

Ökopedologie III

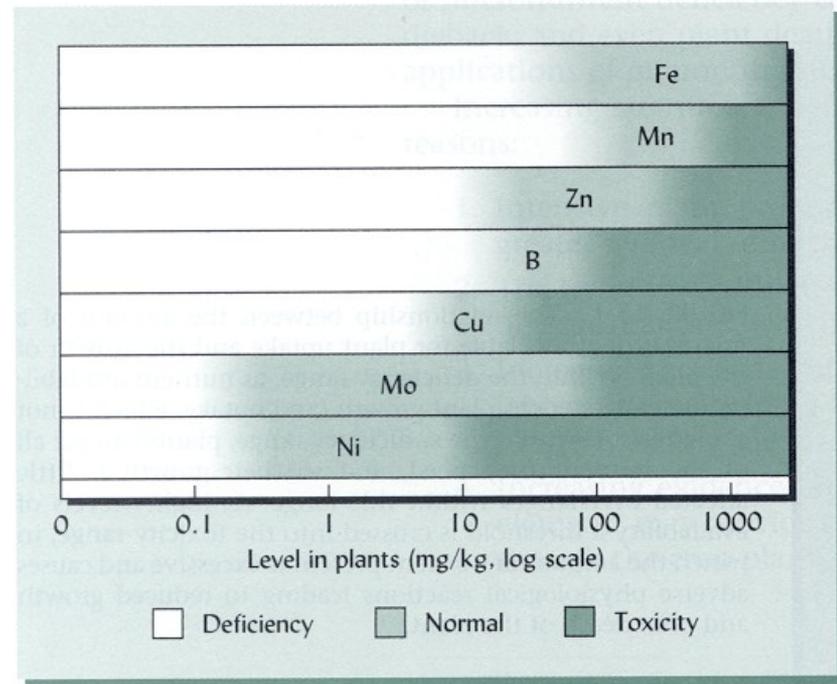
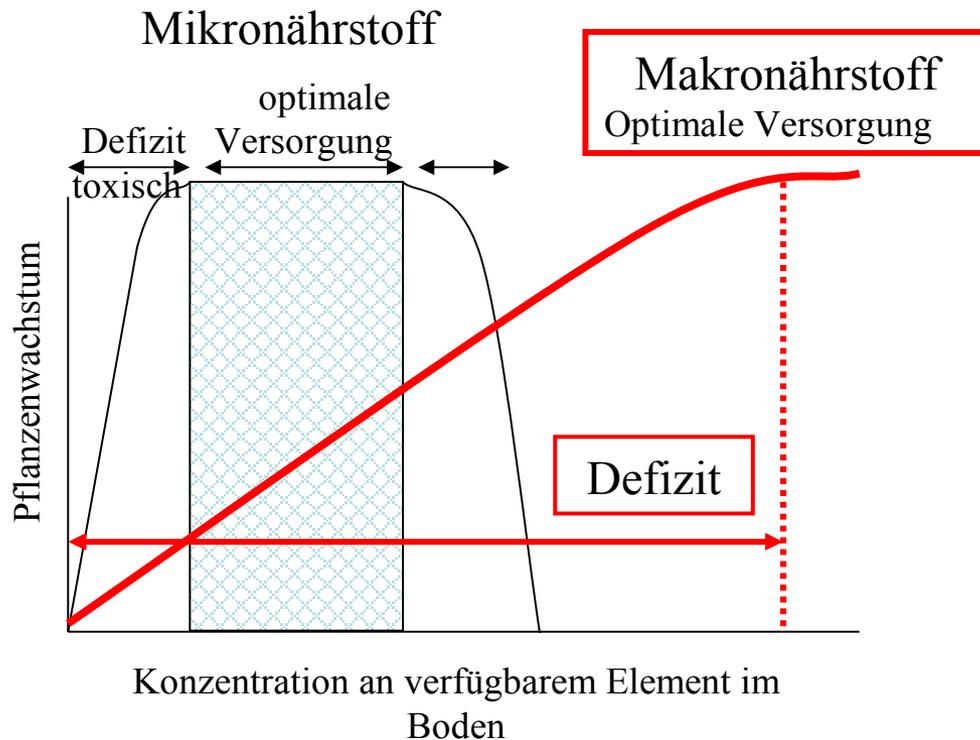
Stoffhaushalt von Waldökosystemen

- Wasser
- Kohlenstoff
- **Spurennährelemente**
- Stickstoff
- Schwefel
-

Spurennährelemente (Fe, Mn, Zn, B, Cu, Mo, Ni, Cl) sind für die Ernährung der Pflanzen nur in Spuren erforderlich



Im Gegensatz zu Makronährelementen können Mikronährelemente in höheren Konzentrationen toxisch sein



Mittlere geogene Gehalte von Mikronährelementen (mg kg⁻¹)

	Sandstein	Tonstein	Kalkstein	Löss	Granit	Basalt
Mn	50	850	700	500	325	1400
Cu	5	45	4	13	15	90
Zn	15	95	25	45	50	100
B	35	100	20	60	15	5
Mo	0,2	1,3	0,4	1,2	1,8	1
Cr	35	90	11	35	12	170
Pb	7	22	5	25	30	4
Cd	0,05	0,3	0,16	0,3	0,09	0,15

Chrom, Blei und Cadmium sind keine Nährelemente

	Grenzwert nach Klärschlammverordnung im Boden [mg kg ⁻¹]	Grenzwert mit schädigender Wirkung im Humus Tyler 1992 [mg kg ⁻¹]	Humusaufgabe BZE 1997 10%, median, 90% [mg kg ⁻¹]	Boden (0-10 cm) Schultz et al., 1988 [mg kg ⁻¹]	Konzentration Fichte 1. Jahrg. BZE 1997 [mg kg ⁻¹]	PDL [g ha ⁻¹ a ⁻¹]	CL deVries et al., 2002 [g ha ⁻¹ a ⁻¹] (CL excess[%])
Cu	60	20	9,4, 17, 37	1 - 9	3	3,9	12,5 (8)
Zn	200	300	48, 74, 152	8 - 64	27	-	-
Cr	100		3 - 16	7 - 88	1	-	-
Pb	100	150	38, 94, 261	15 - 66	0,8 (1,9 3.Jg.)	26	5,8 (91)
Cd	1,5	3.5	0.3, 0.5, 1.2		0,11	0,4	0,55 (29)

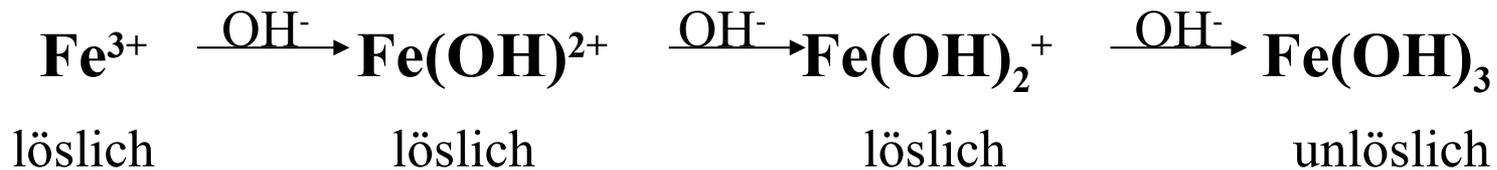
PDL = durchschnittliche aktuelle Gesamtdeposition

CL = critical load bezogen auf die Wirkung auf Bodenfauna und Pflanzen

Cl excess = Anteil der Flächen die CL überschreiten

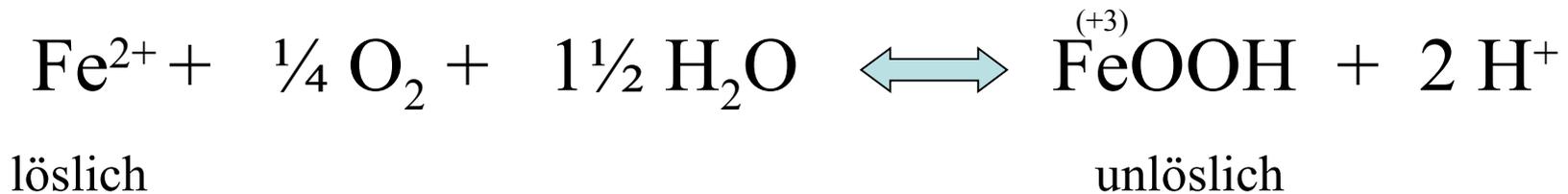
Genereller Einfluss des pH-Wertes auf die Verfügbarkeit von Spurennährelementen

➡ In sehr **sauren Böden** liegen die Spurennährelemente in ionarer Form vor, sind pflanzenverfügbar, in höheren Konzentrationen aber auch toxisch. Mit **zunehmendem pH Wert** bilden sich zunächst lösliche Hydroxide und dann unlösliche Hydroxide oder Oxide.



Genereller Einfluss des Oxidationszustandes der Spurennährelementen auf deren Verfügbarkeit

➡ Die Spurennährelemente Fe, Mn und Cu besitzen mehrere Oxidationszustände. Bei normalen pH Werten in Böden sind sie im oxidierten Zustand weniger löslich als im reduzierten Zustand.



Spurennährelement gebunden als metallorganische Komplexe

- **Herkunft komplexierender organischer Substanzen:**
 - mikrobieller Abbau von organischen Substanzen (Fulvo- und Huminsäuren),
 - Wurzelexsudate, scheiden niedermolekulare Substanzen (Apfelsäure, Citronensäure, Malonsäure, Fumarsäure ...), Aminosäuren, Phenole, und höhermolekulare Verbindungen wie Polysaccharide aus.
- **Bindung** von Metallen an organische Komplexbildner durch funktionelle Gruppen (z.B. Carboxyl (-COOH), Carbonyl(=CO), Aromat-OH ...)

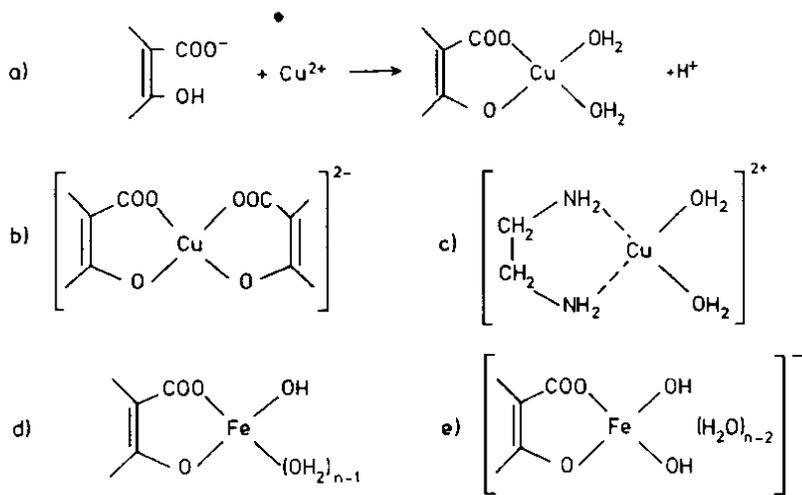


Abb. 4.4–2 Chelatkomplexe von Kupfer bzw. Eisen mit Carboxyl- und phenolischen OH-Gruppen von Fulvosäure sowie Beispiel für ein Kupfer-Diamin-Chelat (c).

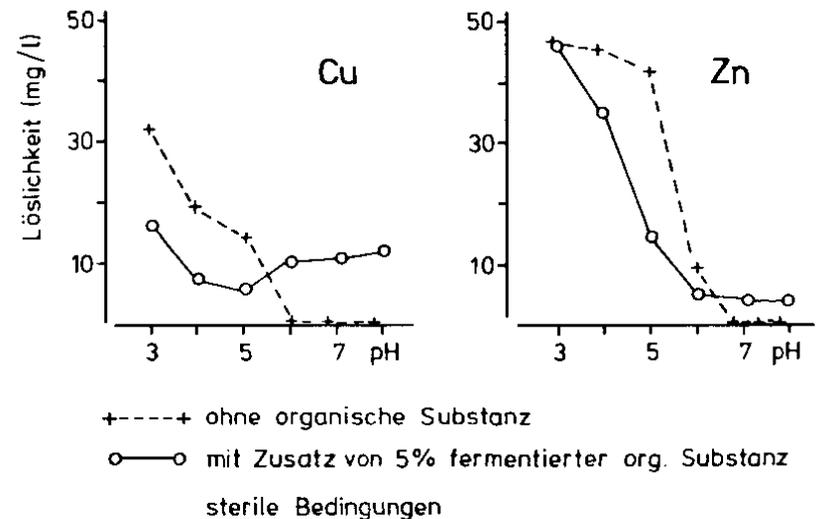


Abb. 4.4–3 Einfluß von pH-Wert und organischen Komplexbildnern auf die Löslichkeit von Kupfer und Zink in einem belasteten Sandboden (Cu_i : 115 mg kg^{-1} , Zn_i : 123 mg kg^{-1}).¹⁰

Metallorganische Komplexe

- **Chelate** sind **anionische** Komplexe mit hoher Stabilität (Bindung an mehrere funktionelle Gruppen der Komplexbildner).
- Der **komplexierte Anteil** steigt in der Bodenlösung mit höheren DOC-Gehalten an, bei pH-Werten >7 liegen viele Schwermetalle zu hohen Anteilen komplexiert in der Bodenlösung vor.
- Stabilität der Komplexe nimmt in folgender Reihenfolge ab:
 $\text{Hg}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$

Mobilisierung von Mikronährelementen durch das Nährstoff-Aufschlussvermögen der Pflanzen

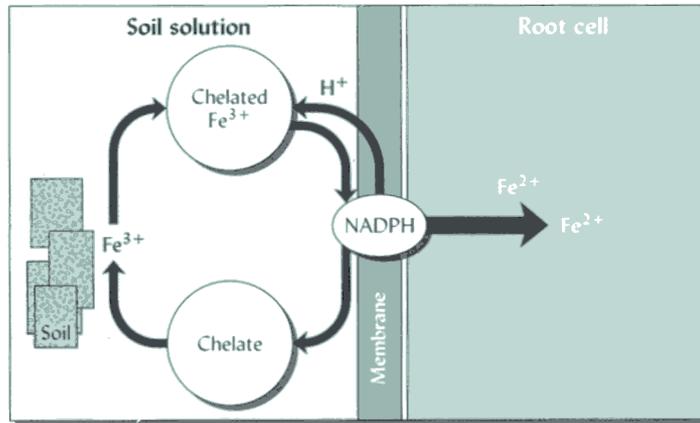
- **Abgabe von organischen Säuren** (insb. Citronensäure) mobilisiert z.B. Mn und an Fe- und Al-Oxide gebundenes Phosphat durch Komplexierung.
- **Aktive Protonenabgabe** bei Mangel an kationischen Mikronährelementen, z.B. bei Fe-Mangel
- **Änderungen des Redoxbedingungen** durch Abgabe von reduzierenden Substanzen sowie durch enzymatische und O_2 -Partialdruck Veränderung an der Wurzeloberfläche.



Durch Säureangriff und Reduktion können Oxide und Mikronährstoffe aufgelöst und in verfügbare Komplexe umgewandelt werden.

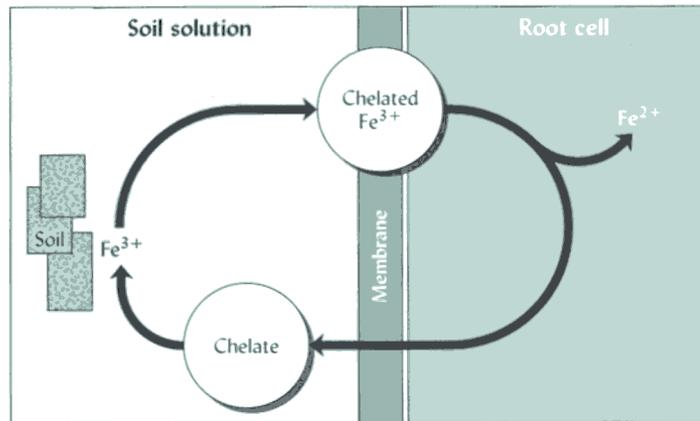
- Gleichzeitig werden durch die Abgabe von organischen Säuren potentiell toxische **Schwermetalle** (Hg, Pb, Cd u.a.) und Al in der Bodenlösung saurer Böden komplexiert, die wesentlich weniger toxisch sind als freie Schwermetallkationen.

Aufnahme von komplexierten Elementen an der Wurzeloberfläche



(a)

Metallkomplex wird an der Wurzeloberfläche aufgelöst, das Metall reduziert und dann aufgenommen (viele zweikeimblättrige Pflanzen).



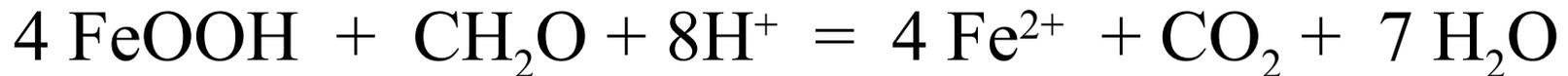
Metallkomplex wird von der Wurzel aufgenommen und innerhalb der Wurzel gelöst und das Metall reduziert (z.B. Gräser).

Eisen

Bedeutung: Für Pflanze unentbehrliches Element, vor allem bei der Proteinbildung in den Chloroplasten.

Bindungsformen in Böden:

- Eisen(III)-oxide (z.B. Goethit (α -FeOOH), Hämatit (α -Fe₂O₃)),
- silikatisch gebunden
- gelöste organische Fe-Komplexe (vorherrschend bei >pH 3.5),
- gelöstes Fe(II)-Ionen (unter anaeroben Bedingungen)



Eisen(III)-oxide sind sehr stabil, saure/anaerobe Bodenbedingungen reduzieren Eisen, das als Fe²⁺ von Pflanzen aufgenommen wird.

Eisen



Pflanzen decken ihren Bedarf vor allem aus organischen Fe-Komplexen, z.B. nach Ausscheidung von Wurzelexudaten, wobei Fe^{3+} zu Fe^{2+} reduziert wird.

Fe-Mangel: - trotz häufig hoher Gehalte ist Fe-Mangel z.B. auf karbonathaltigen Böden (Fe-Immobilisation in der Pflanze) oder Fe-armen Substraten (Hochmoore) verbreitet,
- tritt in den jüngsten Blätter auf, werden hellgrün bei starkem Mangel gelb.

Fe-Toxizität: möglich unter anaeroben Bedingungen in Reisböden

Mangan

Bedeutung: Für alle Lebewesen essentielles Element. Vermag ähnlich wie Mg zahlreiche Enzyme zu aktivieren.

Bindungsformen in Böden:

- Mangan(II, IV)-oxide, Silikate, MnCO_3 ,
- gelöste organische Mn-Komplexe (vorherrschend in neutralen und alkalischen Böden),
- austauschbares oder gelöstes Mn(II)-Ion (vorherrschend in sauren Böden)



Bodenreaktion und Redoxbedingungen beeinflussen die Mn-Verfügbarkeit der Pflanzen, da Mangan als Mn^{2+} aufgenommen wird.

Mangan



Mangan unter sauren und anoxischen Bedingungen sehr mobil (Mn^{2+}) und pflanzenverfügbar so lange bis Verarmung durch Auswaschung eintritt.

Mn-Mangel: im gemäßigten humiden Klimabereich auf Mn-armen Sandböden, entwässerten Niedermooren und Marschen bei $\text{pH} > 6$. Chlorosen können zwischen den Adern der jüngsten Blätter auftreten.

Mn-Toxizität: Auf sauren Standorten nehmen Pflanzen besonders viel Mangan auf. Fichten sehr resistent (es wurden in Fichtennadeln $> 5000 \text{ mg kg}^{-1}$ auf stark versauerten Lössböden gemessen)

Stabilitätsbereiche von Fe und Mn in Abhängigkeit vom Redoxpotential und pH-Wert

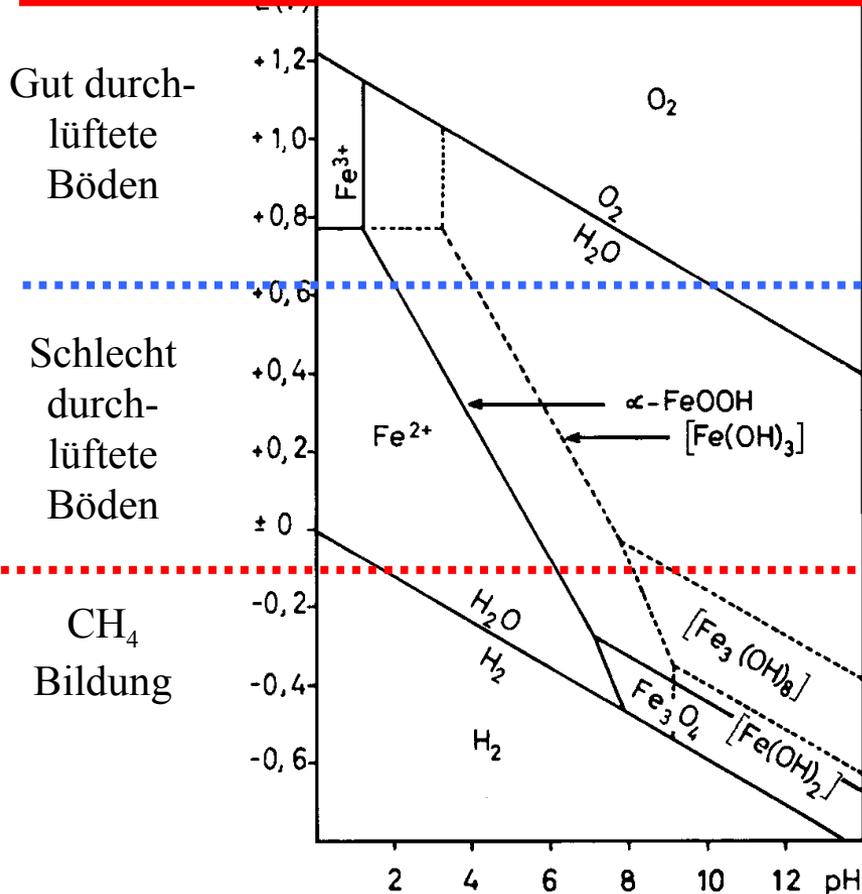


Abb. 4.3-1 Stabilitätsfelder von Fe^{3+} , Fe^{2+} , $\alpha\text{-FeOOH}$ und Fe_3O_4 (mit gestrichelten Linien von $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$ und $\text{Fe}(\text{OH})_2$) in Abhängigkeit von Redoxpotential, pH-Wert und Ionenaktivitäten von $10^{-5} \text{ Mol l}^{-1}$ unter Standardbedingungen (10^5 Pa , 25°C).

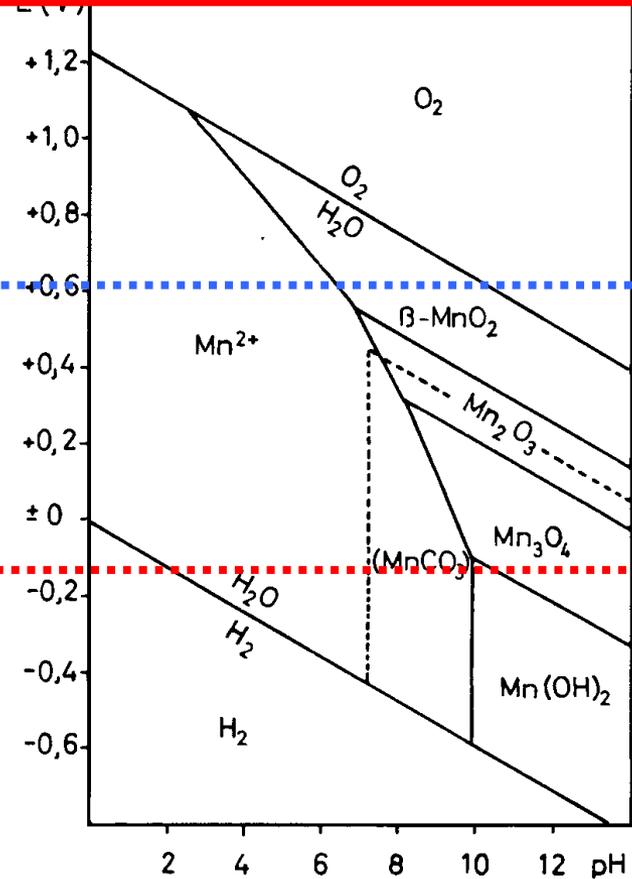


Abb. 4.3-2 Stabilitätsfelder von Mn^{2+} , $\beta\text{-MnO}_2$, Mn_2O_3 , Mn_3O_4 und $\text{Mn}(\text{OH})_2$ in Abhängigkeit von Redoxpotential, pH-Wert und Ionenaktivitäten von $10^{-5} \text{ Mol l}^{-1}$ unter Standardbedingungen (10^5 Pa , 25°C). - - - = Stabilitätsfeld für MnCO_3 bei einem CO_2 -Gehalt der Bodenluft von 1 % ($P_{\text{CO}_2} = 10^3 \text{ Pa}$).

Kupfer

Bedeutung: Essentielles Element das in den Chloroplasten dem Photosystem als *e⁻Donator* dient. Bei hohen Gehalten toxisch.

Bindungsformen in Böden:

- 25% bis 75% in organischer Bindung
- 15% bis 70% an Mn- und Fe-oxide gebunden
- 1% bis 10% in silikatischer Bindung
- austauschbares Kupfer, <1% bei pH>5, bis zu 20% in sauren Waldböden
- Bei pH >6 liegt es in der Bodenlösung als Karbonatkomplex (CuCO_3) oder metallorganischer Komplex vor (Cu_{org}). Bei pH <5 steigt der Anteil von Cu_{org} bis auf 95% an.



Pflanzenaufnahme als Cu^{2+} und wahrscheinlich als organische Komplexe

Cu-Mangel: tritt besonders auf humusreichen sandigen Podsolen auf, selten auf Schluff-, Lehm- und Tonböden

Cu-Toxizität: tritt vor allem in anthropogen belasteten Gebieten auf

Zink

Bedeutung: Für Pflanze, Tier, und Mensch ein unentbehrliches Spurenelement und vermag ähnlich wie Mg und Mn *Enzyme in den Chloroplasten zu aktivieren*. Bei sehr hohen Gehalten kann es toxisch auf Pflanzen und Mikroorganismen wirken.

Bindungsformen in Böden:

- 40% bis 60% in organischer Bindung bei schwach saurer Bodenreaktion
- 40% bis 60% an Mn- und Fe-oxiden gebunden, nimmt $\text{pH} > 7$ zu
- 1% bis 10% in silikatischer Bindung
- austauschbares Zink steigt mit sinkendem pH ($\text{pH } 5$: 10-30%, $\text{pH } 3$: $> 30\%$)
- gelöste metallorganische Komplexe, vor allem in humosen Oberböden
- Freies Zn^{2+} in humusarmen Unterböden (wenig Komplexbildner)



Pflanzenaufnahme als Zn^{2+} und wahrscheinlich als gelöste organische Komplexe

Zn-Mangel: sehr selten, meist auf carbonathaltigen Böden

Zn-Toxizität: tritt vor allem in anthropogen belasteten Gebieten auf

Bor

Bedeutung: Lebensnotwendiges Spurenelement für Pflanzen. Dient der *Stabilität der Zellwände* durch esterartige Bildungen mit Zellwandbestandteilen. In höheren Gehalten wirkt es in Böden und Gewässern phytotoxisch.

Bindungsformen in Böden:

- Bindung an organische Substanzen und Tonminerale
- Adsorption an Fe- und Al-Oxide bei $\text{pH} > 7$ als $\text{B}(\text{OH})_4^-$
- In der Bodenlösung $< \text{pH} 7$ ausschliesslich als $\text{B}(\text{OH})_3$



Pflanzenaufnahme als $\text{B}(\text{OH})_3$

B-Mangel: möglich auf sauren Böden (wg geringer Adsorbierbarkeit von $\text{B}(\text{OH})_3$) und auf alkalischen Böden (starke Adsorption von $\text{B}(\text{OH})_4^-$)

B-Toxizität: wird in humiden Bereichen nur selten beobachtet

Molybdän

Bedeutung: Lebensnotwendiges Spurenelement für Pflanzen, Tier und Menschen (z.B. ist es Bestandteil von *Enzymen des N-Stoffwechsels*, z.B. bei der Nitrogenase (*N₂-Fixierung*) oder der *Nitratreduktase* bei Nitraternährung)

Bindungsformen in Böden:

- Gebunden an Fe- und Al-Oxiden und der organischen Substanz
- Unter stark reduzierenden Bedingungen wird es als MoS₂ ausgefällt
- In der Bodenlösung >pH5 dominieren MoO₄²⁻-Ionen,
- In der Bodenlösung <pH5 wird es protonisiert zu HMoO₄⁻ oder H₂MoO₄



Pflanzenaufnahme als MoO₄²⁻ oder bei pH <5
als HMoO₄⁻

Mo-Mangel:- möglich auf sauren Sandböden (z.B. Podsolen) (wg starker Adsorption an Fe-Oxiden),
- Kalkung erhöht Mo-Verfügbarkeit,
- Mangel äußert sich ähnlich wie beim N-Mangel (Chlorosen an älteren Blättern)

Mo-Toxizität: auch bei hohen Konzentrationen nicht festzustellen

A lush green forest scene with sunlight filtering through the trees. The foreground is dominated by a dense carpet of green plants and fallen brown leaves. A mossy tree stump is visible on the left side. The background shows a dense stand of tall, thin trees.

Vielen

Dank !