R'_{O_2} \cdot T) \quad \text{[Gleichung 9]}$$

$$\Delta p = 1 \text{ hPa} = 0,1 \text{ JL}^{-1}; T = 293 \text{ K}; M_R = 32 \text{ g mol}^{-1}; R'_{O_2} = 8,301 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1};$$

Tabelle 2:

Ableitung der Sauerstoffmenge, die bei verschiedenen Versuchsansätzen mit einer Druckänderung um 1 hPa korreliert.

Messgefäß	Volumen mit DV/MG ¹⁾	Bodeneinwaage	Bodenvolumen ²⁾	Volumen Absorptionsgefäß	Volumen Absorptionsmittel	Freies Gasvolumen V_{fr}^{***}	Verbrauchte Menge Sauerstoff bei Druckänderung um 1 hPa ³⁾
MG 1,0	960 mL	100g TS +10g H _a O	0,06 L	0,01 L	0,05 L	0,84 L	1,11
MG 1,0	960 mL	200g TS +20g H _a O	0,12 L	0,01 L	0,05 L	0,78 L	1,03
MG 1,0	960 mL	300g TS +30g H _a O	0,18 L	0,01 L	0,05 L	0,72 L	0,95
MG 1,5	1500 mL	100g TS +10g H _a O	0,06 L	0,01 L	0,05 L	1,38 L	1,82
MG 1,5	1500 mL	200g TS +20g H _a O	0,12 L	0,01 L	0,05 L	1,32 L	1,74
MG 1,5	1500 mL	300g TS +30g H _a O	0,18 L	0,01 L	0,05 L	1,26 L	1,66
Einmachglas 0,5 L	550 mL	100g TS +10g H _a O	0,06 L	0,01 L	0,05 L	0,43 L	0,57

1) Das Volumen der Gefäße wurde nach Aufsetzen des Verschlussdeckel ausgelitert (Toleranz: ± 2%)

2) Das Volumen für trockenen Boden ist in dieser Beispieltabelle vereinfachend zu 0,5 mL pro g TS angenommen worden, was in vielen Fällen annähernd zutrifft. Für praktische Belange ist dies ausreichend, für präzise Messungen muß das tatsächliche Bodenvolumen experimentell bestimmt werden

3) berechnet mit Gleichung 9

**Hinweis: Durch konstruktionstechnische Änderung des Verschlussdeckels ergeben sich andere freie Gasvolumen.

Es wird empfohlen vor Versuchsbeginn das freie Gasvolumen durch Auslitern zu bestimmen.

Literaturhinweise

- [1] DIN 38409 Teil 51 (1987). Bestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarfs in n Tagen nach dem Verdünnungsprinzip (Verdünnungs-BSB). In: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (H 51). 18. Lieferung. VCH, Weinheim, FRG und Beuth-Verlag, Berlin, FRG.
- [2] DIN 38409 Teil 52 (1987). Bestimmung der Sauerstoffzehrung in n Tagen. In: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (H 52). 18. Lieferung. VCH, Weinheim, FRG und Beuth-Verlag, Berlin, FRG.
- [3] Isermeyer, H. (1952). Eine einfache Methode zur Bestimmung der Bodenatmung und der Karbonate im Boden. Z. Pflanzenern. Bodenk. 56: 25-38
- [4] Alef, K. (1995). Soil respiration. In: Alef, K., Nannipieri, P. (eds.). Methods in applied soil microbiology and biochemistry. Academic Press, London, UK: 214-219.
- [5] DECHEMA (1992). Labormethoden zur Beurteilung der biologischen Bodensanierung. 2. Bericht des interdisziplinären Arbeitskreises "Umweltbiotechnologie - Boden", Frankfurt, FRG
- [6] DECHEMA (1995). Biologische Testmethoden für Böden. 4. Bericht des interdisziplinären Arbeitskreises "Umweltbiotechnologie - Boden", Frankfurt, FRG
- [7] Wagner, I., Fink, W. (1996). Ein quecksilberfreies BSB-Messsystem zur Bestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarfs. Korresp Abw 43: 517-522.
- [8] Robertz, M., Eckl, S., Muckenheim, T., Webb, L. (1997). Kostengünstige Methode zur Bestimmung der Bodenatmung belasteter und unbelasteter Böden. Applikationsbericht AL 97004, Forschungszentrum Jülich, FRG.
- [9] Platen, H., Wirtz, A. (1998). Applikationen zur Analytik Nr. 4: Messung von Sauerstoffverbrauch (manometrisch mit OxiTop®-Contol) und Kohlendioxidbildung (titrimetrisch), Fachhochschule Gießen-Friedberg, Wiesenstraße 14, 35390 Gießen. 1. Auflage
- [10] Christen, H. R. (1977). Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie. 5. Auflage, Verlag Sauerländer-Salle, Frankfurt, FRG, S. 175
- [11] Lehninger, A. L. (1983). Biochemie, Verlag Chemie, Weinheim, FRG: 306-307.
- [12] Platen, H., Sommer, I. (1997). Bestimmung der Atmungsaktivität von Böden. TerraTech 3/1997: 23-25.
- [13] Sommer, I. (1996). Entwicklung und Prüfung eines neuen Messsystems zur Bestimmung der Bodenatmung mit anschließenden Versuchen zur Korrelation mit der Mikroorganismenzahl. Diplomarbeit, Fachhochschule Gießen-Friedberg, Fachbereich KMUB, Wiesenstraße 14, 35390 Gießen.
- [14] Mößner, R. (1997). Weiterführende Untersuchungen zur Anwendbarkeit des OxiTop®-OECD-Messsystems zur Bestimmung der Bodenatmung. Diplomarbeit, Fachhochschule Gießen-Friedberg, Fachbereich KMUB, Wiesenstraße 14, 35390 Gießen.
- [15] WTW, BSB-Fibel, Grundlagen des BSB, Bestimmungsverfahren und ihre Leistungsfähigkeit, Verfahrenskenngrößen, WTW, Weilheim, FRG

Hinweis

Die Angaben in unseren Applikationsberichten dienen ausschließlich der prinzipiellen Darstellung der Vorgehensweise bei der Anwendung unserer Messsysteme. Besondere Eigenschaften der jeweiligen Probe im Einzelfall oder spezielle Rahmenbedingungen auf Anwenderseite können jedoch eine veränderte Durchführung des Verfahrens oder ergänzende Maßnahmen erforderlich machen oder im Einzelfall dazu führen, dass ein beschriebenes Verfahren für die beabsichtigte Anwendung ungeeignet ist.

BSB

AB_BSB_Boden+Festst.1, Grundlagen_lab_01_D

Außerdem können besondere Eigenschaften der jeweiligen Probe wie auch spezielle Rahmenbedingungen zu abweichenden Messergebnissen führen.

Die Applikationsberichte wurden mit größtmöglicher Sorgfalt erstellt. Trotzdem können wir für ihre Richtigkeit keine Gewähr übernehmen.

Es gelten unsere Allgemeinen Geschäftsbedingungen in der jeweils aktuellen Fassung.

Haben Sie noch weitere Fragen? Bitte wenden Sie sich an unser Customer Care Center:

Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co KG

Dr.-Karl-Slevogt- Straße 1
D-82362 Weilheim

Tel: +49 (0)881 / 183-0

/ 183-100

Fax: +49 (0)881 / 183-420

E-Mail: TechInfo.WTW@xyleminc.com

Internet: <http://www.xylemanalytics.com>