

2. Wahl der Methodik

2.2 Einfluss der Matrix

Dana Zimmer, Rhena Schumann

Wichtige Eigenschaften von Proben, die auch auf die Wahl des Aufschlussverfahrens bzw. die Matrix der Messlösung Einfluss haben, sind die Konzentrationen von Wasser, organischer Substanz, Carbonat, Aluminium und Eisen, weil sie die Zugänglichkeit des Phosphats maßgeblich beeinflussen können. Das wiederum bestimmt die Schritte des Aufschlusses und die Wahl des Phosphornachweises.

Auch für wässrige Proben ist die Matrix wichtig. So stören z. B. Arsenat, Silikat und Nitrat den Molybdänblauachweis (Grasshoff et al. 1999, Kapitel 5.2.3). Nitrat verursacht aber erst Probleme im millimolaren Bereich, also in Extrakten mit Salpetersäure oder Königswasser. Darüber hinaus gibt es auch einen Salzmatrixeffekt, i. e. durch den Salzgehalt kommt es zu einer Farbvertiefung des Molybdänblaus. Der pH-Wert spielt auch eine Rolle, wiederum vor allem in sauren Extrakten. Eine starke Eigenfärbung, z. B. durch (Pflanzen)Pigmente, stört ebenfalls wieder den photometrischen Nachweis.

2.2.1 Mineralische Matrices: Böden, Sedimente, Mudden

Böden, Sedimente bzw. Mudden werden vor allem nach ihrem organischen Gehalt eingeteilt (Tab. 2.2-1). Die meisten Mineralböden in Mitteleuropa/Deutschland haben nur organische Gehalte von < 2 %. Ausnahmen bilden die in Mitteleuropa seltenen Schwarzerden mit Humusanteilen von ca. 6 % in Deutschland (Wikipedia: Schwarzerde). Als Mineralböden sind aber alle Böden mit einer Konzentration von < 15 % organischer Bodensubstanz (OBS) definiert. Liegt die OBS-Konzentration zwischen 15 und 30 %, handelt es sich um ein Anmoor und bei Konzentration > 30 % um einen Torf (Blume et al. 2010).

Mineralböden können normalerweise mit Königswasser (oder Fluss- und/oder Perchlorsäure) ohne vorherige Veraschung in der Mikrowelle aufgeschlossen werden. Eine Veraschung der Böden vor dem Aufschluss ist ab etwa 10 % OBS in Betracht zu ziehen. Anmoorböden und Torfe werden nicht wie Mineralböden aufgeschlossen, sondern wie organisches Material

behandelt, also entweder vor dem Königswasseraufschluss verascht oder mit $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ aufgeschlossen.

Vor dem Aufschluss von Mineralböden oder mineralischen Sedimenten (v.a. Kalkmudden) mittels Königswasser ist die Carbonatkonzentration zu überprüfen. Carbonatkonzentrationen bis etwa 2 % können als problemlos angesehen werden. Liegt die Carbonatkonzentration $> 2 \%$, würde bei der Zugabe von konz. HCl im Zuge des Königswasseraufschluss durch die Zersetzung des Carbonats zu CO_2 die Probe hochsprudeln und ein Teil des HCl „verbraucht“. Derartige carbonathaltige Böden oder mineralische Sedimente sind im Vorfeld vom Carbonat zu befreien. Dies kann entweder durch eine HCl-Behandlung oder durch Erhitzen auf $900 \text{ }^\circ\text{C}$ erfolgen. Bei Carbonatgehalten von schätzungsweise $> 30 \%$ kann nicht mehr sinnvoll mit Königswasser aufgeschlossen werden.

Die Einteilung der Mudden nach ihrer Bodenart in Sand-, Schluff- und Tonmudde ergibt sich aus der Korngrößenverteilung analog zu den Mineralböden. Sand ist definiert als Einzelpartikel von $< 2 \text{ mm}$ bis $> 63 \text{ } \mu\text{m}$, Schluff als $< 63 \text{ } \mu\text{m}$ bis $> 2 \text{ } \mu\text{m}$ und Ton als Einzelpartikel $< 2 \text{ } \mu\text{m}$ (Ad-hoc-AG Boden 2005). Die Anteile der einzelnen Korngrößenklasse bestimmen die Bodenart (Ad-hoc-AG Boden 2005, S. 142).

Tabelle 2.2-1 Definitionen verschiedener Böden (Blume et al. 2010) und Sedimente (z. B. Schlungbaum et al. 1979) nach ihrer Konzentration an organischer Substanz

Material	organischer Gehalt (%)
Mineralboden	< 15
Anmoor	15-30
Moor und Torf	> 30
mineralische Sedimente	< 5
organische Sedimente	> 5

Der in der Bodenkunde gebräuchliche Begriff der Mudde, der Sedimente von $> 5 \%$ organischen Gehalts bezeichnet, wird hier viel feiner gegliedert (Tab. 2.2-2 und 2.2-3). Allerdings sind solche Sedimente in Seen nicht sehr häufig und es gibt deshalb wenige Befunde zum Phosphorgehalt. Mehr Daten gibt es aus Teichen und Mooren (vgl. Kapitel 1.6).

Tabelle 2.2-2 Muddegliederung nach KA5 (Ad-hoc-AG Boden 2005) mit Symbolen

Muddeform	Muddeart	Stoffliche Zusammensetzung		
		organischer Anteil (%)	Kalkanteil (CaCO ₃) %	Silikat (%)
organo-mineralische Mudden Fm	Sandmudde (Fms)	5...< 30	keine Angaben	vorwiegend
	Schluffmudde (Fmu)			
	Tonmudde (Fmt)			
	Diatomeenmudde (Fmi)			
	Kalkmudde (Fmk)			
organische Mudden (Fh)	Lebermudde (Algenmudde) (Fhl)	≥ 30		keine Angaben
	Torfmudde (Fhh)			
	Detritusmudde (Fhg)			

Tabelle 2.2-3 Beschreibung der Mudden, entnommen KA 5, S. 164 und Meier-Uhlherr et al. (2015)

Muddeart	Beschreibung
Sandmudde	mit erkennbaren Anteilen an organischer Substanz, geringmächtige Schicht
Schluffmudde	mit erkennbaren Anteilen an organischer Substanz, besonders im Altmoränengebiet und Thüringer Becken
Tonmudde	mit erkennbaren Anteilen an organischer Substanz, plastische, seifige oder schmierige Konsistenz, meist als geringmächtige Schicht
Diatomeenmudde	aus Diatomeenresten, gegenüber Kalkmudde durch HCl-Zugabe und von Tonmudde nur mikroskopisch zu unterscheiden.
Kalkmudde	im frischen Zustand plastisch oder elastisch, zerfällt bei HCl-Zugabe nicht völlig, reichlich ungelöstes Material (>20 Massen-%), aus absinkenden Kalkpartikeln oder kalkhaltigen Bestandteilen abgestorbener Organismen (z. B. Armleuchteralgen, Gehäuseschnecken) gebildet.
Leber- oder Algenmudde	homogen von elastischer (leberartiger), gallertartiger Konsistenz, muschelartig brechend, wird von abgestorbenen, zersetzten Algenresten (Phytoplankton) gebildet und kennzeichnet tiefe, ruhige Bereiche algenreicher, jedoch an höheren Wasserpflanzen armen Seen
Torfmudde	mit deutlich erkennbaren Torfresten, braunschwarz
Detritusmudde	am weitesten verbreitetes Seesediment, häufig mit Samen und erkennbaren Resten von Wasserpflanzen, homogene dichte, plastische bis etwas elastische Masse, aus sehr fein zersetzter organischer Substanz

Die übliche Bezugsgröße für Phosphorgehalte ist die Trockenmasse des Materials (Kapitel 3.2). Für Materialien, die einen ähnlichen Wassergehalt und ähnliche Trockenraumdichten haben, ist diese Einheit auch gut geeignet, verschiedene Proben zu vergleichen. Soll nur die Düngewirkung beurteilt werden, reicht dieser Bezug auch. Ansonsten müssen unbedingt die Beziehungen zwischen Volumen, Frischmasse, Trockenmasse und Asche bekannt sein oder ermittelt werden, damit der den Pflanzen zur Verfügung stehende P in der Fläche berechnet werden kann.

Werden Mudden bzw. Sedimente aufgeschlossen, ist deshalb im Vorfeld eine Bestimmung der Trockenraumdichte des Materials notwendig (Kapitel 3.), weil dieses einen sehr unterschiedlichen Wassergehalt haben kann. Proben mit einem hohen Gehalt an Organik haben häufig auch einen hohen Wassergehalt. Für den Aufschluss von Aschen muss außerdem der Glühverlust bekannt sein. Kalkhaltige Proben sollten durch Erhitzen auf 900 °C von Kalk befreit werden.

Über den Wassergehalt, der die Trockenraumdichte maßgeblich beeinflusst (Abbildung 2.2-1), wird der Phosphorgehalt auf das Volumen bzw. bei Sedimenten auf die für das Ökosystem wirksame Fläche, i. e. Sediment-Wasser-Interface, bezogen. Die Interpretation von P-Gehalten nur im Trockenmassebezug führt zu Fehleinschätzungen der P-Verfügbarkeit oder auch von Zusammenhängen von P und organischem Gehalt (vgl. Kapitel 1.7). Darüber hinaus sind auch Wassergehalt und organischer Gehalt selbst miteinander korreliert, sodass hohe P-Gehalte in schlickigen Sedimenten nicht direkt als "organisch gebunden" interpretiert werden können (Abbildung 2.2-2), insbesondere dann nicht, wenn der Trockenmassebezug gewählt wird.

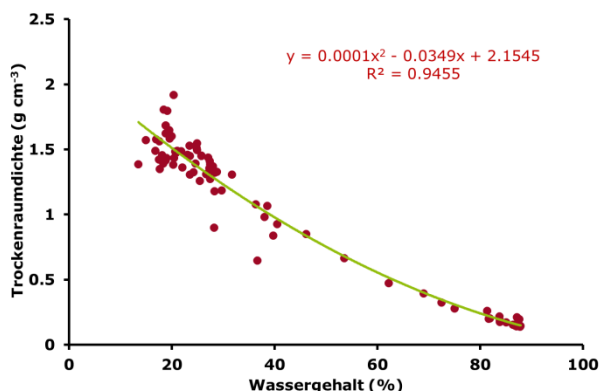


Abbildung 2.2-1 Zusammenhang zwischen Wassergehalt (%) und Trockenraumdichte ($\text{g Trockenmasse cm}^{-3}$) in Sedimentproben aus der Darß-Zingster Boddenkette und entlang der südlichen Ostseeküste bis ca. 4 m Wassertiefe.

$n_{\text{Replikate}} = 4$

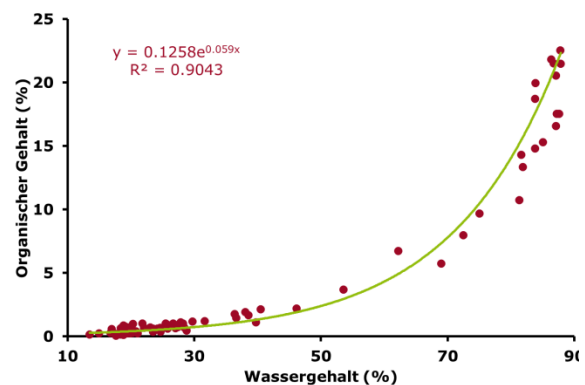


Abbildung 2.2-2 Zusammenhang zwischen Wassergehalt (%) und organischem Gehalt (Glühverlust in %) der 84 Proben aus Abbildung 2.2-1

Es ist auch möglich, Proben mit hohen organischen Gehalten oder sogar Biomasse wie eher mineralische Proben zu verarbeiten. Hier wird jedoch vorsorglich empfohlen, die Proben in veraschtem Zustand aufzuschließen (Tabelle 2.2-4).

Tabelle 2.2-4 Überblick über die Probenvorbereitung in P-armen Matrices

Vorbereitung	
Material	Arbeitsschritte
Böden	lufttrocknen oder bei 40 °C im Trockenschrank < 2 mm sieben evtl. homogenisieren und/oder veraschen wenn nötig, Carbonatzerstörung
Sedimente	bei 60 °C im Trockenschrank evtl. homogenisieren und/oder veraschen wenn nötig, Carbonatzerstörung

Es wird in der Bodenkunde immer nur der Feinboden (< 2 mm) analysiert, alles > 2 mm ist das Bodenskelett und wird nur in Ausnahmefällen und dann separat analysiert!

2.2.2 Organische Matrices (Biomasse) mit geringem Wassergehalt: Algen, Pflanzen, Streuauflagen, Torfe, organikreiche Mudden, Mist, Komposte, Knochenkohle, Knochenchips, andere Biokohlen, Einbettungsharz

Werden Proben mit hohem organischen Gehalt direkt aufgeschlossen, ist eine Bestimmung der Dichte und vor allem des Wassergehalts des Materials unbedingt notwendig (Ausnahme Knochenkohlen). Knochenkohle, Knochenchips und andere Biokohlen (Ausnahme evtl. "Hydrochar") sind, im Gegensatz zu den anderen Materialien, wasserarm und müssen nicht getrocknet werden. Die Knochenkohle kann sowohl gemörsert als auch als Einzelpartikel von 1 bis 4 mm aufgeschlossen werden. Sollen Einzelpartikel aufgeschlossen werden, müssen auf jeden Fall lange Aufschlusszeiten (45 min) an der Mikrowelle gewählt werden, d. h., dass ein hoher Energieeintrag gewährleistet werden muss. Knochenkohle enthält, im Gegensatz zu vielen anderen Biokohlen, sehr hohe P-Konzentrationen, weshalb die Extrakte entsprechend (stark) verdünnt werden müssen.

Organisch gebundene Phosphate gelten als schwer(er) extrahierbar (z. B. Svendsen et al. 1993). Deshalb werden für solche Proben die Extraktionsmethoden üblicherweise besonders scharf formuliert. Das beinhaltet hohe Energieeinträge (Druck und Temperatur), starke Säuren und ggf. hohe

Konzentrationen an Oxidationsmitteln. Werden jedoch Aschen aufgeschlossen, ist die organische Matrix entfernt. Dann kann die Methode der Phosphorquantifizierung (recht) frei gewählt werden.

Tabelle 2.2-5 Überblick über die Probenvorbereitung und Phosphornachweise in P-reichen Matrices (am besten als Aschen gemessen)

Vorbereitung	
Material	Arbeitsschritte
Torfe und Mudden	evtl. nach Trocknung auf < 2 mm sieben evtl. veraschen wenn nötig Carbonatzerstörung
Pflanzen und Streu	nach Trocknung staubfein mahlen (holzige Pflanzen auf jeden Fall mahlen) und/oder veraschen
Kartoffelknollen, Güllen u. ä.	besser einfrieren und Gefriertrocknung evtl. veraschen
Knochen	nach Trocknung fein mahlen
Knochenkohlen u. ä.	außer evtl. Mörsern, keine Vorbehandlung notwendig
Behandlung der Extrakte	
einige Extrakte	Verdünnung

2.2.3 Wasserreiche Matrices: Tierische Gewebe und Gewebsflüssigkeiten, Gülle, Gärreste

Tierische Biomasse wird überwiegend als Trockenmasse oder Asche analysiert. Die meisten dieser Materialien sind sehr phosphorreich, weil die meisten wirtschaftlich interessanten Organismen entweder ein P-reiches Endo- oder P-reiches Exoskelett besitzen (Wirbeltiere mit Knochen, Muscheln mit Schalen). Bei der Auswertung der publizierten Ergebnisse ist es sehr wichtig, ob es um die insgesamt aus dem System entfernte Phosphormenge (und deshalb mit Knochen und Gräten) oder nur die im nutzbaren Produkt enthaltene Phosphormenge geht. Die Auswertung der Literatur muss diesen Aspekt sorgfältig evaluieren.

Bei der Aufarbeitung von fettreichen Geweben kommt es zu einer starken Geruchsentwicklung. Deshalb sollen vor der Veraschung wenigstens die Weichteilmaterialien gefriergetrocknet werden. Eine Fettextraktion kann mit Hexan oder einem ähnlichen Lösemittel durchgeführt werden, um Fett von Knochen zu extrahieren (z. B. Lamoureux et al. 2011, Murden et al. 2017). Hohe organische Gehalte gehen mit einer starken Rußbildung einher, weshalb die Biomasse eigentlich im Freien zunächst verbrannt werden sollte. Allerdings kommt es dabei auch zu gewissen Verlusten an kleinen Aschepartikeln, weswegen sich dieses Abbrennen nicht unbedingt eignet,

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

um den Glühverlust zu bestimmen. Entweder werden sehr große Massen verbrannt und der Verlust wird klein oder sehr kleine Proben werden verascht, sodass die Rußbildung gering bleibt. Alternativ gibt es ein neues Verfahren der Veraschung in einem Mikrowellensystem (Phönix, Fa. CEM).

Im Vordergrund der Analytik tierischen Gewebes steht die hohe Verdünnung der Extrakte vor der Messung. Die meisten Analyseverfahren funktionieren eher im mikromolaren Bereich. Deshalb müssen Folgefehler durch die evtl. mehrmaligen Verdünnungen einkalkuliert werden (Tabelle 2.2-6).

Tabelle 2.2-6 Überblick über die Probenvorbereitung und Phosphor-nachweise in tierischem Gewebe (am besten als Aschen gemessen)

Vorbereitung	
Material	Arbeitsschritte
alle Materialien	trocknen und veraschen
Weichteile	evtl. Gefriertrocknung und Zerkleinerung ohne Veraschung nur messen, wenn es entsprechende Aufschlussprotokolle gibt ohne Veraschung nur, wenn es entsprechende Aufschlussprotokolle gibt
Behandlung der Extrakte	
alle Extrakte	Verdünnung

2.2.4 Wässrige Matrices: Seston, Niederschlag, Aerosole, Schlämme, Abwässer, Gülle, Jauche, Gärreste

Zu solchen Matrices gehören Wasserproben (Seston), Niederschläge mit oder ohne Stäube und Aerosole. Problematisch erscheint hier oft die Aliquotierung für Messreplikate. Entweder werden Aliquote getrennt gelagert (gefroren) und dann komplett aufgeschlossen oder die Suspension wird sorgfältig nach dem Auftauen vor der Messung durchmischt (Tabelle 2.2-7).

Unter Digestate fallen wasser- und organikreiche Materialien, wie z. B. Gülle, Silagen und Klärschlämme. Je nach erwarteter Stoffmenge sollten diese Proben evtl. auch wie unter 2.2.2 oder 2.2.3 beschrieben aufgearbeitet werden.

Tabelle 2.2-7 Überblick über die Probenvorbereitung in P-armen Matrices

Vorbereitung	
Material	Arbeitsschritte
Seston	Wasserprobe bei -20 °C einfrieren je nach Replikatanzahl und Aufschlussmethode 50-100 ml vor Messung schnell auftauen (in warmem Wasser) vor Aliquotierung intensiv schütteln

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

Referenzen

- Ad-hoc-AG Boden, Bodenkundliche Kartieranleitung, 5. Auflage., 438 Seiten, Hannover 2005, Hrsg. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe in Zusammenarbeit mit den Staatlichen Geologischen Diensten der Bundesrepublik Deutschland, ISBN: 9783510959204
bgr.bund.de, [KA 5 Geländeformblatt](#)
- Blume H-P, Brümmer GW, Horn R, Kandeler E, Kögel-Knabner I, Kretschmar R, Stahr K, Wilke B-M, Thiele-Bruhn S, Welp G (2010) Scheffer/Schachtschabel. Lehrbuch der Bodenkunde. Spektrum Akademischer Verlag 16. Aufl., ISBN: 9783827414441
- Meier-Uhlherr R, Schulz C, Luthardt V (2015) [Steckbriefe Moorsubstrate](#). 2. unveränderte Aufl. HNE Eberswalde (Hrsg.), Berlin
- Phönix, CEM <https://cem.de/applikation/veraschung/-/muffelofen>, letzter Zugriff: 16.09.2024
- Schlungbaum G, Nausch G, Stolle S (1979) Sedimentchemische Untersuchungen in Küstengewässern der DDR. VIII. Spezielle Untersuchungen zur Verteilung von Phosphaten und Eisenverbindungen in der Sedimentoberflächenschicht des Barther Boddens. Meer Beitr Sekt Biol Univ Rostock 7: 499-505
- Svendsen LM, A Rebsdorf P Nornberg (1993) Comparison of methods for analysis of organic and inorganic phosphorus in river sediment. Wat Res 27: 77-83, DOI: [10.1016/0043-1354\(93\)90197-P](https://doi.org/10.1016/0043-1354(93)90197-P)
- Wikipedia <https://de.wikipedia.org/wiki/Schwarzerde>

For citation: Zimmer D, Schumann R (*year of download*) Kapitel 2.2 Einfluss der Matrix (Version 1.1) 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