

## 2. Wahl der Methodik

### 2.4 Einfluss der Trocknung und Lagerung auf die P-Bindungsformen in Umweltproben

*Dana Zimmer, Karen Baumann*

Nach der Probenahme müssen die Umweltproben wie z. B. Sediment und Bodenproben aufbereitet (und gelagert) werden, bevor sie für die Analysen verwendet werden (können). Die Art der Probenaufbereitung beeinflusst die P-Bindungsformen und Extrahierbarkeit von P aus den Proben. Generell sind die Auswirkungen der Art der Aufbereitung (z. B. Trocknung) und Lagerung bei feuchten Proben mit suboxischem Redoxpotential und/oder einem hohen Anteil von organischer Substanz (z. B. Gärreste, Klärschlamm, Torfböden, wasserreiche und/oder suboxische, Organik-reiche Sedimente), wie bereits in Kapitel 2.3 angesprochen, gravierender als bei relativ trockenen Proben wie z. B. Proben von terrestrischen Mineralböden (z. B. Ajiboye et al. 2004, Bayens et al. 2003, Qi et al. 2014, Rapin et al. 1986, Styles and Coxon 2006).

#### **Potentielle Veränderungen der P-Formen in festen Proben**

Prinzipiell gibt es für die Aufbereitung (Punkte (1) bis (4)) und Lagerung (Punkte (5) und (6)) relativ fester Proben, wie z. B. Boden, folgende Möglichkeiten:

- (1) Verwendung im naturfeuchten Zustand (wenn anaerob unter N<sub>2</sub>-Schutzatmosphäre, wenn aerob an der Luft) je nach Redoxpotential der Probe)
- (2) Trocknung der Proben an der Luft bei Raumtemperatur
- (3) Trocknung der Proben im Trockenschrank (bei 40°, 60° oder evtl. 105° C)
- (4) Gefriertrocknung
- (5) Lagerung nach Trocknung bei Raumtemperatur
- (6) Lagerung gekühlt oder tiefgekühlt im feuchten Zustand

Traditionell werden Bodenproben an der Luft oder im Trockenschrank (i.d.R. bei 60 °C) getrocknet und auf < 2 mm (Feinboden) gesiebt. Sofern eine entsprechende Anlage vorhanden ist, können Proben auch durch eine Gefriertrocknung getrocknet werden. In verschiedenen Untersuchungen wurde gezeigt, dass sich durch die **Trocknung**, egal ob im Trockenschrank oder durch Gefriertrocknung, und das **Wiederbefeuchten** der Proben vor

*Handbuch zur Auswahl der Aufschluss- und Bestimmungsverfahren für Gesamtphosphor in Umweltproben*

einer Extraktion die P-Konzentrationen zwischen den P-Fractionen verschieben und sich sogar die Gesamtmenge des extrahierten Phosphors signifikant im Vergleich zu naturfeuchten Proben verändern kann (Ajiboye et al. 2004, Condrón and Newman 2011, Dail et al. 2007, Schlichting and Leinweber 2002, Styles and Coxon 2006, Xu et al. 2011). Es wird vermutet, dass diese **veränderte Extrahierbarkeit** bei getrockneten Proben durch **veränderte Partikelgröße** durch das Sieben/Mahlen der getrockneten Proben (z. B. aufbrechen von Aggregaten, vergrößern der Oberfläche) und durch **mikrobielle Prozesse**/Umsetzungen während der Trocknung verursacht wird (Condrón and Newman 2011, Jäger and Bruins 1975, Schlichting and Leinweber 2002). Außerdem kann durch die Trocknung die **organische Substanz aufgebrochen** werden und die **Lyse mikrobieller Zellen** verursacht werden, wodurch ebenfalls P freigesetzt wird und so der als verfügbare extrahierbare P-Anteil verändert wird (Khan et al. 2019, Sparling et al. 1985, Srivastava 1998, Turner and Haygarth 2001). Derartige Trocknungseffekte sind bei Bodenproben mit einem höheren Anteil an organischer Substanz wie z. B. Torfböden stärker ausgeprägt als bei Mineralböden (Styles and Coxon 2006).

Durch Trocknung bei 60 °C **altern** außerdem **schlecht kristalline Fe-(hydr)Oxide**, d. h. ihre Kristallinität nimmt zu (Landa and Gast 1973). Bereits ab 50 °C wird Ferrihydrit in besser kristallinen Goethit und Hämatit umgewandelt (Das et al. 2011). Dieses mag erklären, warum bei sequentiellen Extraktionen von Klärschlamm, Gülle u. ä. oft eine Verringerung des prozentualen Anteiles des P in der NaOH-Fraktion zu verzeichnen ist, da NaOH bevorzugt P extrahiert, welches an Fe-Oxide und organische Substanz gebunden ist (Ajiboye et al. 2004, Dail et al. 2007). Auch die Oxidation eines anaeroben Sediments erhöht die **Kristallinität der Fe- und Mn-Oxide**. Dadurch wird der Anteil schlecht kristalliner Oxide (stärkerer Bindungspartner für P und andere Elemente) zugunsten stärker kristalliner Oxide verschoben, die jedoch etwas schwächere Bindungspartner für P darstellen (Bordas and Bourg 1998, Rapin et al. 1986,). Liegt zusätzlich S als Bindungspartner in der anaeroben Probe vor, kann die **Oxidation** der Probe und damit auch die Oxidation des **Sulfids** zu Sulfat die Bioverfügbarkeit, der daran gebundenen Elemente ebenfalls verändern (Rapin et al. 1986 und Kapitel 1.1 und 2.3). Zu beachten sind auch die hohen S- und N-Konzentrationen v. a. in Schweinegülle; beide können durch Oxidation (und Trocknung) als **H<sub>2</sub>S bzw. NH<sub>4</sub>-N ausgasen** und somit die P-Bindungsformen beeinflussen.

Auch die Nutzung **naturfeuchter Proben** ist nicht unproblematisch, da die vorwiegend ungesiebten Bodenproben **Wurzeln** und **Bodentiere** enthalten, wobei es insbesondere bei organischen Böden schwierig ist, diese von der Bodenmatrix zu unterscheiden und zu entfernen (Condrón and Newman 2011). Condrón and Newman 2011 schlagen bei der Verwendung von naturfeuchten Bodenproben vor, diese zumindest durch 6 bis 10 mm Siebe zu sieben, um gröberes Material wie Steine, Wurzeln und im Fall von Sedimenten auch beispielsweise Muschelschalen zu entfernen. Eine derartige Probenaufbereitung und Verwendung der Proben im naturfeuchten Zustand kann insbesondere auch für die Analyse von potentiellen hotspots wie der Rhizosphäre (Kapitel 1.2 sowie Feng et al. 2005) vorteilhaft sein.

Wurde eine Probe im reduzierten Zustand entnommen und sollen **redox-sensitive P-Formen** (z. B. Fe-P) bestimmt werden (Condrón and Newman 2011), muss dieses Redoxpotential auch während der Aufbereitung erhalten bleiben. Dies kann z.B. durch Arbeiten unter **N<sub>2</sub>-Athmosphäre** in einer **Handschuh-Box** (glove box) erfolgen.

Werden Proben (egal ob im reduzierten oder oxidierten Zustand) im **feuchten Zustand** bis zur Analyse **gelagert**, sollte dies nur für wenige Tage, gekühlt geschehen (z. B. bei 4 °C im Kühlschrank). Ansonsten müssen die Proben (wenn nötig unter Erhalt des Redoxpotentials) eingefroren werden, um mikrobielle Umsetzungen zu reduzieren (Rapin et al. 1986). Bei anaeroben Proben werden die geringsten Veränderungen der Bindungsformen durch das Einfrieren der naturfeuchten Proben verursacht (Rapin et al. 1986). Die Ofentrocknung kann im Vergleich zu tiefgekühlten und feuchten Klärschlämmen und Gülle ebenfalls eine Veränderung der Bindungsformen und Extrahierbarkeit verursachen (Ajiboye et al. 2004, Dail et al. 2007). Neben den angesprochenen Veränderungen der Bindungsformen ist insbesondere für Torfproben zu beachten, dass sich durch die Trocknung des Materials seine **Benetzbarkeit** ändert, das heißt, dass ein Wiederbefeuchten von getrockneten Torfproben für die Extraktion problematisch sein kann.

**Empfehlungen:** Um die Effekte der Trocknung auf die P-Bindungsformen so gering wie möglich zu halten, sollten die Umweltproben entweder im naturfeuchten Zustand (ggf. gesiebt) analysiert werden (parallel Trockenmassebestimmung) oder die Trocknung sollte so schonend und so

schnell (Verringerung mikrobieller Umsetzung) wie möglich erfolgen. Eine Gefriertrocknung oder Lufttrocknung bei Raumtemperatur (möglichst kleine Probenmengen für ein schnelle Trocknung) sind einer Trocknung im Trockenschrank > 40 °C vorzuziehen. Da die Effekte bei Proben mit höherem organischem Anteil stärker ausgeprägt sind, sollten insbesondere bei Torfproben u. ä. die Trocknungseffekte berücksichtigt werden und die Probenaufbereitung darauf abgestimmt werden (naturfeuchte oder gefriergetrocknete Proben verwenden). Ein Mahlen der Probe erhöht zwar die Homogenität der Probe (potentiell geringere Standardabweichungen) verändert aber durch die Vergrößerung der Oberfläche und das Aufbrechen von Aggregaten auch den extrahierbaren P-Anteil. Hier muss also insbesondere auch anhand der Fragestellung und der angestrebten Analysen entschieden werden, ob gemahlene oder nur gesiebte Proben verwendet werden.

In den einzelnen Arbeitsgruppen des P-Campus existieren spezifische Expertisen zu den unterschiedlichen Umweltproben. In den AGs Bodenkunde und Pflanzenbau (beide AUF, UR) ist insbesondere die Expertise für die Analytik für Proben von **Böden, Pflanzen, Biokohlen und Biomasseaschen** vorhanden. Die Expertise zur Probenahme und Aufbereitung von **Wasser- und Sedimentproben** finden Sie in den Arbeitsgruppen des IOWs, der AG Angewandte Ökologie und Phykologie (Institut für Biologie, UR), speziell dort auch auf der Biologischen Station Zingst und in der Bodenphysik (AUF, UR).

## Referenzen

- Ajiboye B, Akinremi OO, Racz GJ (2004) Laboratory characterization of phosphorus in fresh and oven-dried organic amendments. J Environ Qual 33, 1062-1069, DOI: [10.2134/jeq2004.1062](https://doi.org/10.2134/jeq2004.1062)
- Baeyens W, Monteny F, Leermakers M, Bouillon S (2003) Evaluation of sequential extractions on dry and wet sediments. Anal Bioanal Chem 376, 890-901, DOI: [10.1007/s00216-003-2005-z](https://doi.org/10.1007/s00216-003-2005-z)
- Bordas F, Bourg ACM (1998) Critical evaluation of sample pretreatment for storage of contaminated sediments to be investigated for the potential mobility of their heavy metal load. Water Air Soil Poll 103, 137-149, DOI: [10.1023/A:1004952608950](https://doi.org/10.1023/A:1004952608950)

- Condrón LM, Newman S (2011) Revisiting the fundamentals of phosphorus fractionation of sediments and soils. *J Soils Sediments* 11, 830–840, DOI: [10.1007/s11368-011-0363-2](https://doi.org/10.1007/s11368-011-0363-2)
- Dail HW, He Z, Erich MS, Honeycutt CW (2007) Effect of drying on phosphorus distribution in poultry manure. *Comm Soil Sci Plant Anal* 38, 1879-1895, DOI: [10.1080/00103620701435639](https://doi.org/10.1080/00103620701435639)
- Das S, Hendry MJ, Essilfie-Dughan J (2011) Transformation of Two-Line Ferrihydrite to goethite and hematite as a function of pH and temperature. *Environ Sci Technol* 45, 268-275, DOI: [10.1021/es101903y](https://doi.org/10.1021/es101903y)
- Feng M-H, Shan X-Q, Zhang S, Wen B (2005) A comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA, CaCl<sub>2</sub>, and NaNO<sub>3</sub> extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley. *Environmental Pollution* 137, 231-240, DOI: [10.1016/j.envpol.2005.02.003](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.02.003)
- Jäger, G, Bruins, E.H. (1975) Effect of repeated drying at different temperatures on soil organic matter decomposition and characteristics, and on the soil microflora. *Soil Biol Biochem* 7, 153 to 159, DOI: [10.1016/0038-0717\(75\)90013-9](https://doi.org/10.1016/0038-0717(75)90013-9)
- Khan SU, Hooda PS, Blackwell MSA and Busquets R (2019) Microbial biomass responses to soil drying-rewetting and phosphorus leaching. *Front. Environ. Sci.* 7: 133, DOI: [10.3389/fenvs.2019.00133](https://doi.org/10.3389/fenvs.2019.00133)
- Landa ER, Gast RG (1973) Evaluation of crystallinity in hydrated ferric oxides. *Clays and Clay Minerals* 21, 121-130
- Qi, Y, Huang, B, Darilek JL (2014) Effect of Drying on Heavy Metal Fraction Distribution in Rice Paddy Soil. *PLoS ONE* 9(5): e97327, DOI: [10.1371/journal](https://doi.org/10.1371/journal)
- Rapin F, Tessier A, Campbell PGC, Carignan R (1986) Potential artifacts in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential extraction procedure. *Environ Sci Technol* 20, 836-840, DOI: [10.1021/es00150a014](https://doi.org/10.1021/es00150a014)
- Schlichting A, Leinweber P (2002) Effects of pretreatment on sequentially extracted phosphorus fractions from peat soils. *Commun. Soil Sei. Plant Anal.* 33: 1617-1627, DOI: [10.1081/CSS-120004303](https://doi.org/10.1081/CSS-120004303)
- Sparling GP, Whale KN, Ramsay AJ (1985) Quantifying the contribution from the soil microbial biomass to the extractable P levels of fresh and air-dried soils. *Austral J Soil Res* 23, 613–621, DOI: [10.1071/SR9850613](https://doi.org/10.1071/SR9850613)
- Srivastava SC (1998) Microbial contribution to extractable N and P after air-drying of dry tropical soils. *Biol Fertil Soils* 26, 31–34, DOI: [10.1007/s003740050339](https://doi.org/10.1007/s003740050339)

- Styles D, Coxon C (2006) Laboratory drying of organic-matter rich soils: phosphorus solubility effects, influence of soil characteristics, and consequences for environmental interpretation. *Geoderma*, 136, 120–135, DOI: [10.1016/j.geoderma.2006.03.017](https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2006.03.017)
- Turner BL, Haygarth PM (2003) Changes in bicarbonate-extractable inorganic and organic phosphorus by drying pasture soils. *Soil Science Society of America Journal*, 67, 344–350, DOI: [10.2136/sssaj2003.3440](https://doi.org/10.2136/sssaj2003.3440)

**For citation:** Zimmer D, Baumann K (*year of download*) Kapitel 2.4 Einfluss der Trocknung und Lagerung auf die P-Bindungsformen in Umweltproben (Version 1.0) in Zimmer D, Baumann K, Berthold M, Schumann R: Handbuch zur Auswahl der Aufschluss- und Bestimmungsverfahren für Gesamtphosphor in Umweltproben. DOI: 10.12754/misc-2018-0001

*Handbuch zur Auswahl der Aufschluss- und Bestimmungsverfahren für Gesamtphosphor in Umweltproben*