

(Aus der Hauptabteilung Agrarforschung und Biotechnologie des Österreichischen Forschungszentrums Seibersdorf Ges.m.b.H., Leiter: Univ.-Doz. Dr. Othmar Horak, und der Bundesanstalt für Bodenkultur Wien, Leiter: Univ.-Doz. Dr. Otto H. Danneberg)

Schwermetalle in den Huminstoffen eines Müll- und Müllklärschlammkompostes

Von M. H. GERZABEK, S. A. MOHAMAD, O. H. DANNEBERG und
K. SCHAFFER

(Mit 2 Abbildungen)

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Extraktion von Huminstoffen und Schwermetallen aus einem Müllkompost und einem Müllklärschlammkompost. Als Methoden wurden die Extraktion mittels eines komplexierenden Ionenaustauscherharzes (Chelex 100) und zweier niedermolekularer löslicher Komplexbildner (0,1 m $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und 0,1 m ÄDTA; beide mit $\text{pH} = 10,36$) gewählt. Als stärkstes Extraktionsmittel stellte sich ÄDTA, gefolgt von Na-Pyrophosphat, heraus. Ersteres extrahierte zwischen 9 und 61 % der Gesamtgehalte. Die mittleren Schwermetallausbeuten verhielten sich wie 1:11:17 (Chelex:Na-Pyrophosphat:ÄDTA).

Um die Frage zu klären, ob die extrahierten Schwermetalle tatsächlich an den Huminstoffen gebunden sind, wurde eine chromatographische Auftrennung des Chelex- und ÄDTA-Extraktes des Müllklärschlammkompostes gemäß der Molekülgröße über porenkontrolliertem Glas durchgeführt. Im Salzvolumen der Säule fanden wir keine Schwermetalle; das bedeutet, daß sämtliche extrahierte Schwermetalle an höhermolekulare Substanzen gebunden vorliegen. Die höchsten Schwermetallkonzentrationen im ÄDTA-Extrakt wurden im Bereich der Fulvosäuren festgestellt, im Chelex-Extrakt konzentrierten sich die Schwermetalle eher im Bereich der höhermolekularen Huminstoffe.

Schlüsselworte: Extraktion, Huminstoffe, Kompost, Schwermetalle.

Heavy metals in humic substances from a town refuse and a refuse-sewage sludge compost.

Summary

The present paper deals with the extraction of humic substances and heavy metals from a town refuse compost and a refuse-sewage sludge compost. The chosen methods were extraction with a complexing ion exchange resin (Chelex 100) and with 0.1 molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ and 0.1 molar EDTA (both adjusted to

pH = 10.36). The most effective method was the extraction with EDTA, followed by Na-pyrophosphate. The EDTA extraction yielded between 9 and 61 % of the total contents of the heavy metals. The ratio of the mean extraction yields was 1:11:17 for Chelex, Na-pyrophosphate and EDTA, respectively.

The second step was an exclusion chromatography of the Chelex- and EDTA-extract (refuse-sewage sludge compost) on controlled pore glass. The salt volume of the column showed no detectable heavy metal concentrations. Thus the extracted heavy metals were entirely bound to high molecular weight organic compounds. The EDTA-extract expressed a heavy metal concentration maximum in the range of the fulvic acids whereas the Chelex extract showed high heavy metal concentrations preferably in the grey humic acid fractions.

Key-words: compost, extraction, heavy metals, humic substances.

1. Einleitung

Huminstoffe als besonders reaktive Substanzgruppe spielen eine wichtige Rolle für die Pflanzenverfügbarkeit von Schwermetallen und für deren Mobilität in der Biosphäre (HARGITAI 1989, HILDEBRAND und BLUM 1974, VAUGHAN und MALCOLM 1985). Insbesondere für Nickel, Vanadium und Zink konnten Toxizitätsverminderungen durch Huminstoffe im Nährlösungsversuch nachgewiesen werden (GERZABEK und ULLAH 1988, 1990, ULLAH und GERZABEK 1991).

Die Frage der Löslichkeit und Pflanzenverfügbarkeit von Schwermetallen drängt sich auch im Zuge der Überlegungen zur Rückführung organischer Abfälle in den biologischen Kreislauf bei zum Teil höher mit Schadstoffen belasteten Müll- und Müllklärschlammkomposten auf. Neuere Forschungsergebnisse zeigen, daß dabei die huminstoffgebundene Fraktion (ÄDTA) eine große Rolle spielt (RANINGER 1989).

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Extraktion von Huminstoffen aus Müll- und Müllklärschlammkomposten und der Bestimmung der darin gebundenen Schwermetalle. Insbesondere wird die Bindung von Schwermetallen an bestimmte Huminstofffraktionen untersucht.

2. Material und Methoden

Folgende Komposte wurden für die Untersuchungen verwendet:

- reifer Müllkompost des Werkes BioMüll, verkaufsfertig, 10 mm, nach fünfmonatiger Lagerung (K3);
- reifer Müllklärschlammkompost des Werkes Traiskirchen, nach sechsmonatiger Lagerung (K4).

Die Analytik umfaßte die Bestimmung der Elemente Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni und Zn im Aufschluß mit Veraschungssäure und in drei Huminstoffextrakten:

- Aufschluß mit Veraschungssäure: 2 g Kompost wurden mit 20 ml Säuremischung (HNO_3 conc. + HClO_4 conc. = 5+1) aufgeschlossen.
- Huminstoffextraktion mit einem komplexbildenden Ionenaustauschharz (CHELEX 100, Fa. Bio Rad, USA): 10 g Kompost wurden mit 25 g Harz und 50 ml aqua dest. 24 Stunden extrahiert, der Überstand abzentrifugiert und abdekantiert. Der Vorgang wurde viermal wiederholt und die Extrakte vereinigt (DANNEBERG 1973).
- Huminstoffextraktion mit 0,1 m $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ oder mit 0,1 m ÄDTA (beide pH = 10,36): 10 g lufttrockener Kompost wurden mit 50 ml der jeweiligen Extraktionslösung 24 Stunden geschüttelt. Die überstehenden Extrakte wurden zentrifugiert und dekantiert. Den jeweiligen Rückstand unterzogen wir weiteren drei gleichartigen Extraktionsschritten. Die vier Extrakte wurden vereinigt.

Die Messung sämtlicher Elemente erfolgte direkt aus den Extraktionslösungen mit Hilfe eines Atomabsorptionsspektralphotometers. Je nach Konzentration des untersuchten Elementes wählten wir die Flammenmessung oder die Graphitrohrtechnik.

Zusätzlich wurden die Huminstoffe der Kompostprobe K4 nach Extraktion mit Chelex und ÄDTA einer säulenchromatographischen Auftrennung über porenkontrolliertem Glas unterworfen. Nach on-line Messung der Extinktion der eluierten Huminstoffe mittels Durchflußspektralphotometer (400 nm) sammelten wir 3 ml-Fractionen. Zur Chromatographie verwendeten wir eine Glassäule mit 18 mm Durchmesser und 1000 mm Länge. Diese wurde unter Verwendung eines Rüttelgerätes mit porenkontrolliertem Glas (CPG, Fa. Elektro-Nucleonics, USA) einer Körnung von 120–200 mesh gefüllt. Der Porendurchmesser des CPG betrug 17 nm. Die Elutionslösung enthielt im Liter 0,02 Mol $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ und 0,05 Mol NaCl. Die Gehalte an Cd, Cu, Ni und Zn wurden mit Hilfe eines Plasmaemissionspektrometers (DCP) bestimmt.

Eine ausführliche huminstoffchemische Charakterisierung der untersuchten Komposte ist bei MOHAMAD (1984) zu finden.

3. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 1 gibt die Ergebnisse der Extraktionsversuche wieder. Die Schwermetallgehalte liegen in einem mittleren Bereich, der für Müll- und Müllklärschlammkomposte typisch ist (ENKELMANN und VÖLKELE 1982, GRÜN WALDT 1977). Lediglich die Werte für Chrom (K3 und K4) und Kupfer (K3) liegen etwas über dem österreichischen Mittelwert (AMLINGER et al. 1990).

Tabelle 1

*Ergebnisse des Veraschungssäureaufschlusses und der Huminstoffextraktionen der untersuchten Komposte;
Elementgehalte in mg/kg (Prozent des Gesamtgehaltes)*

Element	Gesamtgehalt	Chelex	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	ÄDTA
Müllkompost K3				
Cd	5	0,1 (2,0)	2,2 (44)	3,3 (66)
Cr	128	6,0 (4,7)	17,2 (13)	12,6 (10)
Cu	540	21 (3,9)	196 (36)	254 (47)
Fe	22 950	475 (2,1)	1600 (7)	2675 (12)
Mn	687	1,8 (0,3)	95 (14)	364 (53)
Ni	52	2,1 (4,0)	13,2 (25)	18,8 (36)
Zn	1 225	14,0 (1,1)	710 (58)	730 (60)
Müllklärschlammkompost K4				
Cd	5	0,1 (2,0)	1,3 (26)	2,6 (52)
Cr	138	2,2 (1,6)	17,5 (13)	14,9 (11)
Cu	324	15 (4,6)	123 (38)	162 (50)
Fe	26 000	60 (0,2)	1470 (6)	2275 (9)
Mn	677	0,3 (0,04)	72 (11)	343 (51)
Ni	38	2,7 (7,1)	11,5 (30)	14,8 (39)
Zn	1 258	3,8 (0,3)	520 (41)	770 (61)

Als deutlich stärkstes Extraktionsmittel stellte sich 0,1 m ÄDTA heraus. Verglichen mit den Gesamtgehalten wurden von den untersuchten Elementen zwischen 9 und 66 % extrahiert, wobei große elementspezifische Unterschiede auftraten. So konnten von den Elementen Eisen und Chrom lediglich 9 bis 12 % extrahiert werden, während Cadmium, Kupfer, Mangan und Zink im Mittel eine mehr als 50 %ige Ausbeute zeigten. Die extrahierbaren Nickelmengen liegen mit durchschnittlich 38 % dazwischen. Im Vergleich dazu wurden für eine unbelastete Feuchtschwarzerde mit der gleichen Methode für Nickel und Zink Werte von lediglich 2 und 2,4 % ermittelt (GERZABEK und SCHAFFER 1989). Dies unterstreicht einmal mehr die herausragende Bedeutung der Huminstoffe für die Schwermetallbindung in Komposten. Die geringe Extrahierbarkeit von Chrom und Eisen ist wahrscheinlich auf das Überwiegen oxidischer Bindungsformen zurückzuführen (SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL 1989).

Mit der Ausnahme von Chrom zeigte die 0,1 m $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ - Extraktion tendenziell etwas niedrigere Ausbeuten als die 0,1 m ÄDTA-Extraktion. Besonders deutlich war dieser Effekt bei Mangan zu bemerken. Dies ist wahrscheinlich mit der oxidierenden Wirkung des Na-Pyrophosphates und der damit verbundenen Festlegung des Mangans als Oxid zu erklären.

Weitaus die geringsten Elementausbeuten zeigte die Chelex-Extraktion. Im Mittel wurden lediglich 9 % der Na-Pyrophosphat-Extraktion und 6 % der ÄDTA-Extraktion erreicht. Diese Unterschiede zeigen sich auch in der Menge der extrahierten Huminstoffe. Die ÄDTA-Extraktion erbrachte ca. die zehnfache Menge verglichen mit der Chelex-Extraktion, Na-Pyrophosphat lag an zweiter Stelle (MOHAMAD 1986). Chelatisierende Harze beschränken ihren Kationenaustausch theoretisch auf die Oberfläche der Huminstoffpartikel und lassen unter Umständen Mehrfach-Metallbrücken zwischen Huminstoffteilchen und Tonmineralen unbeschädigt. Niedermolekulare komplexierende Extraktionsmittel, wie $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und ÄDTA können nach KUTSCH (1985) mehr oder weniger tief in die Huminstoffteilchen eindringen und polyvalente Metallkationen, die entweder Brücken zwischen Subteilchen bilden, oder auch in chelatisierter Form vorliegen, herauslösen. Dies kann als Erklärung für die höheren Huminstoff- und Kationenausbeuten der letztgenannten Extraktionsmittel angesehen werden.

An dieser Stelle erhebt sich die Frage, ob die extrahierten Kationen tatsächlich an die Huminstoffe gebunden sind oder zum Teil oder zur Gänze in den

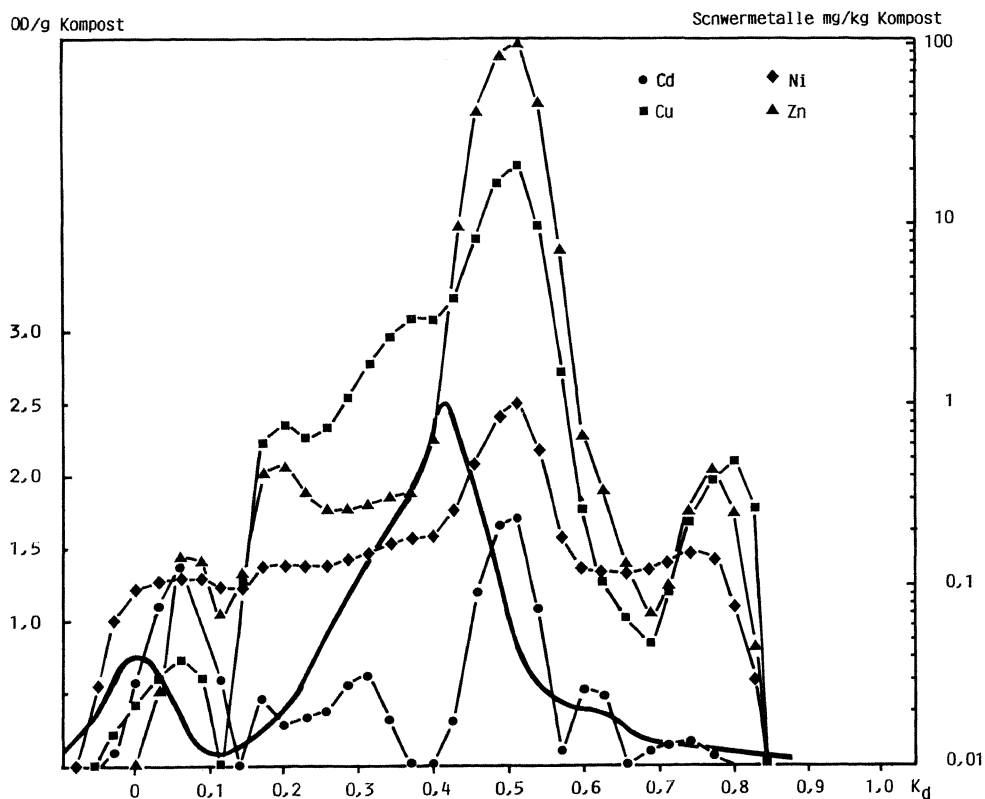


Abb. 1: Chromatogramm der Huminstoffe (durchgezogene Linie, linke Ordinate) und Schwermetalle (rechte Ordinate) des ÄDTA-Extraktes des Müllklärschlammkompostes K4

Extraktionsmitteln verbleiben. Zur Lösung dieses Problems wurde eine Molekülgrößenauftrennung des Chelex- und ÄDTA-Extraktes des Müllklärschlammkompostes K4 durchgeführt. Freie Kationen bzw. solche, die als ÄDTA-Komplex vorliegen, müßten im Salzvolumen der Säule ($K_d=1,0$) erscheinen. Wie die Abbildungen 1 und 2 zeigen, ist das weder für die ÄDTA-, noch für die Chelex-Extraktion der Fall. Das bedeutet, daß sämtliche extrahierte Schwermetalle an höhermolekulare Substanzen gebunden sind.

Betrachtet man die Chromatogramme im einzelnen, so ergeben sich deutliche Unterschiede. Die Huminstoffe im ÄDTA-Extrakt (Abbildung 1, ausgezogene Linie) sind gekennzeichnet durch einen ausgeprägten Peak im Bereich der hochmolekularen Substanzen (Grauhuminsäuren, $K_d=0$). Bei $K_d=0,43$ folgt ein zweites Maximum, das als Summenpeak der Braunhumine- und Fulvosäuren anzusehen ist. Die jeweils größten Schwermetallkonzentrationen wurden bei einem K_d -Wert von ca. 0,52 festgestellt, das heißt im Bereich der niedermolekularen Huminstoffe, der Fulvosäuren. Ein kleines Maximum war bei den Grauhuminsäuren zu verzeichnen ($K_d=0$). Interessant scheint ein dritter Schwermetallpeak zu sein, der in einem Bereich von $K_d=0,75$ bis 0,82 detektiert wurde. In diesem Molekülgrößenbereich sind üblicherweise die ungefärbten organischen Substanzen, die größtenteils ebenfalls komplexierenden Nichthuminstoffe zu erwarten (DANNEBERG und SCHAFFER 1984, GERZABEK und ULLAH 1989).

Die Ergebnisse des Chelexextraktes unterscheiden sich wesentlich von den

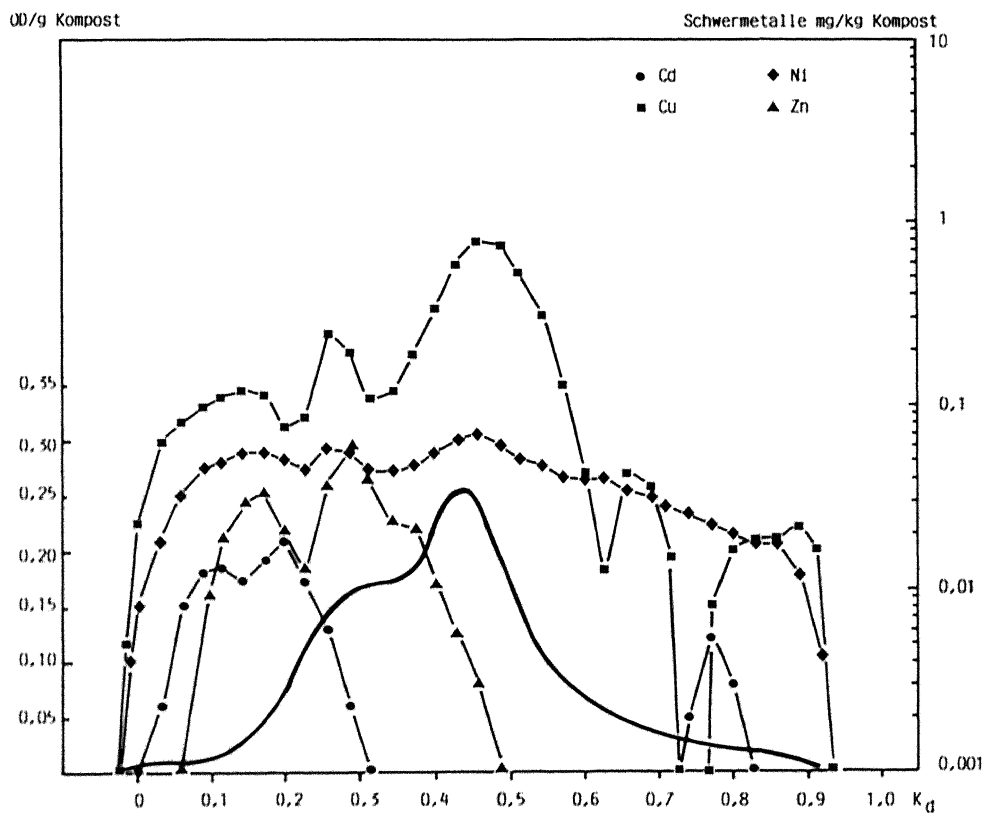


Abb. 2: Chromatogramm der Huminstoffe (durchgezogene Linie, linke Ordinate) und Schwermetalle (rechte Ordinate) des Chelex-Extraktes des Müllklärschlammkompostes K4

zuvor diskutierten (Abbildung 2). Die detektierten Huminstoffmengen liegen um den Faktor 10 niedriger als im ÄDTA-Extrakt, wobei insbesondere im Bereich der Grauhuminsäuren ($K_a = 0$ bis $0,1$) eine wesentliche Verminderung der Extraktionsausbeute zu verzeichnen war. Die Schwermetallkonzentrationen wurden ebenfalls zumindest um eine Größenordnung kleiner ermittelt. Besonders auffällig ist die Veränderung der Schwermetallverteilung. Lediglich Kupfer zeigte im Chelex-Extrakt eine ähnliche Verteilung wie im ÄDTA-Extrakt. Der besonders deutliche Schwermetallpeak im Bereich der Fulvosäuren fehlt bei Cadmium und Zink vollständig. Ganz allgemein ist festzustellen, daß sich die Schwermetalle eher im Bereich der höhermolekularen Huminstoffe konzentrieren.

Der Grund für die beobachteten Unterschiede dürfte, wie im Falle der Huminstoffausbeute, darin liegen, daß ÄDTA auch andere Bodenfraktionen, die Chelex nicht zugänglich sind, angreifen kann. Es wäre in diesem Zusammenhang allerdings noch zu klären, ob der relativ hohe pH-Wert der verwendeten ÄDTA-Lösung die Extraktion eines weitgehend ungestörten Huminstoffsystems ermöglicht, oder bereits zur Artefaktbildung führt.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen einmal mehr, daß die Beurteilung der Schwermetallgehalte von Müll- und Müllklärschlammkomposten in Hinblick auf eine landwirtschaftliche Verwertung ausschließlich auf der Basis von Gesamtgehalten als nicht ausreichend anzusehen ist. Insbesondere die großen Unterschiede in der Bindung der Schwermetalle an die Huminstoffe, die sowohl die Löslichkeit als auch die Pflanzenverfügbarkeit dieser Schadelemente beeinflussen (RANINGER 1989), weisen darauf hin, daß die Einbeziehung eines Huminstoffextraktes in die Beurteilung von Müll- und Müllklärschlammkomposten anzustreben wäre. Die ungleiche Verteilung der Schwermetalle auf verschiedene Molekülgrößenfraktionen der Huminstoffe lassen darüber hinaus eine einfache huminstoffchemische Charakterisierung der Komposte (GERZABEK 1991) aufgrund der Bedeutung der verschiedenen Fraktionen für die Schwermetallverfügbarkeit und -toxizität (GERZABEK und ULLAH 1988, 1990, ULLAH und GERZABEK 1991) wünschenswert erscheinen.

Literatur

- AMLINGER, F., W. SAPELZA und I. WIESHOFER, 1990: Schwermetalle in Grünkomposten — Gehalte, Grenzwerte, Frachten und Wechselwirkungen mit Boden und Pflanze. Institut für Pflanzenphysiologie der Universität Wien und Ludwig Boltzmann Institut für Biologischen Landbau, Wien.
- DANNEBERG, O. H., 1973: Über die Extraktion von Huminstoffen aus Schwarzerde. Die Bodenkultur 24, 111—119.
- DANNEBERG, O. H. und K. SCHAFFER, 1984: Kompostuntersuchungen mit chromatographischer Unterscheidung von Humin- und Nichthuminstoffen. Landwirtschaftl. Forschung, Kongreßband 1984, 487—496.
- ENKELMANN, R. und R. VÖLKELE, 1982: Einsatz von Müllklärschlammkompost und Müllkompost im Weinbau. Landwirtschaftl. Forschung 35, 77—89.
- GERZABEK, M. H., 1991: Kriterien des Reifegrades von Komposten — Methoden zur Charakterisierung der organischen Substanz. OEFZS — Bericht — 4584.
- GERZABEK, M. H. und K. SCHAFFER, 1989: Nickel- und Zinkaufnahme durch *Lolium perenne* L. im Gefäßversuch. Die Bodenkultur 40, 195—205.
- GERZABEK, M. H. und S. M. ULLAH, 1988: Einfluß von Fulvo- und Huminsäuren auf die Zn-Aufnahme durch Mais (*Zea mays* L.) im Nährlösungsversuch. Mitteilg. Dtsch. Bodenkundl. Gesell. 56, 141—146.
- GERZABEK, M. H. und S. M. ULLAH, 1989: Humic substances in soils from Bangladesh, Namibia and Canada. Intern. Agrophysics 5, 197—203.
- GERZABEK, M. H. und S. M. ULLAH, 1990: Influence of Fulvic and Humic Acids on Cd- and Ni-toxicity to *Zea mays* (L.). Die Bodenkultur 41, 115—124.
- GRÜNVALDT, H. S., 1977: Untersuchung von Nährstoff- und Schwermetallgehalten in Siedlungsabfällen. Landwirtschaftl. Forschung 30, 137—146.

- HARGITAI, L., 1989: The role of humus status of soils in binding toxic elements and compounds. *The Sci. Total Environ.* 81/82, 643—651.
- HILDEBRAND, E. E. and W. E. BLUM, 1974: Lead fixation by humic acids. *Die Naturwissenschaften* 3, 128—129.
- KUTSCH, H., 1985: Zur Verwendung von chelatisierenden Harzen bei der Extraktion von Huminstoffen aus Mineralböden. *Landwirtsch. Forschung* 38, 245—254.
- MOHAMAD, S., 1984: Huminstoffe aus Müll- und Müllklärschlammkomposten. Diplomarbeit, Universität für Bodenkultur, Wien.
- MOHAMAD, S. A., 1986: Metallbindung an Huminstoffe aus Müll- und Müllklärschlammkomposten. Dissertation an der Universität für Bodenkultur, Wien.
- RANINGER, B., 1989: Die Verfügbarkeit von Schwermetallen im Müll-Klärschlammkompost und deren Aufnahme in die Nutzpflanze. Abschlußbericht an das BM für Wissenschaft und Forschung, Salzburger Abfallbeseitigung Ges.m.b.H. & Co. KG.
- SCHEFFER, F. und P. SCHACHTSCHABEL, 1989: Lehrbuch der Bodenkunde. 12. Auflage. Enke-Verlag, Stuttgart.
- ULLAH, S. M. and M. H. GERZABEK, 1991: Influence of Fulvic and Humic Acids on Cu- and V-Toxicity to *Zea mays* (L.). *Die Bodenkultur* 42, 123—134.
- VAUGHAN, D. and R. E. MALCOLM, 1985: Soil Organic Matter and Biological Activity. Martinus Nijhoff/Dr. W. Junk Publishers, Dordrecht – Boston – Lancaster.

(Manuskript eingelangt am 10. Oktober 1991, angenommen am 4. November 1991)

Anschrift der Verfasser:

Dipl.-Ing. Dr. Martin H. GERZABEK, Dipl.-Ing. Dr. Safah A. MOHAMAD und Ing. Kriemhilde SCHAFFER, Hauptabteilung Agrarforschung und Biotechnologie des Österreichischen Forschungszentrums Seibersdorf Ges.m.b.H., A-2444 Seibersdorf, Univ.-Doz. Dipl.-Ing. Dr. Otto H. DANNEBERG, Bundesanstalt für Bodenkultur, Denigasse 31–33, A-1200 Wien