

# Abschlussbericht zum Projekt

## „Analyse der Elementgehalte der BZE I-Humusproben mittels Königswasseraufschluss“

Autoren:	Dr. Henning Andreae, Dipl. Chem. F. Symosseck
Datum:	20.12.2010
Auftraggeber:	Johann Heinrich von Thünen-Institut
Auftragnehmer:	SB Sachsenforst GL Graupa Ref. 43
Vertragsnummer	123-02.05-20.0014/10F

### Inhalt

1	Einleitung .....	1
2	Methoden.....	2
2.1	Probenaufbereitung .....	2
2.2	Aufschlussverfahren und Elementbestimmung.....	3
2.3	Qualitätskontrolle .....	3
2.3.1	Charakterisierung des Standardmaterials .....	3
2.3.2	Toleranzgrenzen .....	4
3	Gelieferte Datensätze .....	4
3.1	Dateien .....	4
3.2	Bemerkungen .....	5
	Anhang .....	5

## 1 Einleitung

Die Bodenzustandserhebung im Wald (BZE) ist eine bundesweite, systematische Stichprobeninventur zum Zustand der Waldböden und stellt ein integrales Element des forstlichen Umweltmonitorings dar. Zentrale Aufgabe der BZE ist die Untersuchung und Quantifizierung des chemischen Zustands der Waldböden. Obligatorisch sind im Rahmen der BZE I (1987-1993) die Elementgehalte von Kalium (K), Magnesium (Mg), Calcium (Ca), Mangan (Mn), Aluminium (Al), Eisen (Fe), Phosphor (P), Blei (Pb), Kupfer (Cu), Zink (Zn) und Cadmium (Cd) in der Humusaufgabe bestimmt worden. Über die Elementgehalte werden die Nährstoff- und Schwermetallvorräte in der Humusaufgabe berechnet und daraus die mittelfristige Nährstoffversorgung des Bodens und dessen Gefährdungspotenzial gegenüber Schwermetallen abgeschätzt. Die Laboranalysen im Rahmen der BZE sind Länderaufgabe. Zur Ermittlung der Elementgehalte im Humus sind in der Arbeitsanleitung zur BZE I<sup>1</sup> der HNO<sub>3</sub>-Druckaufschluss, der Königswasseraufschluss und der Gesamtaufschluss mit Flußsäurezusatz und Perchlorsäureaufschluss zugelassen. Abweichend von den zugelassenen

<sup>1</sup>vgl. Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten (1994): Bundesweite Bodenzustandserhebung im Wald (BZE) - Arbeitsanleitung. 2. Auflage. Bonn.

Verfahren haben die Bundesländer weitere Aufschlussverfahren angewendet. Die im Anschluss an die BZE I durch den Gutachterausschuss für Forstliche Analytik (GAFA) durchgeführten Ringanalysen zur Abschätzung der Fehlervarianz und zur Beurteilung der Vergleichbarkeit der angewandten Methoden bzw. Labore zeigen, dass die zugelassen Aufschlussverfahren mit Variationskoeffizienten von bis zu 35 % und Spannen bis 160 % keine bundesweit vergleichbaren Ergebnisse liefern<sup>2</sup> und dementsprechend nur eingeschränkt bundesweit ausgewertet werden konnten. Die Quantifizierung der Elementgehalte mittels eines einheitlichen Aufschluss- und Elementbestimmungsverfahrens ist jedoch unablässig um die Vorräte der Nährelemente und Schwermetalle bundesweit innerhalb der BZE I vergleichen zu können. Der GAFA sprach deshalb für die Folgeinventur (BZE II) die Empfehlung aus, den Königswasseraufschluss als einzige zulässige Aufschlussmethode in der Arbeitsanleitung zur BZE II<sup>3</sup> festzulegen, da dieser auf nationaler sowie internationaler Ebene die Vergleichbarkeit der Ergebnisse gewährleistet.

Um die Vergleichbarkeit der Elementgehalte im Humus aus der BZE I (mit unterschiedlichen Aufschlussverfahren) mit denen der BZE II (Königswasseraufschluss) zu gewährleisten, wurden ausgewählte Humusproben der BZE I durch den Königswasseraufschluss nachträglich aufgeschlossen. Die Maßnahme dient der Qualitätssicherung auf Bundesebene. Es sollen folgende Qualitätsziele erreicht werden:

- Vergleichbarkeit der Elementgehalten in der Humusaufgabe zwischen Erst- (BZE I) und Folgeinventur (BZE II)
- Vergleichbarkeit der Elementgehalten in der Humusaufgabe auf Bundesebene

Dazu wurden 592 ausgewählte Humusproben mittels Königswasseraufschluss aufgeschlossen und die Elementgehalte für K, Mg, Ca, Mn, Al, Fe, P, Pb, Cu, Zn, Cd, Na, S, Cr, Co, Ni laboranalytisch bestimmt.

## 2 Methoden

### 2.1 Probenaufbereitung

Für die Vergleichbarkeit der Messwerte, zum Ausschluss von Effekten der Probenlagerung sowie in Anpassung an die oftmals geringen Probenmenge (die in den meisten Fällen noch feingemahlen werden mussten =Achatmahlgarnitur/Planetenmühle) wurden die eingegangenen Proben 48h bei 105°C

---

<sup>2</sup>vgl. König, N. und B. Wolff (1993): Abschlussbericht über die Ergebnisse und Konsequenzen der im Rahmen der bundesweiten Bodenzustandserhebung im Wald durchgeführten Ringanalysen. Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme. Reihe B, Bd. 33. Göttingen.

<sup>3</sup>vgl. Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (2006): Bodenzustandserhebung im Wald (BZE II) - Arbeitsanleitung für die Außenaufnahme. 2. Auflage. Berlin.

getrocknet. Das getrocknete und feingemahlene Material konnte danach in 60ml Vierkantflaschen aus HDPE überführt und bis zur Analyse zwischengelagert werden. Insgesamt gingen 592 Proben ein, die erfasst, bearbeitet und analysiert wurden.

## 2.2 Aufschlussverfahren und Elementbestimmung

Für den Aqua-Regia Aufschluss des Humusmaterials wurde jeweils 1g der bis zur Gewichtskonstanz bei 105°C getrockneten Probe in 250 ml Quarzgefäßen mit 5ml HNO<sub>3</sub><sub>konz.</sub> und 15ml HCl<sub>konz.</sub> versetzt. Die Reaktionsmischung konnte in den Aufschlussgefäßen durch Stehenlassen über Nacht Vorreagieren. Am Folgetag kamen die Probenaufschlussgefäße in eine BEHR SMA 12 HT Aufschlussapparatur, in der sie durch langsames, stufenweises Erhitzen zersetzt wurden. Der Aufschlussprozess musste abschließend noch durch 2-stündiges Kochen bei 190°C unter Rückfluss unter Normaldruck komplett gemacht und auf Gleichgewichtsbedingungen gebracht werden. Über säuregespülte Schwarzbandfilter erfolgte zuletzt für alle Probelösungen das Überführen und Auffüllen auf 100ml im Maßkolben.

Die Bestimmung der Elementgehalte in den Probenaufschlusslösungen erfolgte durch Atomemissionsspektroskopie mit dem simultan messenden ICP-Gerät VISTA-PRO in achsialer Plasmaausrichtung.

Gerätebedingungen:

- 1,25 kW Plasmaleistung
- 15 l/min Plasmagas
- 1,5 l/min Hilfsgas
- 0,9 l/min Zerstäuberfluss
- Zyklonzerstäuberammer mit High-Solids-Venturizerstäuber

Haupt-, Mittel- und Spurenelementgehalte wurden gegen 10-Punkt Kalibriergeraden analysiert.

## 2.3 Qualitätskontrolle

### 2.3.1 Charakterisierung des Standardmaterials

Als Referenzmaterial wurde das vom GAFA für die Aqua-Regia-Methode zur BZE II validierte Mineralbodenmaterial SAC (Sa1) aus der Ringanalyse MB 2005 (siehe BZE\_II\_RingBoden\_1A.pdf) verwendet und in entsprechenden Abständen in den Aufschluss- und Messserien mitgeführt.

## Mittelwerte BZE\_Ringversuchsmaterial SAC\_KW\_Aufschluss

Probe	Merkmal	Einheit	Mittelwert	Std.-abw.
SAC	KW_AL	mg/g	<b>13,15</b>	1,033
SAC	KW_CA	mg/g	<b>1,65</b>	0,092
SAC	KW_CD	µg/g	<b>0,14</b>	0,012
SAC	KW_CO	µg/g	<b>9,17</b>	0,785
SAC	KW_CR	µg/g	<b>67,37</b>	6,643
SAC	KW_CU	mg/g	<b>0,01</b>	0,001
SAC	KW_FE	mg/g	<b>37,91</b>	2,602
SAC	KW_K	mg/g	<b>0,50</b>	0,157
SAC	KW_MG	mg/g	<b>6,88</b>	0,335
SAC	KW_MN	mg/g	<b>0,62</b>	0,041
SAC	KW_NA	mg/g	<b>0,15</b>	0,043
SAC	KW_NI	µg/g	<b>29,64</b>	2,719
SAC	KW_P	mg/g	<b>1,08</b>	0,057
SAC	KW_PB	µg/g	<b>32,21</b>	1,752
SAC	KW_S	mg/g	<b>0,12</b>	0,016
SAC	KW_ZN	mg/g	<b>0,09</b>	0,006

### 2.3.2 Toleranzgrenzen

Mittelwerte (Spalte MW) und Standardabweichung (Spalte SD) der 44 mitgeführten QC-Proben, sowie die zulässigen Toleranzgrenzen (Spalte tolerierbare Abweichung) sind tabellarisch in qsm20101124.xls. und grafisch in VTI\_QC\_HuKW\_BZE1.doc und im Anhang dargestellt. Toleranzgrenzen wurden entsprechend [www.fsc.inbo.be](http://www.fsc.inbo.be); 6th FSCC Interlaboratory Comperision 2009, Seite 15 Tabelle 6 verwendet.

## 3 Gelieferte Datensätze

### 3.1 Dateien

Dateiname	Inhalt
BZE2_LaborB_KW.mdb (16.12.2010)	Analyseergebnisse
qsm20101124.xls	Ergebnisse der QC-Proben
VTI_QC_HuKW_BZE1.doc	Ergebnisse der QC-Proben, grafisch
Abschlussbericht_KW.doc	Abschlussbericht
GesamtlisteHU_KW_BZE1_V3	Probenaufbereitung der Bundesländer
BZE_II_RingBoden_1A.pdf	Endbericht BZE Ringversuch Mineralboden 2005 Teil 1

## 3.2 Bemerkungen

*Zu BFHNR 130009 lagen 2 OH-Proben (Horikombi 3) vor.*

Labornr_SBS	Land	BFHNR_neu	BFHNR_alt	BZENr_Land	Horizont	Land- Probenr.
<b>201030239</b>	MV	<b>130009</b>	13009	672	<b>Oh 0-5 cm</b>	65304
<b>201030240</b>	MV	<b>130009</b>	13009	672	<b>Oh 5-10cm</b>	65305

Die Nachfrage ergab: dieser Boden wurde damals als Moorboden angesprochen. Eine Humusaufgabe gab es dort damals nicht. Zur Einpassung in die Systematik wurde für die obere Probe Lab.-nr.: **201030239** die Klassifizierung Humus-Oh belassen, für Lab.-nr.: **201030240** erfolgte eine Klassifizierung als Torf.

*-2 in b2hup\_labnr, Spalte Horikombi bedeutet für MV-Pr Ah-Horizont*

Labornr_SBS	Land	BFHNR_neu	BFHNR_alt	BZENr_Land	Horizont	Land- Probenr.
<b>201030216</b>	MV	<b>130034</b>	13034	1219	<b>Ah 0-5 cm</b>	64018
<b>201030272</b>	MV	<b>130069</b>	13069	5	<b>Ah 0-5 cm</b>	65445

Labornr\_SBS **201030216**, BFHNR **130034** als Humusgley **Ah 0-5 cm** angesprochen. Die Humusaufgabe wurde nicht beprobt und war eventuell nicht vorhanden.

Labornr\_SBS **201030272**, BFHNR **130069** als Anmoorgley **Ah 0-5 cm** angesprochen. Hier wurde L+F und F(A) beprobt, möglicherweise gab es hiervon keine Rückstellprobe, als Option wurden für diese zwei Punkte die A-Horizonte mitgeliefert.

## Anhang

Kontrollkartendaten für das verwendete QC\_Material



































