

11
102
1004

Leibniz
Universität
Hannover



Masterarbeit zum Thema

Sequentielle Extraktion von Iod an Bodenproben

Fabian Matthias Köhler

(3100590)

Studiengang:	M. Sc. Analytik an der Leibniz Universität Hannover
Betreuerin:	Dipl.-Geol. Claudia König
Erstprüfer:	Prof. Dr. Clemens Walther
Zweitprüferin:	Prof. Dr. Carla Vogt

Danksagung

Ich möchte mich hiermit bei mehreren Personen bedanken.

Mein erster Dank geht an Professor Clemens Walther. Er hat mir die Möglichkeit gegeben am Institut für Strahlenschutz und Radioökologie mein Forschungspraktikum durchzuführen und damit den Grundstein für diese Masterarbeit gelegt.

Direkt danach möchte ich Professor Carla Vogt danken. Ihr Engagement für den Studiengang und Ihre Begeisterung für die Analytik haben mich inspiriert und motiviert.

Mein weiterer Dank geht an Diplom Geologin Claudia König. Sie hat mich während des Forschungspraktikums und der Masterarbeit betreut und mir mit vielen Gesprächen und Ratschlägen zur Seite gestanden.

Meinen Eltern möchte ich meinen persönlichsten Dank aussprechen. Jederzeit waren sie für mich da und haben mich in meinen Entscheidungen unterstützt.

Ich danke allen Mitarbeitern des Instituts für Radioökologie und Strahlenschutz dafür, dass sie mich als Kollegen und Freund aufgenommen haben, wodurch ich immer einen Ansprechpartner bei Fragen oder Problemen hatte.

Der fleißigen Korrekturleserin Julia Bode danke ich für Ihre Mühen und der Hilfe beim Aufschluss der Bodenproben.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst und keine anderen Hilfsmittel als angegeben verwendet habe. Die vorliegende Arbeit ist frei von Plagiaten. Alle Ausführungen, die wörtlich oder inhaltlich aus anderen Werken entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht.

Diese Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch bei keinem anderen Prüfer als Prüfungsleistung eingereicht und ist auch noch nicht veröffentlicht.

Datum, Ort

Unterschrift

Inhalt

Abbildungsverzeichnis	
Tabellenverzeichnis.....	
Zusammenfassung	1
1. Einleitung	2
2. Theorie, Methoden und Prinzipien	3
2.1 Chemischer Hintergrund.....	3
2.1.1 Eigenschaften des Iods.....	3
2.1.2 Eigenschaften der organischen Substanz im Boden	6
2.1.3 Informationen zu den analysierten Böden	10
2.2 Analysenmethoden	12
2.2.1 Natrium-Iodid-Detektor	12
2.2.2 Messung des natürlichen Iod-Gehalts im Boden mittels ICP-MS.....	13
2.3 Theorie und Aufbau der Extraktion	14
2.3.1 Sorption und Batchversuche.....	14
2.3.2 Sequentielle Extraktion.....	16
3. Experimentelle Arbeit	21
3.1 Messung des natürlichen Iod-Gehalts im Boden mittels ICP-MS.....	21
3.2 Durchführung der Vorversuche	21
3.3 Durchführung der sequentiellen Extraktion	23
4. Ergebnisse	25
4.1 Kalibrationen und Vorversuche	25
4.2 Messung des natürlichen Iod-Gehalts im Boden mittels ICP-MS.....	29
4.3 Sequentielle Extraktion.....	31
4.3.1 Ergebnisse der Extraktionen	31
4.3.2 Vergleich der unterschiedlichen Extraktionsreihenfolgen	42
4.3.3 Statistische Betrachtung der Ergebnisse	44
5. Diskussion der Ergebnisse.....	47
6. Genutzte Literatur und Referenzen	55
7. Anhang	58
7.1 Abbildungen.....	58

7.2 Tabellen.....	67
-------------------	----

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Zerfallsschema des ¹²⁹ I. (Firestone and Shirley 1997).....	4
Abbildung 2: Synthese und Zerfall von ¹²⁵ Iod. (Firestone and Shirley 1997)	5
Abbildung 3: Einteilung der organischen Bodensubstanz nach R. Nieder (Springer). (R. Nieder 2008)	8
Abbildung 4: Funktionsprinzip eines Szintillators. (Walther 2014)	13
Abbildung 5: Erste Kalibration zur Bestimmung der Korrelation von Aktivität und gemessener Countrate.....	25
Abbildung 6: Zweite Kalibration zur Bestimmung der Korrelation von Aktivität und gemessener Countrate.....	26
Abbildung 7: Kalibration zur Bestimmung der Korrelation von zugegebenen Volumen und gemessener Countrate in 1 ml Überstand.....	27
Abbildung 8: Externe Kalibration zur quantitativen Bestimmung des Iod-Gehalts im Boden.....	29
Abbildung 9: Ergebnisse der 1. Extraktion.....	32
Abbildung 10: Ergebnisse der 2. Extraktion.....	34
Abbildung 11: Ergebnisse der Extraktion ausgewählter Referenzböden.....	36
Abbildung 12: Vergleich der Ergebnisse der oberflächennahen Schichten mit dem Unterboden des Referenzbodens 1.....	38
Abbildung 13: Über die Ergebnisse aller Extraktionen gemittelte prozentuale Anteile der Fraktionen.....	41
Abbildung 14: Gegenüberstellung der Ergebnisse der Extraktionen bezüglich ihrer Reihenfolge.....	43
Abbildung 15: Extrahierte Fraktionen mit zweifacher Standardunsicherheit.....	45
Abbildung 16: Verteilung der Fraktionen von ¹²⁷ I (a) und ¹²⁹ I (b) in Lössprofilen aus Sanyimiao, China. (Luo, Hou et al. 2013).....	48
Abbildung 17: Verteilung (%) von ¹²⁹ I und ¹²⁷ I im Boden "Dänemark" und "IAEA-375". (Hansen, Roos et al. 2011)	50
Abbildung 18: 1. Extraktion der Referenzböden ohne die Fraktion des nicht sorbierten	

Iods.....	58
Abbildung 19: Extraktion der Referenzböden mit geänderter Reihenfolge ohne die Fraktion des nicht sorbierten Iods.	58
Abbildung 20: Extraktion der Referenzböden mit geänderter Reihenfolge.....	59
Abbildung 21: Extraktion der ausgewählten Referenzböden ohne die Fraktion des nicht sorbierten Iods.	59
Abbildung 22: Extraktion der ausgewählten Referenzböden.....	59
Abbildung 23: 2. Extraktion der Referenzböden ohne die Fraktion des nicht sorbierten Iods.....	60
Abbildung 24: 1. Extraktion des RefeSol 1 ohne die Fraktion des nicht sorbierten Iods.	60
Abbildung 25: 1. Extraktion des RefeSol 2 ohne die Fraktion des nicht sorbierten Iods.	60
Abbildung 26: 1. Extraktion des RefeSol 3 ohne die Fraktion des nicht sorbierten Iods.	61
Abbildung 27: 1. Extraktion des RefeSol 4 ohne die Fraktion des nicht sorbierten Iods.	61
Abbildung 28: 2. Extraktion des RefeSol 1 ohne die Fraktion des nicht sorbierten Iods.	61
Abbildung 29: 2. Extraktion des RefeSol 2 ohne die Fraktion des nicht sorbierten Iods.	62
Abbildung 30: 2. Extraktion des RefeSol 3 ohne die Fraktion des nicht sorbierten Iods.	62
Abbildung 31: 2. Extraktion des RefeSol 4 ohne die Fraktion des nicht sorbierten Iods.	62
Abbildung 32: Extraktion mit geänderter Reihenfolge: RefeSol 1 ohne die Fraktion des nicht sorbierten Iods.....	63
Abbildung 33: Extraktion mit geänderter Reihenfolge: RefeSol 2 ohne die Fraktion des nicht sorbierten Iods.....	63
Abbildung 34: Extraktion mit geänderter Reihenfolge: RefeSol 3 ohne die Fraktion des nicht sorbierten Iods.....	63
Abbildung 35: Extraktion mit geänderter Reihenfolge: RefeSol 4 ohne die Fraktion des nicht sorbierten Iods.....	64
Abbildung 36: Extraktion des sterilen RefeSol 1 ohne die Fraktion des nicht sorbierten Iods.....	64
Abbildung 37: Extraktion des RefeSol 1 Unterbodens (30-80 cm) ohne die Fraktion des nicht sorbierten Iods.....	64
Abbildung 38: Extraktion des RefeSol 1 aus einem Säulenversuch ohne die Fraktion des nicht sorbierten Iods.....	65

Abbildung 39: Extraktion des sterilen RefeSol 3 ohne Fraktion des nicht sorbierten Iods.	65
Abbildung 40: Vergleich der Fraktionen des RefeSol 1: naturbelassen und sterilisiert.	66
Abbildung 41: Vergleich der Fraktionen des RefeSol 3: naturbelassen und sterilisiert.	66

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Bindungsenergien und -Längen verschiedener Bindungsformen von Iod und Chlor. (Kiprof 2005, Neufingerl 2007).....	6
Tabelle 2: Charakteristische Kenndaten der RefeSol-Böden 1, 2, 3 und 4. (Fraunhofer IME).....	11
Tabelle 3: Extraktionsschritte der sequentiellen Extraktion von Iod im Boden.	18
Tabelle 4: Aufschlussprogramm des Bodens in einer Mikrowellenaufschlussapparatur.	21
Tabelle 5: Verwendete Volumina zur Kalibrierung des NaI-Detektors bezüglich der Aktivität.....	22
Tabelle 6: Verwendete Volumina zur Prüfung der Volumeneinflüsse auf die sequentielle Extraktion.....	23
Tabelle 7: Vergleichende Darstellung der Countraten korreliert mit den Volumina.	28
Tabelle 8: Ergebnisse der qualitativen Analyse der Böden auf ihren Iod-Gehalt.....	30
Tabelle 9: Ergebnisse der 1. sequentiellen Extraktion als prozentuale Anteile des Iods in den Fraktionen.....	31
Tabelle 10: Ergebnisse der 2. sequentiellen Extraktion als prozentuale Anteile in den Fraktionen.....	33
Tabelle 11: Ergebnisse der sequentiellen Extraktion der ausgewählten Böden als prozentuale Anteile in den Fraktionen.	36
Tabelle 12: Ergebnisse der sequentiellen Extraktionen aller Böden als prozentuale Anteile bezogen auf das sorbierte Iod.....	39
Tabelle 13: Ergebnisse der sequentiellen Extraktion nach Veränderung der Reihenfolge als prozentuale Anteile.	42
Tabelle 14: Ergebnisse der statistischen Betrachtung verschiedener Zählraten, inklusive Vertrauensbereiche.	44
Tabelle 15: Ergebnisse der 1. Extraktion bezogen normiert auf das sorbierte Iod.	67
Tabelle 16: Ergebnisse der 1. Extraktion bezogen normiert auf das hinzugegebene Iod.	68

Tabelle 17: Ergebnisse der 2. Extraktion bezogen normiert auf das sorbierte Iod.....	69
Tabelle 18: Ergebnisse der 2. Extraktion normiert auf das hinzugegebene Iod.....	70
Tabelle 19: Ergebnisse Extraktion mit modifizierter Reihenfolge normiert auf das sorbierte Iod.....	72
Tabelle 20: Ergebnisse Extraktion mit modifizierter Reihenfolge normiert auf das hinzugegebene Iod.....	73
Tabelle 21: Ergebnisse der Extraktion der ausgewählten Referenzböden normiert auf das sorbierte Iod.....	75
Tabelle 22: Ergebnisse der Extraktion der ausgewählten Referenzböden normiert auf das hinzugegebene Iod.....	76

Zusammenfassung

In dieser am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz (IRS) erstellten Masterarbeit wird die Sorption von Iod an verschiedenen Böden betrachtet. Präparierter Boden wird in einem sequentiellen Extraktionsverfahren untersucht und die Anteile des Iods in den verschiedenen Fraktionen berechnet. Durch diese Methode soll die Sorption von Iod in der wasserlöslichen Phase, der ionisch-austauschbaren Phase, der organischen Phase und der metalloidischen Phase beschrieben werden. Als detektierbarer Tracer wird das ^{125}I verwendet, welches das Verhalten des ^{129}I in den untersuchten Böden darstellen soll.

Die Betrachtung des radioaktiven ^{129}I , welches eine Halbwertszeit von $15,7 \cdot 10^6$ Jahren besitzt, hat durch die im letzten Jahrhundert aufgekommene Nutzung der Kernenergie zunehmend an Relevanz gewonnen. Das $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis liegt aufgrund der Wechselwirkungen von Xenon in der Atmosphäre mit kosmischer Strahlung bei einem natürlichen Wert von 10^{-12} . Aufgrund des anthropogenen Eintrags hat sich das Verhältnis von $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ in der nördlichen Hemisphäre im Mittel um vier Größenordnungen auf 10^{-8} verändert.

Verwendet werden in dieser Masterarbeit vom Umweltbundesamt (UBA) anerkannte Referenzböden für Testverfahren nach Bundesbodenschutzgesetz /-Verordnung. Bei der angewandten Methode handelt es sich um eine Abwandlung von Batchversuchen. Zur Detektion des ^{125}I -Tracers wird ein Natrium-Iodid-Detektor verwendet.

Die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion ergeben, dass sich 70 – 90 % des zugesetzten Iods in der organischen Phase befinden. Bei längerer Kontaktzeit steigt dieser Anteil, während der Anteil in der wasserlöslichen und ionisch-austauschbaren Fraktion sinkt. Der prozentuale Gehalt an Iod in der metalloidischen Phase ist bei allen untersuchten Böden gering. Der Reaktionsmechanismus der Sorption von Iod im Boden ist mit der organischen Substanz in Verbindung zu bringen.

1. Einleitung

^{129}Iod ($T_{1/2} = 15,7 \times 10^6 \text{ a}$) ist ein langlebiges Radionuklid, welches seit der Verwendung der nuklearen Technik im Bereich der Stromversorgung und des Militärs einen merklichen Konzentrationsanstieg in der Umwelt zu verzeichnen hat. Während das natürliche Verhältnis von $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ in einer Probe aus Lutovinovo (Russland) aus dem Jahr 1939 noch in der Größenordnung von $1,5 \times 10^{-12}$ lag, zeigen Untersuchungen an jüngeren Proben, dass sich das Verhältnis bis in den Bereich von $6,5 \times 10^{-7}$ erhöht hat. (Ernst, Szidat et al. 2003, Michel 2005) Das natürliche Verhältnis von ungefähr $1,5 \times 10^{-12}$ erklärt sich durch die Produktion des ^{129}Iod in der Atmosphäre aufgrund der Wechselwirkung von Xenon mit kosmischer Strahlung. Neben den atmosphärischen Nuklearwaffentests in den 1950er/-60er Jahren wird dieses Verhältnis heute immer noch stark durch die Nutzung der Kernenergie beeinflusst. Besonders die Wiederaufarbeitungsanlagen Sellafield und La Hague, welche ihre Abwässer in die Nordsee entlassen, haben einen detektierbaren Einfluss auf das natürliche Verhältnis von $^{129}\text{Iod}/^{127}\text{Iod}$. In Untersuchungen an Wasser aus Gebieten um diese Anlagen und den entsprechenden Strömungsrichtungen wurden Steigerungen des natürlichen Verhältnisses um drei bis sechs Größenordnungen festgestellt. (Michel, Daraoui et al. 2012)

Da große Nationen wie China und Indien, aber auch die USA in den kommenden Jahren weiteren Plänen zum Bau von neuen Atomkraftwerken zur Energiegewinnung nachgehen (World Nuclear Association), muss ^{129}Iod als ein kritisches Radionuklid betrachtet werden, da dieses aus der Spaltung von Uran in kerntechnischen Anlagen entsteht. Besonders im Hinblick auf die Endlagerung ist es daher wichtig, genaue Angaben über die Migrations- und Expositionswege dieses langlebigen Radionuklids zu erhalten. Bisherige Arbeiten über die Migration von Iod haben ergeben, dass sich Iod aufgrund von unspezifischen physikalischen Sorptionsmechanismen innerhalb des Bodens bewegt. (Ernst, Szidat et al. 2003) Ziel dieser Arbeit ist es daher, die Sorption des Iod in Batchversuchen zu untersuchen, um ein besseres Prozessverständnis zur Immobilisation und Mobilisation von Iod im Boden zu gewinnen.

Um das Sorptionsverhalten des Iods in verschiedenen Böden in Hinblick auf die Bindungsplätze darzustellen, wurden sequentielle Extraktionen durchgeführt. Es wurde da-

bei kein ^{129}I verwendet, sondern ^{125}I aufgrund von sicherheitstechnischen und praktischen Aspekten.

2. Theorie, Methoden und Prinzipien

2.1 Chemischer Hintergrund

In diesem Kapitel werden die chemischen Eigenschaften des Iods und der Bodenorganik dargestellt. Sowohl das ^{129}I als auch das als Tracer verwendete ^{125}I , sowie die im Boden vorkommenden Humin- beziehungsweise Fulvosäuren werden betrachtet.

2.1.1 Eigenschaften des Iods

Bei dem Halogen Iod handelt es sich um das Element mit der Ordnungszahl 53, welches in der fünften Periode des Periodensystems der Elemente steht. Bei Raumtemperatur liegt es als grauer Feststoff vor und ist schlecht wasserlöslich. Bei Erwärmung bilden sich violette Dämpfe aus. Im menschlichen Körper wird Iod hauptsächlich in der Schilddrüse angereichert und es ist physiologisch betrachtet für den Organismus lebensnotwendig. Natürlich vorkommendes Iod liegt zu annähernd 100% als stabiles ^{127}I vor, es weist einen anisotopen Charakter auf. Jedoch finden synthetische Iod-Radioisotope besonders in der Medizin verbreitete Anwendung. Dazu gehören ^{123}I , ^{125}I und ^{131}I , welche aufgrund ihrer geringen Halbwertszeit gezielt zur Therapie von verschiedenen Krankheitsbildern verwendet werden. (Sicius 2016)

Das in dieser Arbeit betrachtete ^{129}I ist mit einer Halbwertszeit von 15,7 Millionen Jahren ein langlebiges Radionuklid. Die Entstehung des ^{129}I beruht zum größten Teil auf der anthropogenen Spaltung von Uran und Plutonium. Die Spaltung von Uran und Plutonium resultiert in einer Spaltproduktverteilung mit zwei Maxima. Der erste Peak befindet sich zwischen von Strontium ($A = 87$) und Ruthenium ($A = 101$), der zweite Peak zwischen Tellur ($A = 127$) und Neodym ($A = 144$). Dies ist darauf zurückzuführen, dass die entstehenden Spaltprodukte in diesen Bereichen die größte Stabilität aufweisen.

Nachgestellt ist in Abbildung 1 das Zerfallsschema von ^{129}I . Deutlich wird, dass der Zerfall in zwei Schritten über einen kurzlebigen, metastabilen Zustand abläuft. Nach ei-

nem β^- -Zerfall und der Abregung des metastabilen Zustands über die Emission von γ -Quanten entsteht stabiles $^{129}\text{Xenon}$.

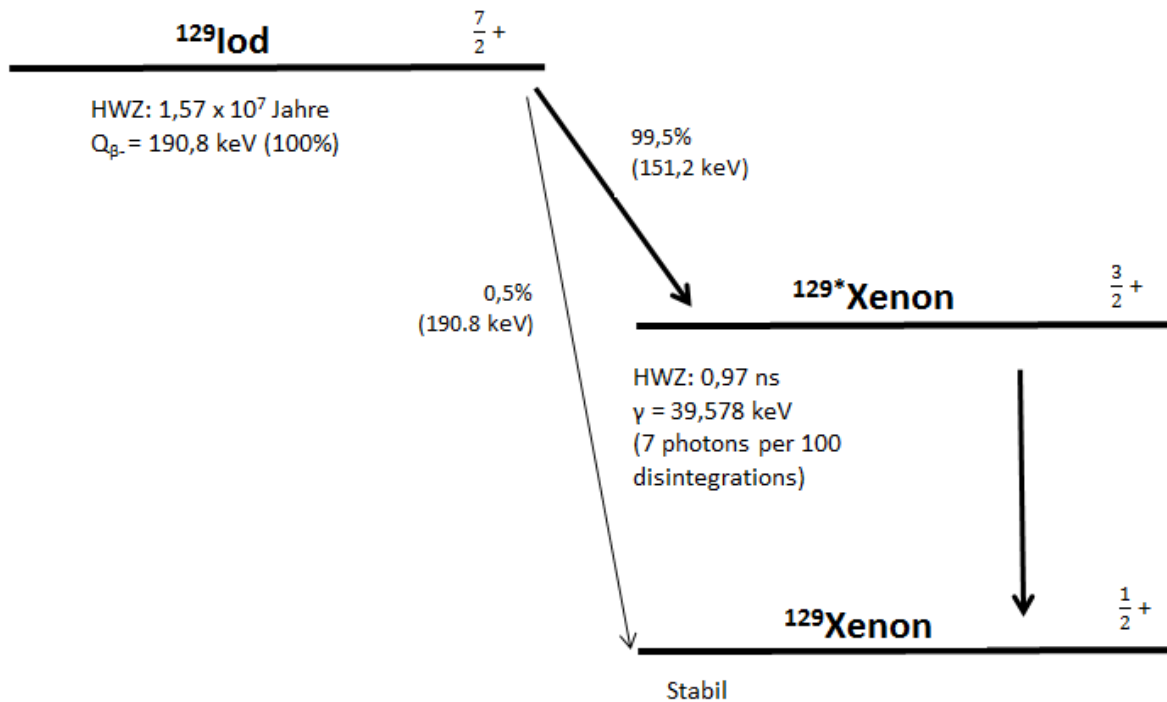


Abbildung 1: Zerfallsschema des ^{129}I . (Firestone and Shirley 1997)

Neben der langen Halbwertszeit, die eine Betrachtung des ^{129}Iod als synthetisches Radionuklid in der Umwelt rechtfertigt, ist es der Einbau des Iods in den menschlichen Körper, der einen Anstieg des ^{129}Iod in der Umwelt zu einem Problem werden lässt. Iod wird sowohl von Menschen, als auch von Tieren gleichermaßen über die Nahrung aufgenommen und spielt eine Rolle bei der Produktion diverser Hormone. (TERRA 1999, Sicius 2016)

Als radioaktiver Tracer und detektierbares Isotop wird im Rahmen dieser Arbeit das ^{125}Iod verwendet. Hergestellt wird dieses Radionuklid in Reaktoren mittels einer (n, γ) -Reaktion von $^{124}\text{Xenon}$. Dafür wird natürlich vorkommendes Xenon verwendet, welches $0,0965 \%$ $^{124}\text{Xenon}$ beinhaltet. Das $^{124}\text{Xenon}$ nimmt ein thermisches Neutron auf und reagiert zum $^{125}\text{Xenon}$, welches zwei Zustände aufweist. Der metastabile Zustand besitzt

eine Halbwertszeit von 57 Sekunden, der Grundzustand eine Halbwertszeit von 16,9 Stunden. Das Isotop zerfällt über einen β^+ -Zerfall in ^{125}Iod . (Firestone and Shirley 1997) Die Halbwertszeit des ^{125}Iod liegt bei 59,4 Tagen. Die Zerfallsart dieses Isotops ist Elektroneneinfang und die detektierbare Gammalinie bei 35,5 keV entsteht durch das metastabile Zerfallsprodukt $^{125\text{m}}\text{Tellur}$. In der Abbildung 2 ist die Synthese und das Zerfallschema des ^{125}Iod zusammengefasst dargestellt.

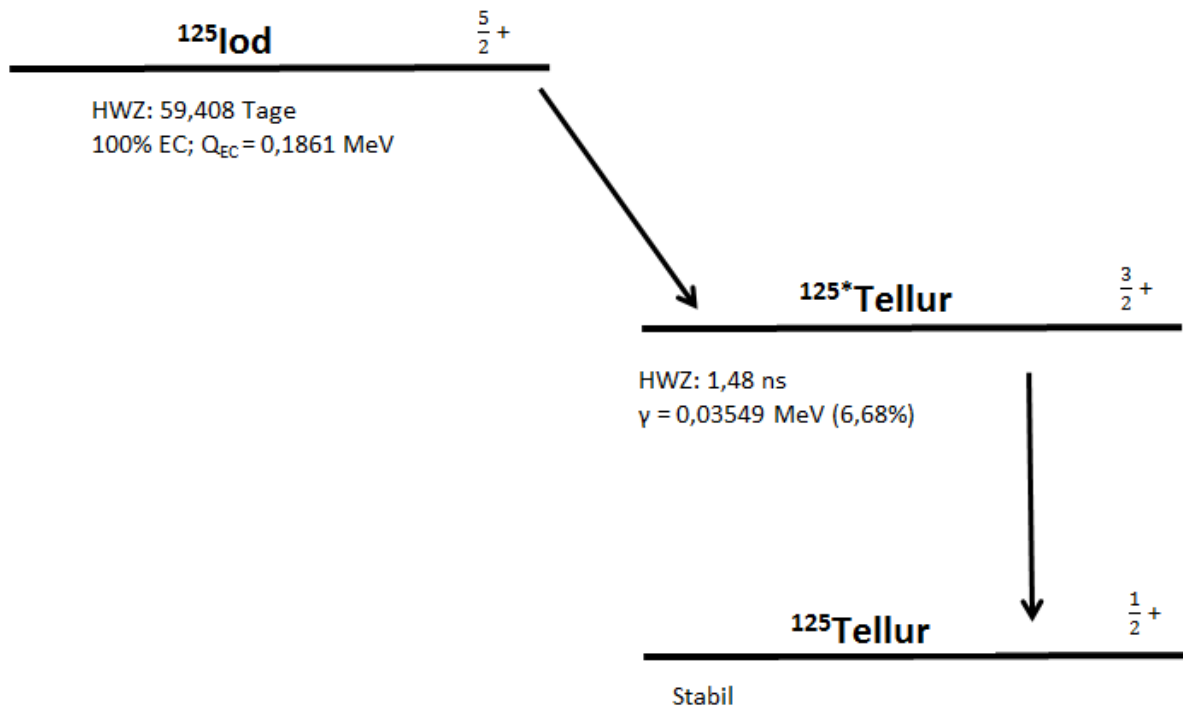
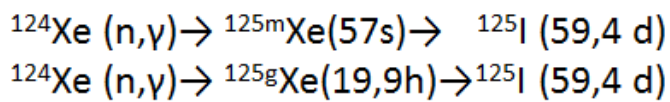


Abbildung 2: Synthese und Zerfall von ^{125}Iod . (Firestone and Shirley 1997)

2.1.2 Eigenschaften der organischen Substanz im Boden

Bisherige Arbeiten haben verstärkt einen Zusammenhang zwischen der Sorption des Iods im Boden und der im Boden befindlichen organischen Substanz hingewiesen. Daher ist die Betrachtung von möglichen Bindungsformen von Iod an organischen Molekülen notwendig. Bei Reaktionen von Iod mit Kohlenwasserstoffverbindungen entsteht häufig Iodwasserstoff, welcher wiederum mit bereits geformten Alkyl-Iodverbindungen zu einem Kohlenwasserstoff und elementarem Iod (I_2) reagiert. Die Ausbeute dieser Reaktionen ist ohne Zugabe von speziellen Reagenzien wie Oxidationsmittel, Basen zur Neutralisation des Iodwasserstoffs oder Quecksilbersalzen, zur Bildung von Komplexen, sehr gering. Ein weiterer typischer Reaktionsmechanismus ist die Anlagerung von Iod über die elektrophile Addition an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen. Diese Reaktion findet in mehreren Schritten statt und ist reversibel, was ebenfalls die Ausbeute reduziert, wenn kein Katalysator verwendet wird. Bindungsformen von Iod an primären Kohlenstoffen sind stabiler als Verbindungen an sekundären oder tertiären Kohlenstoffen. Organo-Iodspezies weisen eine hohe Reaktivität auf. (Kiprof 2005, P. Lyday 2015) Dies ist in den geringen Bindungsenergien der Iodverbindungen begründet. Tabelle 1 zeigt die Bindungsenergien von verschiedenen Iodverbindungen im Vergleich zu den entsprechenden Chloridverbindungen.

Tabelle 1: Bindungsenergien und -Längen verschiedener Bindungsformen von Iod und Chlor. (Kiprof 2005, Neufingerl 2007)

Binding	Binding energy ΔH [kJ/mol]	Bond length d [pm]
C-C	347-356	154
Cl-Cl	242	199
I-I	151	267
C-Cl	339	177
C-I	218	214
H-Cl	431	128
H-I	298	160
O-Cl	208	170
O-I	234	214

Iod weist aufgrund seines größeren Atomradius (133,1 pm) im Vergleich zu Chlor (99,4 pm) geringere Bindungsenergien auf. Dies trifft für Halogen-Halogen-, Kohlenstoff-Halogen- und Wasserstoff-Halogen-Verbindungen zu. Die Bindungsenergie korreliert in der Regel mit der Bindungslänge. Je weiter die Atome voneinander entfernt sind, desto schwächer die Bindung. Eine Ausnahme bildet die Halogen-Sauerstoff-Bindung, bei welcher die Iodid-Sauerstoff-Bindung stärker ist als die Chlorid-Sauerstoff-Bindung. Der Grund dafür ist die geringe Elektronegativität des Iods (2,2) im Vergleich zum Chlor (2,8). (TERRA 1999)

Bei Zugabe von Iod zu Boden kommt es zur Ausbildung von verschiedenen Bindungsformen. Neben ionischen Bindungen kommen auch kovalente Bindungen zu organischen Kohlenwasserstoffen und anorganischen Metalloxiden vor. (Dai, Zhang et al. 2004, Dai, Zhang et al. 2009) An organischen Molekülen kann Iod in aromatischen oder aliphatischen Systemen gebunden sein.

Die organische Substanz im Boden weist eine sehr große Vielfalt auf. Eine einheitliche Klassifizierung ist in der Literatur kaum vorhanden. Für den Begriff „Organische Bodensubstanz“ (soil organic matter = SOM) gibt es daher mehrere Definitionen. Zum Teil wird dieser Begriff stellvertretend für die gesamte Organik im Boden verwendet, was tierisches und pflanzliches Material, sowie ihre biochemischen Abbauprodukte und die gesamte mikrobielle Aktivität einschließt. In anderen Quellen werden Pflanzen und Tiere in der Definition der SOM ausgeschlossen. (R. Nieder 2008, Lehmann and Kleber 2015)

Eine Möglichkeit zur einheitlichen Definition bietet die Einteilung nach lebender und toter Materie und die Auftrennung der Substanzen nach ihrer Löslichkeit. In Abbildung 3 ist dieser Ansatz zum Verständnis des Aufbaus der organischen Substanz im Boden dargestellt.

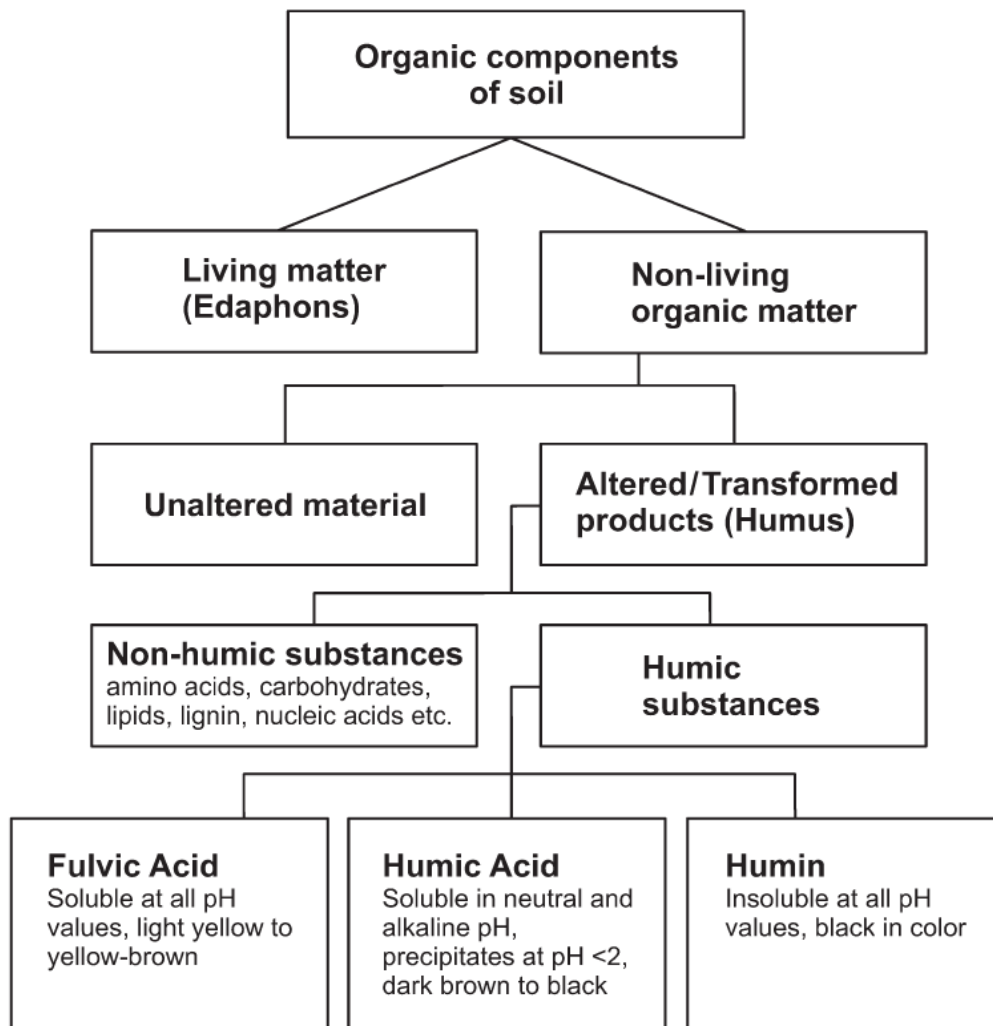


Abbildung 3: Einteilung der organischen Bodensubstanz nach R. Nieder (Springer). (R. Nieder 2008)

Bei der Betrachtung der im Boden vorkommenden organischen Substanzen kann zwischen lebender und toter organischer Substanz unterschieden werden. Zu der Kategorie der lebenden Organismen gehören beispielsweise Bakterien, aber auch größere Lebewesen. Diese Sparte der organischen Substanz wird in dieser Arbeit nicht behandelt.

Die nicht lebende organische Substanz, welche eine durch biologische Abbauvorgänge veränderte Morphologie aufweist, wird als Humus bezeichnet. Eine weitere Unterteilung trennt die molekular großen Huminstoffe von kleineren Substanzklassen, wie beispielsweise Aminosäuren oder Proteinen, Kohlenhydraten und Fetten. Dabei muss angemerkt werden, dass in den großen Makromolekülen der Huminstoffe selbst auch Aminosäuren, Kohlenhydrate und Fette vorkommen können. (Stevenson 1994, Wershaw 2000)

Neben diesem älteren Ansatz wird zur Charakterisierung der Huminsäuren eine neue Betrachtungsweise herangezogen. Chen et al. haben mittels AFM (atomic force microscopy) und SEM (scanning electron microscopy) eine direkte Vermessung von Huminsäuren bei unterschiedlichen pH-Werten und Salzkonzentrationen durchgeführt. Dabei fanden sie heraus, dass Huminsäuren in Abhängigkeit der genannten Bedingungen entweder kolloidale Agglomerate ausbilden (niedrige pH-Werte, hohe Salzkonzentrationen) oder als lineare Netzwerke aufgebaut sind (hohe pH-Werte, niedrige Salzkonzentrationen). (Chen, Wang et al. 2007) Entsprechend dieser Ergebnisse definieren sich die Huminsäuren durch ihre makromolekularen Eigenschaften, sind jedoch aus kleineren Bausteinen aufgebaut. Roger et al. haben weitergehend mithilfe der Konduktometrie die mittlere Größe von Huminsäuren bestimmt. (Roger, Durand-Vidal et al. 2010) Die Ergebnisse dieser Arbeit beschreiben, dass Huminsäure einer Polyacrylsäureverbindung mit einer molaren Masse von 5100 g/mol bezüglich der elektrolytischen Eigenschaften gleicht. Daraus resultiert die Annahme, dass Huminsäure bei Betrachtung der Masse und der effektiven Ladung Ähnlichkeiten zur Polyacrylsäure aufweist.

In folgenden Kapiteln wird die organische Fraktion der sequentiellen Extraktion beschrieben. Dabei handelt es sich im Sinne der verwendeten Definitionen um die Huminstoffe, wobei die Humine davon ausgeschlossen sind. Durch die Verwendung von Natronlauge im Schritt zur Extraktion der organischen Substanz werden Fulvo- sowie Huminsäuren extrahiert. Die Kategorie der Humine kann mittels Natronlauge nicht in Lösung gebracht werden. Die extrahierte Fraktion beschreibt daher die organischen Substanzen, welche als Fulvosäuren und Huminsäuren definiert sind. Es handelt sich dabei um eine rein auf die chemischen Eigenschaften beruhende Einteilung. Während Fulvosäuren im alkalischen und sauren Medium löslich sind, weisen die Huminsäuren eine Unlöslichkeit bei sauren pH-Werten auf. Diese Einteilung kann auf die molekulare Masse und die Polarität der Verbindungen zurückgeführt werden. Beide Substanzklassen weisen grundsätzlich strukturelle Ähnlichkeiten auf, jedoch unterscheiden sie sich besonders in den Anteilen spezifischer funktioneller Gruppen. Fulvosäuren haben einen geringeren Kohlenstoffgehalt, weisen aber mehr Sauerstoff auf, insbesondere in Form von Carbonsäuren (R-COOH), Hydroxylgruppen (R-OH) und Ketone (R-C=O). Des Weiteren ist

ein Großteil des Sauerstoffs in Huminsäuren in Bindungen eingebaut, welche eine Reaktion wie die Aufnahme oder Abgabe von Wasserstoff aufgrund von pH-Wert-Änderungen erschweren. Zu solchen Bindungen gehören Ether (R_1-O-R_2) oder Ester ($R_1-COO-R_2$). Das Merkmal, durch welches sich Fulvo- und Huminsäuren differenzieren lassen, ist die Verkettung der Kohlenstoffmoleküle. Aromatische Ringsysteme sind typisch für Huminsäuren. Fulvosäuren besitzen einen erhöhten Anteil an langkettigen Kohlenstoffen. Infolge dieser strukturellen Unterschiede, besonders der Carbonsäure-Anteile, entstehen die zwei Substanzklassen, die durch Löslichkeit im sauren Medium voneinander unterschieden werden können. (Stevenson 1994)

Diese Charakterisierung der Substanzklassen beruht zu großen Teilen auf Modellen, welche die bekannte Chemie der Huminstoffe beschreiben, jedoch hypothetisch sind. In die Modelle fließen Daten von chemischen Analysen der Elementzusammensetzung, der funktionellen Gruppen, den entstehenden Abbauprodukten und den physikalischen Eigenschaften ein. Die Analyse von realen Proben zum direkten Beweis dieser Thesen ist kompliziert, da es eine undefinierbare Anzahl an potentiellen molekularen Aufbauten für die Huminstoffe gibt. (Stevenson 1994, Wershaw 2000, Ziechmann 2000)

2.1.3 Informationen zu den analysierten Böden

Im Rahmen der Masterarbeit wurden mehrere Böden betrachtet. Dabei handelt es sich um Referenzböden (RefeSol), welche vom Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und angewandte Ökologie IME (Fraunhofer IME) im Auftrag des Umweltbundesamtes in Zusammenarbeit mit dem Institut für Physische Geographie und Landschaftsökologie der Universität Hannover ausgewählt und charakterisiert wurden. Verwendet werden können diese charakterisierten Böden nach Angabe des Fraunhofer IME für Methodenentwicklung und -Validierung, Bestimmung für Abbau, Sorption und Mobilität von Stoffen in Böden und biologische Tests. (Fraunhofer_IME) Die Nachvollziehbarkeit und die Richtigkeit der Ergebnisse bezüglich der Bodeneigenschaften sollten anhand der ausgewählten Böden des Fraunhofer IME gewährleistet werden. Verwendet wurden in dieser Masterarbeit die Böden RefeSol 1 (Braunerde), RefeSol 2 (Pseudovergleyte Parabraunerde), RefeSol 3 (Braunerde) und RefeSol 4 (Gley-Podsol). Tabelle 2 zeigt die charakteristischen

Eigenschaften der RefeSol-Böden. Es handelt sich jeweils um den Oberboden aus einer Tiefe <10 cm.

Tabelle 2: Charakteristische Kenndaten der RefeSol-Böden 1, 2, 3 und 4. (Fraunhofer IME).

	Sand [%]	Schluff [%]	Ton [%]	pH (CaCl ₂)	C _{org} [%]	N _{gesamt} [g/kg]	KAK _{eff} [mmol/kg]
RefeSol 1	76,7	17,2	6,10	5,33	0,80	0,71	17,9
RefeSol 2	2,30	82,0	15,7	6,63	0,98	1,25	53,4
RefeSol 3	17,7	57,5	24,8	5,91	3,05	3,57	73,5
RefeSol 4	82,7	12,7	4,60	5,22	2,79	1,41	37,3

Die verwendeten Referenzböden unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung voneinander. Während bei der Betrachtung von RefeSol 1 ein prozentual erhöhter Anteil an Sand (76,7 %) auffällt, liegt der C_{org}-Gehalt mit 0,80 % vergleichsweise niedrig. RefeSol 2 gleicht RefeSol 1 betreffend der organischen Kohlenstoffkomponente, zeigt aber einen für einen anfänglichen Pseudogley charakteristisch erhöhten Anteil an Schluff (82,0 %) und Ton (15,7 %) auf. Die Referenzböden 3 und 4 enthalten mit mehr als 3 % einen erhöhten C_{org}-Anteil. Jedoch weist RefeSol 3 eine größere Ähnlichkeit mit RefeSol 2 auf; RefeSol 4 gleicht bezüglich der im Boden vorhandenen Korngrößen Referenzboden 1.

Bei einem direkten Vergleich der Böden kann eine Einteilung in sandige und schluffige (Tonmineral-reiche) Böden getätigt werden. Zu den sandigen Böden gehören RefeSol 1 und 4, während RefeSol 2 und 3 Beispiele für Böden mit schluffiger Beschaffenheit sind. Untereinander weisen die sandigen beziehungsweise schluffigen Böden noch einen Unterschied im C_{org}-Gehalt auf. RefeSol 1 ist ein sandiger Boden mit einem geringen C_{org}-Gehalt, während RefeSol 4 einen hohen Anteil Sand und einen vergleichsweise erhöhten Anteil an organischem Kohlenstoff besitzt. Diese Einteilung trifft ebenfalls auf die Referenzböden mit erhöhtem Schluff-Anteil 2 und 3 zu, von denen RefeSol 3 einen vergleichsweise erhöhten C_{org}-Gehalt aufweist.

Neben den unbehandelten Referenzböden wurden weitere Böden untersucht. Um einen Kontrast zu den unbehandelten Böden zu erhalten, wurde die sequentielle Extraktion an

sterilen Böden durchgeführt. Dabei handelt es sich um die sterilisierten Referenzböden RefeSol 1 und 3. Diese unterscheiden sich bezüglich der Bodenzusammensetzung nicht von den unbehandelten Böden. Eine weitere Untersuchung wurde an dem Unterboden des Referenzmaterials RefeSol 1 durchgeführt. Als Unterboden wird in dieser Arbeit Bodenmaterial aus einer Tiefe von 30 – 80 cm beschrieben.

2.2 Analysenmethoden

In diesem Abschnitt werden die verwendeten Geräte vorgestellt die und grundlegende apparative Charakteristik beschrieben. Zur Detektion des ^{125}I -Tracers wurde ein Natrium-Iodid-Detektor verwendet. Zur Bestimmung des ^{127}I -Gehaltes im Boden wurde die Messmethode des ICP-MS gewählt.

2.2.1 Natrium-Iodid-Detektor

Bei einem Natrium-Iodid-Detektor handelt es sich um einen Detektor, welchem das Szintillationsprinzip zu Grunde liegt. Ein Szintillator besteht entweder aus einem Feststoff oder einer Flüssigkeit, welcher energetische Strahlung in Form von Teilchen- und Wellenstrahlung aufnehmen kann. Im Fall eines einfallenden γ -Quants kann es im Szintillationsmedium zu verschiedenen elektromagnetischen Wechselwirkungen kommen. Dazu zählen Photoabsorption, Compton-Streuung und der Elektronenpaarbildungseffekt. Die stattfindenden Prozesse sind abhängig von der Energie der einfallenden Strahlung. Bei niedrigen Energien dominieren die Photoabsorption und die Compton-Streuung. Bei höheren Energien (ab 1022 keV möglich) ist die Elektronenpaarbildung der dominante Reaktionsmechanismus. In Abbildung 4 ist das Funktionsprinzip eines Szintillators dargestellt.

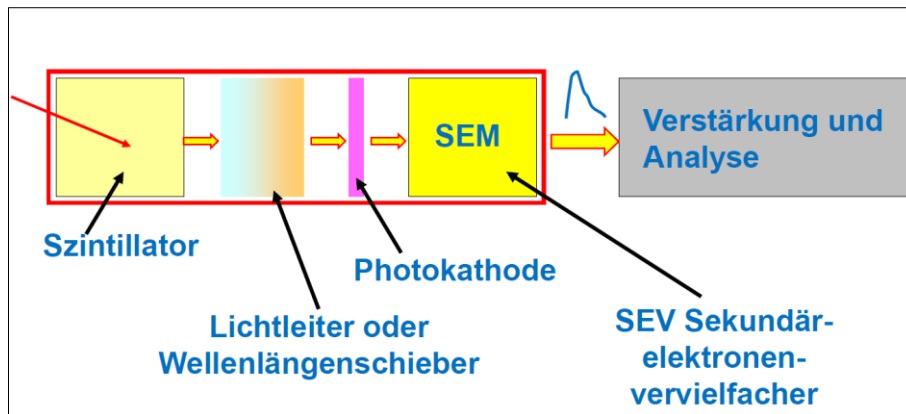


Abbildung 4: Funktionsprinzip eines Szintillators. (Walther 2014)

Dabei wird die Energie des Teilchens auf das Kristallgitter des Szintillationsmediums übertragen und über den gesamten Kristallaufbau verteilt. Ein Szintillator kann daher als Material bezeichnet werden, welcher die kurze Wellenlänge (oder hohe Energie) eines Teilchens auf viele, niederenergetische Teilchen verteilt. Aufgrund dieser Energieverteilung ist es möglich, dass sowohl Strahlung niedriger als auch höherer Energie detektiert werden kann. Bei der Aufnahme der energetischen Strahlung in das Gittersystem kommt es zu einer Anregung der Gittermoleküle auf ein energetisch höheres Niveau. Über das Zurückfallen in das Grundniveau kommt es zu einer Emission der niederenergetischen Photonen. Dieses meist schwach bläuliche Licht wird als Szintillation bezeichnet und gibt diesen Materialien ihren Namen. Das emittierte Licht wird zunächst in ein analoges elektrisches Signal umgewandelt, verstärkt und anschließend digitalisiert. Der gemessene Stromfluss ist bei einer solchen Messung proportional zu Anzahl und Energie der eingetroffenen Photonen. (Lecoq 2006)

2.2.2 Messung des natürlichen Iod-Gehalts im Boden mittels ICP-MS

Der natürliche Iod-Gehalt der Referenz-Böden wurde mittels einer ICP-MS Methode ermittelt. Das Verfahren nutzt ein Induktiv-gekoppeltes Plasma (ICP) mit einem nachfolgend geschalteten Massenspektrometer (MS).

Beim Verfahren der ICP-MS wird mithilfe einer Plasmafackel und Hochfrequenzstrom ein Inertgas, vorzugsweise Argon, ionisiert, wodurch im Bereich des Plasmas Temperaturen von 5000 – 10000 K erreicht werden können. Durch diese Temperaturen werden die

Ionisationspotentiale der meisten Elemente überschritten, sodass es bei Molekülen zur Aufspaltung der Bindungsformen, Atomisierung und zuletzt zur Ionisierung kommt. Die entstandenen Kationen werden mittels eines Fokussierungssystems (Sampler- und Skimmer-Cones) in ein Vakuum überführt. Dort werden die Ionen mittels elektromagnetischer Spulen beschleunigt und in das Massenspektrometer geleitet. Die Aufspaltung nach Masse/Ladungs-Verhältnis findet bei dem in dieser Arbeit verwendeten Massenspektrometer mittels eines Quadrupols statt. Der Vorteil eines Quadrupols liegt in den hohen Scangeschwindigkeiten (5000 m/z s^{-1}), der Nachteil im kleinen Massenbereich (bis maximal 4000 m/z) und dem geringen Auflösungsvermögen (bis ca. 3000). (Hesse 2012)

Analysiert wurden die Böden RefeSol 1 – 4 auf ihren natürlichen Iod-Gehalt. Die Böden wurden mithilfe eines Mikrowellenaufschlusses in konzentrierter HNO_3 aufgeschlossen. Verwendet wurde dafür eine "turboWAVE" der Firma MLS GmbH. Die im Boden vorhandenen Silikate konnten mit dieser Methode nicht aufgeschlossen werden. Zur Quantifizierung wurden Standards hergestellt und parallel zu den Proben vermessen. Die Auswertung wurde anhand der Externen Kalibrierung durchgeführt.

2.3 Theorie und Aufbau der Extraktion

Die in dieser Arbeit durchgeführte Extraktion beruht auf dem Prinzip der Sorption von Iod an Boden. Eine Definition der Sorption und die praktische Anwendung in Batchversuchen werden in diesem Kapitel dargelegt. Das Extraktionsverfahren wird detailliert vorgestellt und die zu erhaltenden Fraktionen charakterisiert.

2.3.1 Sorption und Batchversuche

Um die Sorptionsmechanismen von Iod an verschiedenen Böden zu untersuchen, wurden Batchversuche durchgeführt. Diese Experimente dienen der Darstellung von Sorptionsprozessen mittels definierter Volumina der Iod-Lösungen bei gleichbleibender Bodenmasse.

Der Begriff Sorption beschreibt den Vorgang der Stoffaufnahme an einer Phasengrenzfläche, welche entsteht, wenn zwei unterschiedliche Phasen - in diesem Fall die anorga-

nische Flüssigphase und die Festphase des Bodens - direkt aneinandergrenzen. Die Wechselwirkungen der Teilchen der einzelnen Phasen sind an solchen Grenzflächen nicht ausgeglichen, vielmehr stehen Teile der Grenzflächen den Atomen oder Molekülen zur Wechselwirkung der benachbarten Phase zur Verfügung. Aufgrund dieser Phaseninteraktion kann es zum Stoffaustausch kommen. Die Qualität des Stoffaustausches wird von vielen Faktoren beeinflusst. Eine starke Wechselwirkung zwischen den Phasen führt zur Chemisorption und zur Absorption von Teilchen einer Phase in der benachbarten Phase. Bei schwächeren Bindungsformen, beispielsweise den Van-der-Waals-Kräften, kommt es zur Physisorption. Entsprechend der Bindungsstärke, weist die Ausbildung chemischer Bindungen größere Adsorptionsenthalpien auf als die Ausbildung rein physikalischer Adsorption.

Je nach Eigenschaften der benachbarten Phasen können sowohl einseitige, als auch beidseitige Stoffaustauschvorgänge stattfinden. Neben der Aufnahme von Teilchen (Sorptions) kann auch die Abgabe von Teilchen (Desorption) entlang der Verteilungsgleichgewichte stattfinden. Die Phase, welche Teilchen aufnimmt, wird als Adsorbens bezeichnet; die Phase, welche Teilchen abgibt, heißt Adsorptiv. Die Grenzfläche, an welcher die adsorbierten Teilchen haften, wird Adsorbat genannt. (W. Bechmann 2009)

Bei Sorptionsprozessen handelt es sich um zeitabhängige Verteilungsgleichgewichte. Die definierten Lösungsvolumina werden mit definierten Mengen der Festphase in Kontakt gebracht, bis sich ein Verteilungsgleichgewicht einstellen kann. Ein solches Gleichgewicht ist erreicht, wenn die Abgabe der Teilchen von Sorptiv an Sorbens der erneuten Aufnahme der Teilchen am Sorptiv entspricht. Das Erreichen dieses Punktes beschreibt die Sättigung des Adsorbens; durch weitere Wartezeit wird kein weiteres Sorbat gebildet. Der Vergleich von Sorptiv-Konzentration vor und nach Erreichen des Gleichgewichtes lässt auf die sorbierte Menge schließen. (Jeschke 2007, W. Bechmann 2009, Schachtschabel 2010)

Bei Batchversuchen wird durch Schütteln zunächst die flüssige Phase mit dem Sorbens in Kontakt gebracht, sodass die Sorption der in Lösung befindlichen Teilchen an die Festphase stattfinden kann. Sobald es zu einer Sättigung des Sorbens kommt, ist der Gleichgewichtszustand erreicht, die Konzentrationen in Lösung und Festphase verändern sich nicht mehr. Der weitere Stoffaustausch beruht nach Erreichen dieses Zustands auf dy-

namischen Gleichgewichten. Gewährleistet wird das Erreichen des Gleichgewichtszustandes durch das Schütteln der Proben über einen Zeitraum von mehreren Stunden. Die Abnahme der Konzentration im Sorptiv kann mit der Ursprungskonzentration, gemessen mittels Proben ohne zugegebene Festphase, bestimmt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die sequentielle Extraktion als ein modifizierter Batchversuch durchgeführt. Die Bodenproben werden über Zugabe von einer Flüssigphase mit dem zu sorbierenden Iodid in Kontakt gebracht. Durch einen andauernden Schüttelvorgang soll eine homogene Verteilung der Flüssigkeit in der Festphase gewährleistet werden. Die nachfolgende sequentielle Extraktion findet für die wasserlösliche und austauschbare Fraktion (Schritt 1 und 2) auf dem Schüttler, für die organische und metalloidische Fraktion (Schritt 3 und 4) im Wasserbad statt. Die im Wasserbad befindlichen Proben werden manuell geschüttelt, sodass ein Kontakt mit dem Extraktionsmedium und der Festphase gewährleistet wird.

2.3.2 Sequentielle Extraktion

Bei einer Extraktion handelt es sich um ein analytisches Verfahren zur Auftrennung von verschiedenen Substanzen beziehungsweise Substanzklassen in speziellen Phasen aus einem System, welches aus einer Kombination dieser Substanzen oder Substanzklassen besteht. Dabei ist das Ziel des Verfahrens darin begründet, dass die sich Substanzen nur in entsprechenden Substanzen lösen und daher von der restlichen Probenmatrix abgetrennt werden können. (J. Lehto 2011)

Eine sequentielle Extraktion bezeichnet die Abfolge mehrerer aufeinanderfolgender Schritte der Extraktion. Meist verwendet für Böden und Sedimenten, dient die sequentielle Extraktion zur Speziation von bestimmten Substanzen oder Elementen. Im Bereich der Radioökologie wird diese Methode des Weiteren zur Charakterisierung der Mobilität und Bioverfügbarkeit von Radionukliden verwendet. Die Möglichkeit, Nuklide mit entsprechenden geosphärischen Phasen in Verbindung zu bringen, gibt Aufschluss auf die im Boden stattfindenden Reaktionsmechanismen und die entstehenden Bindungsformen. Mittels der sequentiellen Extraktion ist es jedoch nicht möglich, eindeutige Spezia-

tion zu betreiben. Dafür werden weitere gekoppelte Analysenmethoden, beispielsweise Trennverfahren mit entsprechender Detektion oder spektroskopische Verfahren benötigt.

Die Wahl der Extraktionsmittel richtet sich nach den zu extrahierenden Fraktionen, welche sich wiederum nach den zu lösenden Bindungsformen richten. Unterschieden wird dabei zwischen elektrostatischen (ionischen) Bindungen, welche mit weichen Extraktionsmitteln zu lösen sind, und stärkeren Bindungen, beispielsweise kovalente Bindungen oder chemische Komplexe, welche die Verwendung von härteren Lösemitteln benötigen. Für leicht lösliche Fraktionen, wie beispielsweise Salze oder reversible Verbindungen, wird in der Regel destilliertes und deionisiertes Wasser verwendet. Die ionisch-austauschbare Fraktion wird zumeist mittels des Extraktionsmittels Ammoniumacetat (NH_4Ac) in Lösung gebracht. Dabei dient das Ammoniumacetat als inerte Elektrolyt, um die reversiblen elektrostatischen Bindungen zu lösen. Als eine gesonderte Fraktion kann im Boden vorhandenes Carbonat mithilfe einer auf pH 4 leicht angesäuerten Ammoniumacetat-Lösung gewonnen werden. Dies wurde jedoch in dieser Arbeit nicht durchgeführt, da die pH-Werte der Böden im Bereich von 5 - 6 die Abwesenheit von Carbonaten erkennen ließ. Die beschriebenen Fraktionen stellen die leicht löslichen Bestandteile von Boden und Sediment dar.

Um organische Substanz aus dem Boden zu lösen, werden stärkere Extraktionsmittel benötigt. Eine Möglichkeit besteht in der Verwendung von Oxidationsmittel und schwach konzentrierter Säure zum Ansäuern. Ein Beispiel dafür wäre Wasserstoffperoxid (H_2O_2) in Kombination mit Salpetersäure (HNO_3). Für die Bestimmung des an die organische Substanz gebundenen Iods ist diese Extraktionsweise jedoch nicht geeignet. Wasserstoffperoxid weist zwar das Potential auf, die vorhandenen Bindungen zu lösen, jedoch ist es ein zu starkes Oxidationsmittel. In Lösung gebrachtes Iod liegt in der Regel als Iodid (I^-) vor, welches über eine Oxidationsreaktion zu elementarem Iod (I_2) reagieren würde. Bei Reaktionen entstehendes elementares Iod ist bei Raumtemperatur gasförmig und verlässt bei einer solchen Extraktion die Flüssigphase, was die Detektion erschwert. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit Natronlauge verwendet, um mittels alkalischer Hydrolyse die organische Substanz in Lösung zu bringen. Typische in der organischen Substanz vorhandene Strukturen werden in Kapitel 2.2 beschrieben.

Die Sorption von Radionukliden an Eisen(III)-, sowie Manganoxiden stellt eine stärkere chemischen Bindung dar. Um diese Oxidverbindungen in Lösung zu bringen wird ein Reduktionsmittel benötigt. In der Praxis wird dafür meist Hydroxylaminhydrochlorid ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) verwendet, welches im sauren Medium zu einer Reduktion von unlöslichen Eisen(III) und Mangan(III) zu löslichen Eisen(II) und Mangan(II) führt. Beispiele für oxydische Verbindungen sind: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Fe_2O_3 , FeOOH und MnO_2 . (J. Lehto 2011)

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Extraktion in vier Schritten durchgeführt. Tabelle 3 zeigt die durchgeführten Schritte und die verwendeten Chemikalien und Parameter auf.

Tabelle 3: Extraktionsschritte der sequentiellen Extraktion von Iod im Boden.

Extraction steps	Extracting agent and parameters	Dissolved fraction
Step 1	H_2O (dest.) room temperature 2 h	water soluble iodine
Step 2	1 M NH_4Ac room temperature 2h, pH=7	exchangeable iodine
Step 3	0,3 M NaOH 80 °C 6 h	iodine bound to organic
Step 4	0,04 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 80°C 6 h, pH=3	iodine bound to metal(-oxides)

Im ersten Extraktionsschritt wurde destilliertes Wasser als Medium gewählt, um nicht sorbiertes Iod auszuwaschen. Die Parameter, Raumtemperatur und Kontaktzeit von 2 Stunden wurden gewählt, um eine sanfte Desorption zu gewährleisten, sodass entsprechend der in der Natur vorkommenden Lösungsvorgänge eine Fraktion erhalten wird, welche nur wasserlösliches Iod beinhaltet.

Schritt 2 verwendet ein Puffersystem aus Ammoniumacetat, welches einen pH-Wert von 7 aufweist und einen inerten Elektrolyt bietet. Dieser Schritt findet bei Raumtemperatur für 2 Stunden statt. Die erhaltene Fraktion spiegelt die Desorption von Iod wider, wel-

ches über elektrostatische (ionischen) Bindungen sorbiert wurde.

Um organisch gebundenes Iod aus dem Boden zu lösen, wird 0,3 M Natronlauge verwendet. Die vollständige Lösung der organischen Substanz wird durch das Temperieren der Probengefäße auf 80 °C und einer Kontaktzeit von 6 Stunden gewährleistet. Die Zugabe von Natronlauge führt zu einer indirekten Desorption von Iod aus dem Boden, da die organische Substanz gelöst wird. Entsprechend wird bei diesem Vorgang das an organischer Substanz gebundene Iod ebenfalls in Lösung gebracht.

Durch das im Schritt 4 verwendete, angesäuerte 0,04 M Hydroxylaminhydrochlorid werden metalloxidischen Bindungsformen im Boden in Lösung gebracht. Um eine Reaktion aller löslichen Eisenoxide durch dieses Extraktionsmedium zu gewährleisten, wurde wie in Schritt 3 eine Reaktionstemperatur von 80 °C über einen Zeitraum von 6 Stunden gewählt.

Die gesamte sequentielle Extraktion wurde in geeigneten Zentrifugenröhrchen durchgeführt, da jeder Extraktionsschritt eine Zentrifugation der Proben beinhaltet. Dem 4. Extraktionsschritt folgt Dekantieren der Extraktionsflüssigkeit und die direkte Messung des Bodens mittels des Natrium-Iodid-Detektors.

In entsprechender Literatur wurden abweichende Reihenfolgen der Extraktionsschritte gefunden. (Hou, Fogh et al. 2003, Hansen, Roos et al. 2011) Um den Einfluss der Reihenfolge auf das Ergebnis der Extraktion nachvollziehen zu können, wurde in dieser Arbeit in einem Experiment die Schritte 3 und 4 getauscht, sodass zuerst mit $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ extrahiert wurde und nachfolgend mit NaOH. Dieser Tausch der Reihenfolge des Extraktionsvorgangs führt entsprechend der Stärke der Extraktionsmedien zu einem Unterschied bezüglich der in den Fraktionen gefundenen, prozentualen Iod-Anteilen. Der genaue Einfluss soll mittels dieses Experiments beleuchtet und diskutiert werden.

Des Weiteren wurde ein Experiment durchgeführt, um den Einfluss der Kontaktzeit auf die prozentuale Verteilung des Iods in den unterschiedlichen Fraktionen zu beleuchten. Dafür wurden die zuvor präparierten Proben in einem Zeitraum von 4 Wochen auf einen Schüttler platziert. Dadurch sollen Bedingungen geschaffen werden, welche eine längerfristige Kontamination des Bodens mit Iod simulieren. Es wird vermutet, dass durch die längere Kontaktzeit stärkere Bindungsformen ausgebildet werden, wodurch die Vertei-

lung des Iods in den Fraktionen verändert wird. Als Hypothese wurde angenommen, dass bei der Ausbildung von stärkeren Bindungen aufgrund von längerer Kontaktzeit der Anteil des Iods in den weichen Fraktionen sinken wird, während die Iod-Konzentration in den Fraktionen der harten Extraktionsmittel ansteigen sollte. Um zu überprüfen, ob diese Vermutung auf die Sorption von Iod an Bodensubstanz zutrifft, wurde dieses Experiment durchgeführt.

3. Experimentelle Arbeit

In diesem Kapitel werden alle durchgeführten Arbeiten beschrieben und die verwendeten Parameter dargelegt. Eingeteilt werden kann die experimentelle Arbeit in drei Bereiche: Messung des natürlichen Iod-Gehalts im Boden mittels Mikrowellenaufschluss und ICP-MS; Vorversuche für die sequentielle Extraktion; Vorbereitungen der Proben und Durchführung der sequentiellen Extraktion.

3.1 Messung des natürlichen Iod-Gehalts im Boden mittels ICP-MS

Die Bodenproben der RefeSol-Böden 1 – 4 wurden mit dem in Tabelle 4 dargestellten Aufschlussprogramm in konzentrierter Salpetersäure (HNO₃) unter erhöhtem Druck aufgeschlossen. Die aufgeschlossenen Lösungen wurden mittels destillierten Wassers für die Messung am ICP-MS verdünnt.

Tabelle 4: Aufschlussprogramm des Bodens in einer Mikrowellenaufschlussapparatur.

	Time	Energy [W]	T [°C]	T [°C]	Pressure [bar]
1	00:02:30	500	80	60	80
2	00:08:00	800	160	60	100
3	00:03:00	1200	220	60	120
4	00:15:00	1200	220	60	120

Für die zur Quantifizierung verwendeten Standards wurde Kalium-Iodid als Feststoff eingewogen. Es wurde eine Verdünnungsreihe hergestellt, welche die Konzentrationsniveaus 0,1 – 0,2 – 0,5 – 1,0 – 1,5 – 2,0 – 2,5 – 5,0 – 7,5 [µg/kg] beinhaltetete.

3.2 Durchführung der Vorversuche

Es wurden zwei Kalibrierungen im Rahmen der Vorversuche durchgeführt. Die erste Kalibrierung entspricht einer Überprüfung des verwendeten Natrium-Iodid-Detektors im verwendeten Aktivitätsbereich. Für diese Art der Kalibrierung wurden sieben Standards

vorbereitet, für welche jeweils unterschiedliche Aktivitäten bei gleichbleibendem Volumen verwendet wurden. Die verwendeten Volumina sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 5: Verwendete Volumina zur Kalibrierung des NaI-Detektors bezüglich der Aktivität.

Sample	KI [10^{-7}] [μl]	^{125}I [μl]	CaCl_2 [ml]	Total volume [ml]
A1	5000	25	44,98	50,00
A2	5000	50	44,95	50,00
A3	5000	100	44,90	50,00
A4	5000	250	44,75	50,00
A5	5000	500	44,50	50,00
A6	5000	750	44,25	50,00
A7	5000	1000	44,00	50,00

Die in der sequentiellen Extraktion verwendeten Aktivitäten befinden sich innerhalb dieses Kalibrationsbereichs. Dadurch kann sichergestellt werden, dass auch bei den höheren Aktivitäten es nicht zu einer Sättigung des Detektors kommt.

Die zweite Kalibrierung wurde angefertigt, um den Einfluss des Volumens auf die gemessene Aktivität darstellen zu können. Dafür wurden jeweils 4 g Boden mit sieben verschiedenen Volumina der Flüssigphase in Kontakt gebracht. Die Aktivitätskonzentration wurde durch Zugabe definierter Mengen von ^{125}I -Lösung konstant gehalten. In Tabelle 6 sind die Volumina der verwendeten Lösungen aufgeführt.

Tabelle 6: Verwendete Volumina zur Prüfung der Volumeneinflüsse auf die sequentielle Extraktion.

Sample	KI [10^{-7}] [μ l]	125 I [μ l]	CaCl ₂ [ml]	Total volume [ml]
V1	200	20	1,78	2,0
V2	400	40	3,56	4,0
V3	500	50	4,45	5,0
V4	1000	100	8,9	10
V5	2000	200	17,80	20
V6	4000	400	35,60	40
V7	5000	500	44,50	50

Das minimal verwendete Volumen lag bei 2 ml, was einem Verhältnis von Flüssig- zu Festphase von 1 zu 2 entspricht. Das Maximum wurde mit 50 ml Gesamtvolumen bei einem Verhältnis von 12,5 zu 1 gewählt. Nach Zugabe der entsprechenden Lösungsmengen wurden die Proben auf einen Schüttler gestellt, sodass Flüssig- und Festphase in Kontakt kommen konnten. Für das niedrigste Volumen erwies sich der Schüttelvorgang als kompliziert, da eine homogene Verteilung der Flüssigkeit in der gesamten Bodenmasse nicht gewährleistet werden konnte. Anschließend wurden die Proben zentrifugiert und 1 ml des Überstands zur Analyse verwendet. Bei V1 konnte keine klare Lösung entnommen werden, sodass eine geringfügige Menge an Bodensubstanz ebenfalls vermessen worden ist.

3.3 Durchführung der sequentiellen Extraktion

Für die Extraktion wurden jeweils drei Einwaagen (Parallelmessungen) je 4 g Boden in Zentrifugenröhrchen eingewogen, sodass mittels einer Dreifachbestimmung eine statistische Sicherheit gewährleistet wurde. Den hergestellten Lösungen wurden des Weiteren 35,6 ml synthetisches Porenwasser (0,01 M CaCl₂-Lösung), 4 ml der 10^{-7} mol/L 127 Iodid-Lösung und 0,4 ml 125 Iod als Tracer zugegeben, bevor sie über Nacht (>18h) in einem Schüttler in Bewegung gehalten wurden, sodass Kontakt zwischen Flüssigkeit und

Festphase gewährleistet werden konnte.

Nach dem Schüttelprozess wurden die Proben für 30 min bei 3500 rpm (revolutions per minute) bei einer Temperatur von 20 °C zentrifugiert, sodass der Überstand abgenommen werden konnte. Bei der verwendeten Zentrifuge handelt es sich um eine Standardzentrifuge der Firma Hettich; Modell Rotixa 120 R. 1 ml des Überstands wurde auf zwei Kohlefilter, welche in eine Plastik-Petrischale gelegt wurden, gegeben und die Petrischale verschlossen. Diese so vorbereiteten Proben wurden mittels des Natrium-Iodid-Detektors untersucht. Gemessen wurde dabei die Aktivität des Überstandes, des Sorptivs. Es wurde des Weiteren bei jeder durchgeführten Extraktion eine Referenzprobe ohne Boden für Messung der Gesamtaktivität hergestellt. Durch die Subtraktion der Aktivität des Überstandes von der Gesamtaktivität konnte die Aktivität in der Festphase ermittelt werden. Die Messzeit pro Probe betrug 200 s.

Nach der Präparation der Böden wurde der Überstand dekantiert und das erste Extraktionsmedium, 40 ml destilliertes Wasser, jeder Probe hinzugegeben. Die Kontaktzeit betrug 2 h bei Raumtemperatur. Dieser Schritt wurde auf einem Schüttler durchgeführt. Die nachfolgende Durchführung entsprach den Teilschritten der Probenvorbereitung: Zentrifugation der Proben für 30 min bei 3500 rpm und Abnahme von 1 ml zur Messung in Petrischalen mit Kohlefiltern. Der zweite Extraktionsschritt entsprach dem Extraktionsschritt 1. Jedoch wurde anstelle von destilliertem Wasser ein Puffersystem aus 1 M Natriumacetat und Essigsäure verwendet. Die verwendeten Volumina und Parameter sind ebenfalls gleich.

Die Extraktionsschritte 3 und 4 unterschieden sich von den vorhergegangenen Schritten. Der Kontaktzeitraum betrug 6 h und die Reaktionstemperatur lag bei 80 °C. Die mit dem Boden und der Extraktionslösung gefüllten Gefäße wurden in ein Wasserbad gestellt. Eine kontinuierliche Reaktion wurde durch regelmäßiges, manuelles Schütteln gewährleistet. Die verwendeten Volumina, die Teilschritte der Zentrifugation, Abnahme und Messung des Überstandes entsprachen der beschriebenen Methode.

Nachdem die letzte Extraktionslösung gemessen worden ist, wurde der Überstand erneut dekantiert und der in den Zentrifugengefäßen befindliche Boden in eine Petrischale gegeben und mittels des Natrium-Iodid-Detektors analysiert.

4. Ergebnisse

Für die Auswertung der Ergebnisse sowie das Anfertigen von Graphen und Tabellen wurde die Software Excel 2007 und Excel 2010 genutzt.

4.1 Kalibrationen und Vorversuche

Im Rahmen der Masterarbeit wurden mehrere Experimente im Vorfeld der sequentiellen Extraktion durchgeführt. Diese Experimente dienen der Bestimmung von notwendigen Parametern zur Gewährleistung der Wiederholbarkeit der Extraktion.

Zum einen wurde der verwendete Natrium-Iodid-Detektor auf die lineare Korrelation zwischen gemessenen Counts und der zugegebenen Aktivität untersucht, zum anderen wurde der Zusammenhang zwischen zugegebenen Volumina und Signal bei gleichbleibender Aktivität geprüft. Nachfolgend sind die Ergebnisse dieser Vorversuche dargestellt.

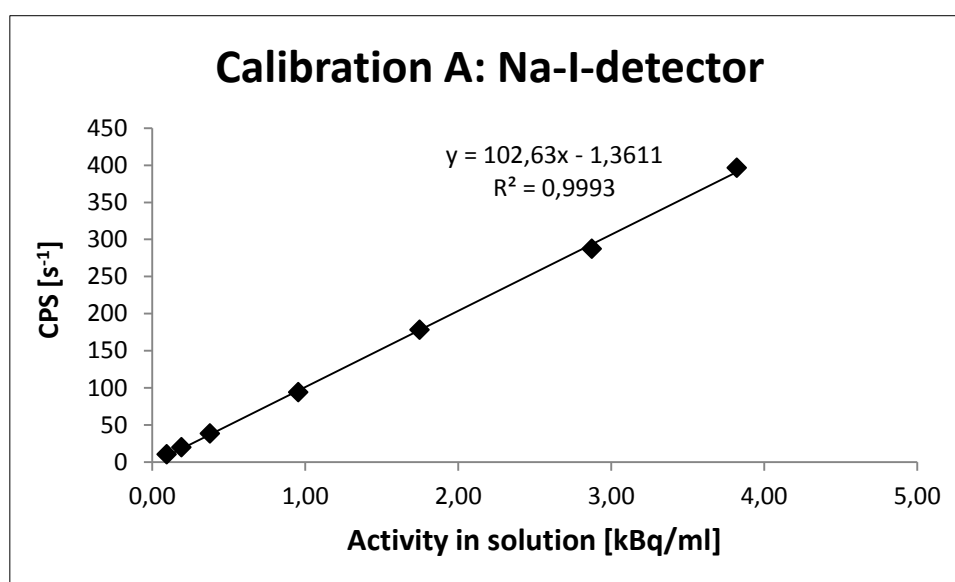


Abbildung 5: Erste Kalibration zur Bestimmung der Korrelation von Aktivität und gemessener Countrate.

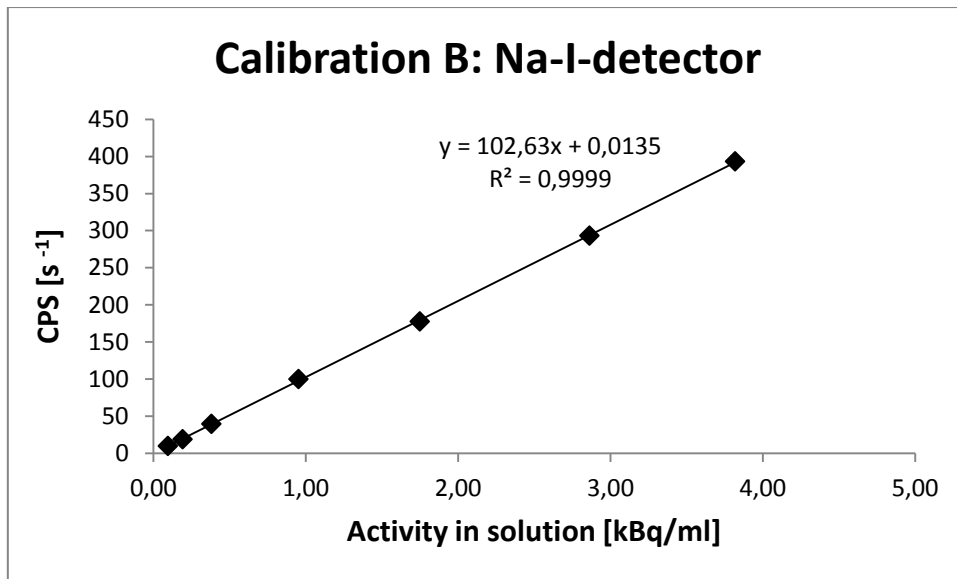


Abbildung 6: Zweite Kalibration zur Bestimmung der Korrelation von Aktivität und gemessener Countrate.

Anhand der durchgeführten Kalibrierung, dargestellt in Abbildung 5 und Abbildung 6, wird deutlich, dass zwischen der Aktivität der Proben und dem gemessenen Signal des Detektors ein linearer Zusammenhang besteht. Die lineare Korrelation liegt bei beiden Wiederholmessungen bei über 0,999. Dieses Ergebnis veranschaulicht, dass die messbaren Counts beziehungsweise die berechnete Countrate mit der Aktivität einen linearen Zusammenhang ausbilden. Für die in dieser Arbeit erstellten Proben liegen die verwendeten Aktivitäten im Bereich dieser Kalibrierung. Ein mögliches Detektionslimit des Detektors wird nicht erreicht, sodass die gemessenen Werte direkt mit der Aktivitätskonzentration in den entsprechenden Fraktionen in Verbindung gebracht werden können.

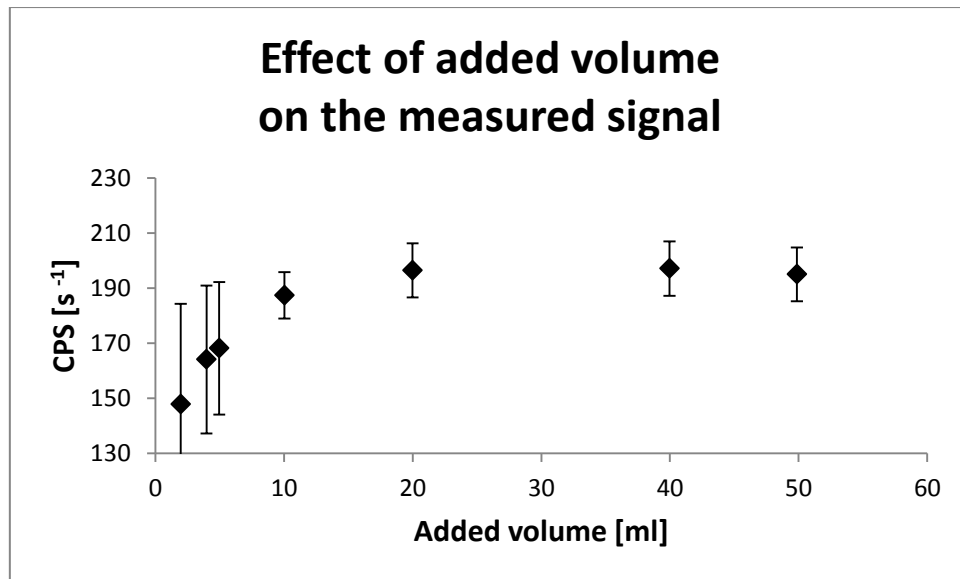


Abbildung 7: Kalibration zur Bestimmung der Korrelation von zugegebenen Volumen und gemessener Countrate in 1 ml Überstand.

Das Ergebnis des Vorversuches zur Bestimmung des benötigten Mindestvolumens der Extraktion zeigte, dass erst ab einem Volumenverhältnis von mindestens 20 ml Flüssigkeit auf 4 g Boden ein konstantes Signal zu erwarten ist. Dies entspricht einem Verhältnis von Flüssigkeit zu Festphase von 5:1. Bei geringeren Verhältnissen zeigte sich ein Abfall der gemessenen Countrate in der Flüssigphase bei gleichbleibender Aktivität der Lösung. Die gemittelten Messwerte von 20, 40 und 50 ml Flüssigkeit können als maximale Countrate und damit als wahres Messergebnis für die zugegebene Aktivität verwendet werden. Die Verwendung von geringeren Flüssigkeitsvolumina zeigte einen Abfall des gemessenen Signals. In Tabelle 7 sind die prozentualen Messwerte der Counraten, bei geringeren Volumina, auf die als wahr angesehene Countrate normiert dargestellt.

Tabelle 7: Vergleichende Darstellung der Countraten korreliert mit den Volumina.

Added volume [ml]	Count rate [s ⁻¹]	Standardized on mean of (20, 40, 50 ml) [%]
Mean [20, 40, 50]	196,18	100%
2	147,82	75%
4	164,10	84%
5	168,14	86%
10	187,35	95%
20	196,44	100%
40	197,09	100%
50	195,02	99%

Es zeigt sich, dass die gemessene Countrate keiner Veränderung unterliegt, sobald mehr als 20 ml als Volumen für die Kontamination des Bodens verwendet werden. Eine Erhöhung des Flüssigkeitsanteils ab einem Verhältnis Flüssig- zu Festphase von 5:1 (20 ml Lösung auf 4 g Boden) weist keine Veränderung der gemessenen Countrate auf. Dagegen sinkt die gemessene Countrate bei Flüssigkeitsmengen von unter 20 ml. Bei einem zugegebenen Volumen von 10 ml sinkt die Countrate auf 95 % des maximal gemessenen Wertes. Ein Verhältnis von Flüssigkeits- zu Festphase von 1:1 (4 ml Lösung auf 4 g Boden) weist eine noch geringere Wiederfindung von 86 % auf. Dieser Effekt ist auf die inhomogene Verteilung der zugegebenen Flüssigkeit im Boden zurückzuführen. Aufgrund der im Prozentbereich liegenden Volumenanteile der Bodenfeuchte bei Zugabe von Iod in einem geringen Volumen, entstehen große Abweichungen. Bei der Betrachtung der Unsicherheiten wird des Weiteren deutlich, dass bei geringeren Volumina der richtige Wert in einem größeren Bereich liegen kann; entsprechend ist die Wahrscheinlichkeit für einen falschen Wert höher.

Anhand dieses Experimentes können zwei Aussagen bezüglich der sequentiellen Extraktion getroffen werden. Erstens wird ein Mindestvolumen pro Bodenmasse benötigt, um eine Wiederholbarkeit und Nachvollziehbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Dieses

liegt bei 20 ml bei 4 g zu untersuchenden Boden (Verhältnis von 5:1). Bei niedrigeren Volumina zeigen sich Abweichungen von der maximal messbaren Aktivität in der Flüssigphase. Zweitens lassen die gleichbleibenden Countraten der Proben mit 20, 40 und 50 ml auf jeweils 4 g Boden den Schluss zu, dass es keine Limitierung für eine weitere Erhöhung des Volumens gibt. Ein zu berücksichtigender Faktor ist dabei, dass bei einer stetigen Steigerung des Volumens pro Bodenmasse die Wahrscheinlichkeit der Sorption mehr von räumlichen und zeitlichen Faktoren bestimmt werden wird.

Aufgrund dieses Experimentes wurde ein Verhältnis von Flüssigkeit zu Festphase von 10:1 für die weiteren Extraktionen in dieser Arbeit verwendet.

4.2 Messung des natürlichen Iod-Gehalts im Boden mittels ICP-MS

Um eine Aussage über den natürlichen Iod-Gehalt im Boden zu erhalten, wurde mittels ICP-MS die verwendeten Referenzböden untersucht. In Abbildung 8 ist die Externe Kalibration zur Quantifizierung dargestellt, welche im Rahmen dieser Arbeit angefertigt wurde. Es wurde eine 9-Punkt-Kalibrierung gewählt, um über einen großen Konzentrationsbereich eine Aussage über den linearen Zusammenhang mit den gemessenen Counts treffen zu können.

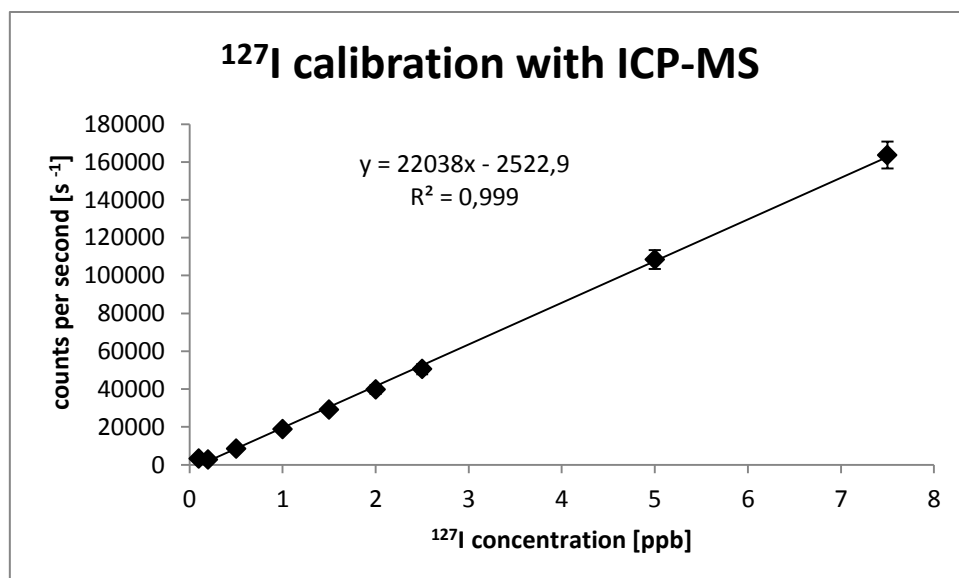


Abbildung 8: Externe Kalibration zur quantitativen Bestimmung des Iod-Gehalts im Boden.

Anhand der Kalibration wird deutlich, dass eine lineare Korrelation zwischen der Iodkonzentration [$\mu\text{g}/\text{kg}$] und den gemessenen counts per second [s^{-1}] vorliegt. Die lineare Korrelation liegt bei 0,999. Mittels dieser Externen Kalibration wurden die aufgeschlossenen Bodenproben ausgewertet. Alle Proben wurden zur Messung verdünnt, sodass die endgültigen Konzentrationen, wie in Tabelle 8 dargestellt, mathematisch durch das Berechnen mit Verdünnungsfaktoren bestimmt wurden.

Tabelle 8: Ergebnisse der qualitativen Analyse der Böden auf ihren Iod-Gehalt.

Soil	Iodine concentration [ppm]	Die analysierten Böden unterscheiden sich in ihrer Iod-Konzentration. Während RefeSol 1, 2 und 4 mit 0,69 mg/kg, 0,84 mg/kg und 0,79 mg/kg in einer Größenordnung liegen, weist RefeSol 3 mit einer Iod-Konzentration von 1,81 mg/kg eine höhere Konzentration an Iod
RefeSol 1	0,69	
RefeSol 2	0,84	
RefeSol 3	1,81	
RefeSol 4	0,79	

im Boden auf.

Die berechneten Werte decken sich mit Angaben aus verschiedenen Literaturquellen. Whitehead et al. fanden bei mehrfachen Analysen Iod-Konzentrationen im Boden zwischen 0,5 und 20 mg/kg. (Whitehead 1984) Eine noch größere Spannweite beschreibt Hou et al. mit 0,5 – 40 mg/kg, mit einer mittleren Breite von 1 – 3 mg/kg. (Hou, Hansen et al. 2009) R. Salminen et al. haben 2006 eine geochemische Karte von Europa publiziert, in welcher auch die Iod-Konzentrationen aufgezeichnet wurden. Die Messungen wurden mittels ICP-MS durchgeführt und weisen ein Detektionslimit von 2 mg/kg auf. Der dargestellte Bereich reicht von 2 mg/kg bis 20 mg/kg und weist einen Median von 3,94 mg/kg auf. (Salminen 2007)

4.3 Sequentielle Extraktion

4.3.1 Ergebnisse der Extraktionen

Es wurden mehrere sequentielle Extraktionen durchgeführt. Zuerst wurde an den vier Referenzböden die Extraktion getestet, sodass nachfolgend noch sterile Böden, ein Unterboden und der Boden nach einem Säulenversuch mit Iod untersucht werden konnten. Des Weiteren wurde in einem Experiment die Kontaktzeit von Flüssig- und Festphase verlängert und der Einfluss auf die Fraktionen bestimmt. Nachfolgend werden diese Extraktionen als „1. Extraktion“ und „2. Extraktion“ bezeichnet. Eine veränderte Extraktionsreihenfolge, wie sie in der Literatur ebenfalls gefunden wurde, konnte ebenfalls untersucht und in den Ergebnissen dargestellt werden.

In der 1. Extraktion wurden die Proben, wie in 3.3 beschrieben, vorbereitet und das Experiment durchgeführt. In Tabelle 9 sind die Messergebnisse in prozentualer Darstellung aufgeführt. Eine detailliertere Tabelle mit Angaben der Unsicherheiten in Form der einfachen Standardabweichung ist dem Anhang beigelegt. Abgesehen von einem Ausreißer bei der Messung von RefeSol 2 liegen die Unsicherheiten bei allen gemessenen Proben unter 2%. Die Unsicherheiten sind in 7.2 Tabellen dargestellt.

Tabelle 9: Ergebnisse der 1. sequentiellen Extraktion als prozentuale Anteile des Iods in den Fraktionen.

	H ₂ O (water soluble)	NH ₄ Ac (soluble)	NaOH (organic)	NH ₂ OH*HCl (metal-oxides)	Not sorbed
RefeSol 1	3,16 %	8,49 %	60,80 %	0,75 %	26,9 %
RefeSol 2	3,41 %	6,15 %	84,06 %	1,75 %	4,33 %
RefeSol 3	1,73 %	4,58 %	82,84 %	1,87 %	6,12 %
RefeSol 4	2,07 %	6,41 %	80,36 %	0,67 %	8,12 %

Tabelle 9 stellt die prozentualen Gehalte bezogen auf die zugegebene Aktivität dar. Anhand der Ergebnisse wird deutlich, welcher Iod-Gehalt in den jeweiligen Fraktionen bestimmt werden konnte. Des Weiteren wurde mathematisch berechnet, wie viel Iod nicht am Boden sorbiert wurde.

Um die Messwerte zu veranschaulichen, sind die Ergebnisse in Abbildung 9 nochmals zusammenhängend dargestellt.

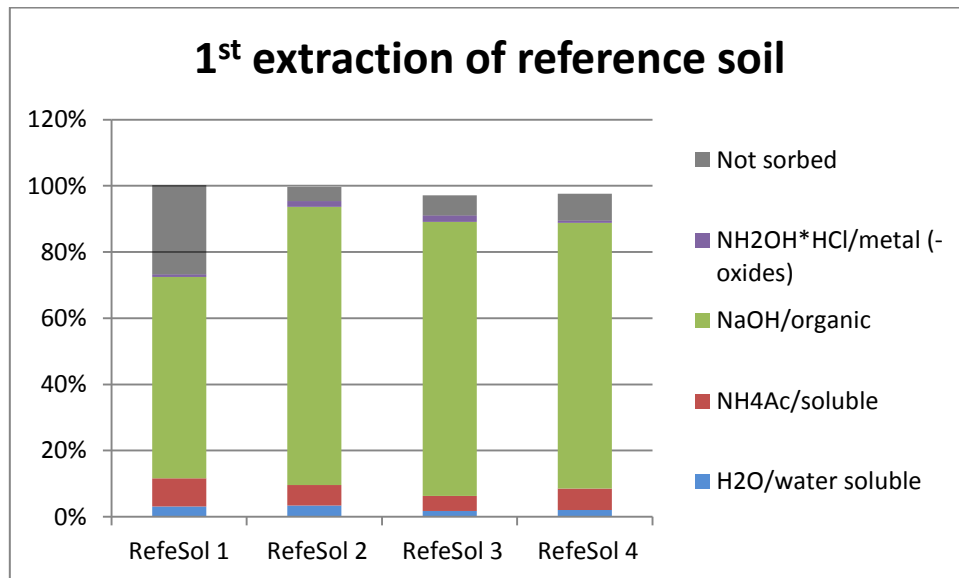


Abbildung 9: Ergebnisse der 1. Extraktion.

Die Abbildung zeigt die Verteilung des Iods in den verschiedenen Fraktionen der ersten Extraktion. Deutlich zu erkennen ist, dass die organische Fraktion den größten Anteil an extrahiertem Iod aufweist. Zwischen 60 und 84 % wurden mithilfe der Natronlauge extrahiert. Der geringste Anteil mit 0,67 bis maximal 1,9 % findet sich in der Metall(-oxidischen) Phase wieder. Der Großteil des Iods löst sich folglich nicht mit den weichen Extraktionsmitteln wie Wasser oder dem Puffersystem, sondern erst durch die Behandlung mit Natronlauge. Dies lässt den Schluss zu, dass Iod im Boden einer sehr spezifischen Sorption unterliegt und direkt an die organische Substanz gebunden wird. Bei einem direkten Vergleich der Referenzböden untereinander kann kein definierbarer Unterschied erkannt werden. Jeder Boden weist den größten Anteil an Iod in der Natronlauge-Fraktion auf. Jedoch zeigen sich leichte Differenzen bei einem Vergleich der RefeSol-Böden. In den beiden Böden mit geringerem organischem Anteil, RefeSol 1 und 2, werden in den wasserlöslichen und ionisch-austauschbaren Fraktionen zusammen jeweils 11,7 beziehungsweise 9,6 % des Iods wiedergefunden. RefeSol 3 und 4 weisen dagegen in diesen Phasen unter 9,0 % (6,3 und 8,5 %) des Iods auf.

Bei der Betrachtung des nicht an der Festphase sorbierten Iods wird deutlich, dass es zwischen den RefeSol-Böden starke Unterschiede gibt. Während sich der Gehalt des nicht sorbierten Iods bei den Böden RefeSol 2, 3 und 4 auf unter 10,0 % beläuft, weist RefeSol 1 mit 27,0 % einen auffällig hohen nicht sorbierten Anteil auf.

Eine Erklärung für dieses Sorptionsverhalten könnte mithilfe der in Kapitel 3.2 aufgezeigten Bodeneigenschaften gefunden werden. RefeSol 1 ist ein Boden mit einer geringen Sorptionskapazität für Iod aufgrund seines hohen Sand-Anteils und seines niedrigen C_{org} -Gehaltes. Eine Erhöhung der zugegebenen Iod-Konzentration führt in kurzer Zeit zu einer Sättigung der Sorptionskapazität aufgrund der geringen Anzahl an Sorptionsplätzen im Boden. Jedoch sollte bei einer geringen Iod-Konzentration, wie sie in dieser Arbeit gegeben ist, eine hinreichende Sorption gegeben sein. Erst bei Erhöhung der zugegebenen Iod-Menge bei konstanter Bodenmasse mittels einer 10^{-6} mol/L Kaliumiodid-Lösung, sollten sich entsprechende Sättigungseffekte zeigen.

Um eine Bestätigung der Ergebnisse zu erhalten, wurde die 2. Extraktion durchgeführt. Jedoch wurde eine Kontaktzeit von 30 Tagen gewählt. In Tabelle 10 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 10: Ergebnisse der 2. sequentiellen Extraktion als prozentuale Anteile in den Fraktionen.

	H ₂ O (water soluble)	NH ₄ Ac (soluble)	NaOH (organic)	NH ₂ OH*HCl (metal-oxides)	Not sorbed
RefeSol 1	2,10%	5,13%	80,72%	1,22%	10,00%
RefeSol 2	1,89%	2,41%	90,55%	2,11%	2,59%
RefeSol 3	0,93%	1,98%	87,19%	2,37%	4,20%
RefeSol 4	1,24%	3,28%	88,86%	0,77%	3,89%

Bei der Betrachtung der Ergebnisse wird deutlich, dass es Unterschiede zu den in Tabelle 8 und Abbildung 9 gefundenen Resultaten gibt. Zum einen wurden noch größere Mengen Iod in der durch die Natronlauge gelöste organische Fraktion gefunden, zum anderen sind die Anteile der wasserlöslichen und austauschbaren Fraktionen gesunken. Und ebenfalls die nicht sorbierte Iod-Menge ist bei jedem der betrachteten Böden geringer. Eine klare Darstellung dieser Ergebnisse zeigt Abbildung 10.

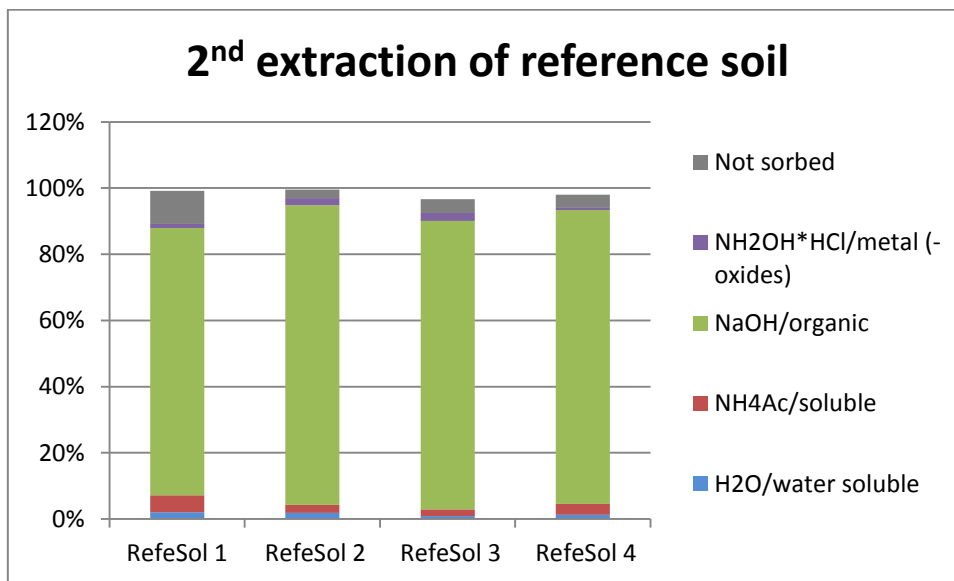


Abbildung 10: Ergebnisse der 2. Extraktion.

Die Ergebnisse der 2. Extraktion der Referenzböden lassen mehrere Schlüsse zu, sobald sie im Vergleich mit der 1. Extraktion betrachtet werden. Zum einen deutet der geringere Anteil der wasserlöslichen und austauschbaren Fraktion auf die Ausbildung von stärkeren Bindungen hin. Diese Vermutung wird durch den Anstieg des in der organischen Phase gefundenen Iods gestützt. Auch bei einer kurzen Kontaktzeit von weniger als 24 Stunden, wie es bei der 1. Extraktion der Fall war, können die für Iod typischen Bindungen erkannt werden, jedoch führt die Erhöhung der Kontaktzeit zu einer klaren Ausbildung der Bindungsformen des Iods im Boden. Zum anderen zeigt sich, dass die Sorptionskapazität der Böden in der 1. Extraktion nicht erschöpft war. Während RefeSol 2, 3 und 4 nur geringfügig mehr Iod binden konnten, verringert sich der Anteil des nicht sorbierten Iods bei RefeSol 1 von 27,0 % auf 10,0 %. RefeSol 1 weist auch bei einer längeren Kontaktzeit die geringste Sorptionskapazität der Referenzböden für Iod auf, jedoch reduziert sich durch längere Kontaktzeit die Menge des nicht sorbierten Iods.

Die Betrachtung der metalloxidischen Phase zeigt, dass es nur zu geringer Ausbildung von Bindungen von Iod zu den Metallverbindungen im Boden kommt. Selbst bei einer länger gewählten Kontaktzeit lässt sich nur wenig Iod in der entsprechenden Fraktion finden. Für diese Beobachtung gibt es mehrere mögliche Erklärungen. Naheliegender wäre die Vermutung, dass Iod, wenn es als Iodid (I^-) vorliegt, mit der metalloxidischen Phase

keine Möglichkeit zur Reaktion hat und daher keine Bindungen eingehen kann. Entsprechend würde in der metalloxidischen Fraktion kaum bis kein Iod detektiert werden. Dies deckt sich mit den Ergebnissen, welche in der Literatur bezüglich dieses Themas zu finden sind. Es ergibt sich die Annahme, dass der Oxidationszustand des Iods der Grund für die ausbleibende Reaktion mit der metalloxidischen Phase des Bodens ist. Nach weiteren Literaturquellen scheint es des Weiteren erwiesen zu sein, dass Iod hauptsächlich in Form von Iodat IO_3^- an Metalloxiden im Boden sorbiert. (Dai, Zhang et al. 2004)

Eine weitere potentielle Erklärung kann anhand der zur Extraktion der organischen Substanz verwendeten Natronlauge erbracht werden. Es handelt sich um eine 0,3 molare Natronlauge-Lösung, welche bei einer Temperatur von 80° C für 6 Stunden mit der Festphase in Kontakt gebracht wird. Die Möglichkeit besteht, dass diese Behandlung neben dem organisch gebundenen Iod auch weitere Bindungen löst, selbst wenn es sich nicht um den härtesten Schritt der Extraktion handelt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch keine Experimente durchgeführt, welche geringere Natronlauge-Konzentrationen oder geringere Temperaturen verwenden.

Neben den oberflächennahen Schichten der Referenzböden wurden noch verschiedene weitere Böden untersucht. Dabei handelte es sich um sterilisierte (dampf-autoklavierte) Böden des RefeSol 1 und 3, sowie einem aus dem Bereich von 30 – 80 cm Tiefe entnommenen Unterboden des RefeSol 1. Des Weiteren wurde die Extraktion an einem Boden durchgeführt, welcher zuvor für einen Säulenversuch verwendet wurde, sodass dieser mit Iod kontaminiert wurde. Bei dem Bodentyp, welcher für die Säulenversuche verwendet wurde, handelte es sich um RefeSol 1. Im Sinne des Extraktionsversuches wurden anhand dieser vier ausgewählten Böden nach Unterschieden im Extraktionsmuster im Vergleich zu den oberflächennahen Schichten der Referenzböden gesucht. In Tabelle 11 sind die Messwerte dargestellt.

Tabelle 11: Ergebnisse der sequentiellen Extraktion der ausgewählten Böden als prozentuale Anteile in den Fraktionen.

	H ₂ O (water soluble)	NH ₄ Ac (soluble)	NaOH (organic)	NH ₂ OH*HCl (metal-oxides)	Not sorbed
R1 - steril	4,30%	8,62%	57,39%	0,72%	28,22%
R3 - steril	5,47%	3,43%	18,13%	0,26%	74,25%
R1 – 30-80 cm	4,47%	12,72%	70,01%	0,69%	10,65%
R1 - Säule	3,79%	11,64%	92,79%	1,24%	-

Die sterilen Böden weisen einen starken Unterschied zu den zuvor analysierten naturbelassenen Böden auf. Die wasserlösliche und austauschbare Fraktion nimmt bei den sterilen Böden einen größeren Anteil an. Auch die organische Fraktion, welche bei den naturbelassenen Böden einen Großteil des Iods beinhaltet, weist bei den sterilen Bodentypen prozentual stark verringerte Anteile auf. Diese Beobachtung erklärt sich durch die Menge an nicht sorbiertem Iod. In Abbildung 11 sind die Referenzböden 1 und 3 mit den sterilen Analoga graphisch vergleichend beschrieben.

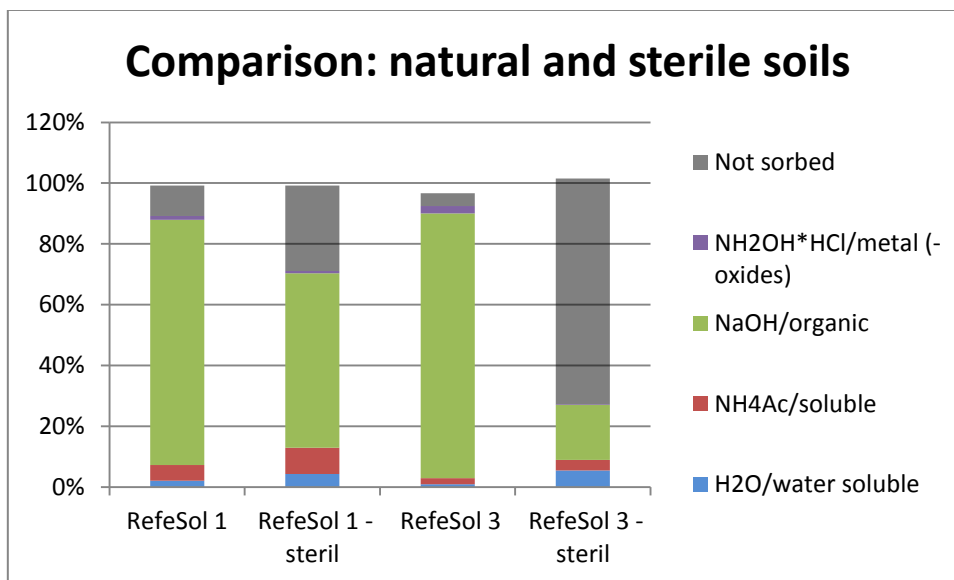


Abbildung 11: Ergebnisse der Extraktion ausgewählter Referenzböden.

Durch die Darstellung wird deutlich, dass die Verwendung von sterilen Böden einen großen Einfluss auf die Sorptionskapazität der Referenzböden hat. Während RefeSol 1 in naturbelassener Form ein Zehntel (10,0 %) des zugegebenen Iods nicht sorbiert hat,

werden mehr als ein Viertel (28,2 %) des Iods im sterilen Boden nicht sorbiert. Vergleichsweise gering ist der Anstieg des nicht sorbierten Iods bei RefeSol 1, bei Betrachtung von RefeSol 3. 74,3 % des gesamt zugegebenen Iods wird nicht vom sterilen Referenzboden 3 sorbiert. Zuvor lag dieser Anteil bei 4,2 %.

Die Ergebnisse deuten auf einen Einfluss der Sterilisation auf die Sorptionskapazität von Iod im Boden hin. Es scheint, dass im RefeSol 3 durch den Vorgang der Sterilisation ein Großteil der zuvor freien Sorptionsplätze nicht mehr vorhanden ist. Nur ein Viertel des zugegebenen Iods kann noch sorbiert werden. Eine Erklärung für diese Beobachtung kann einerseits im Vorgang der Sterilisation selbst gesehen werden, andererseits im Verlust der mikrobiellen Aktivität infolge der Sterilisation.

Sobald es beim Vorgang der Sterilisation zu einer mechanischen oder thermischen Belastung des Bodens gekommen ist, könnten potentielle Bindungsstellen für Iod ihre Funktion verloren haben. Eine solche Veränderung der chemischen Zusammensetzung ist eine potentielle Erklärung, dass RefeSol 1 eine geringere Reduzierung des Anteils an nicht sorbiertem Iod, im Vergleich zu RefeSol 3, erfahren hat. Während RefeSol 3 einen großen Anteil an Schluff und Ton aufweist, kann RefeSol 1 als sandiger Boden angesehen werden. Eine mögliche These wäre, dass die Sterilisation von sandigen Böden im Gegensatz zu tonhaltigen Böden einen geringeren Einfluss auf die chemische Zusammensetzung hat. Dies kann durch das Verfahren der Dampfsterilisation erklärt werden, welche zum Autoklavieren des Bodens verwendet wurde. Die Anwendung von hohen Temperaturen auf die Tonminerale führt zum Verlust der Sorptionseigenschaften des Tons.

Wenn der Verlust der mikrobiellen Aktivität infolge der Sterilisation als Grund für den Rückgang der Sorptionskapazität genommen wird, zeigt sich, dass ton- und schluffhaltige Böden auf die Bakterien im Boden angewiesen sind, um Iod zu binden. Dagegen weist der Verlust der mikrobiellen Aktivität bei sandigen Böden nur einen sehr geringen Einfluss auf. Diese Vermutung würde in Zusammenhang mit den Beobachtungen dieser Experimente zu dem Schluss führen, dass Iod sehr gut an organische Substanz gebunden werden kann, solange es im Boden entsprechende Bakterien gibt, welche zur Sorption beitragen.

Zum untersuchten Unterboden des RefeSol 1 können vergleichende Beobachtungen gemacht werden, wie in Abbildung 12 ersichtlich.

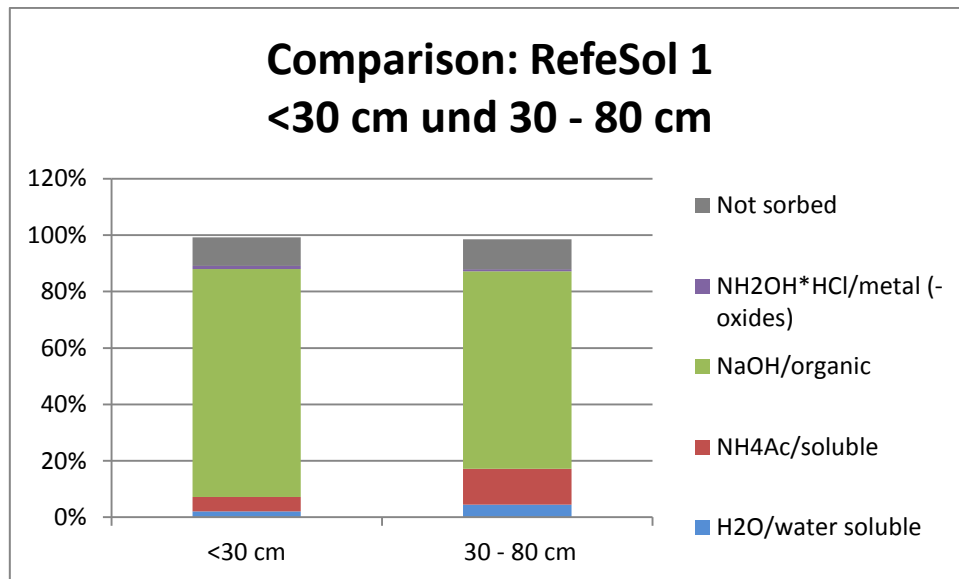


Abbildung 12: Vergleich der Ergebnisse der oberflächennahen Schichten mit dem Unterboden des Referenzbodens 1.

Bei der Betrachtung des gesamten Extraktionsprofils scheinen die erhaltenen Fraktionen sich mit dem oberflächennahen RefeSol 1 zu decken. Allein der Anteil der wasserlöslichen und der austauschbaren Fraktion ist beim Boden aus 30 – 80 cm Tiefe erhöht. Sonst kann eine sehr ähnliche Sorptionsfähigkeit für Iod erkannt werden. Dieses Ergebnis spiegelt sich in den verschiedenen Sorptionsexperimenten wieder, die in früheren Arbeiten durchgeführt worden sind. Es findet keine starke Veränderung der Bodeneigenschaften bezüglich der IodSORPTION bei Betrachtung des Bodenprofils in die erste tiefere Schicht statt.

Das untersuchte Säulenmaterial zeigte keine Unterschiede zu den zuvor untersuchten Böden des Referenzbodens 1. Entsprechend kann davon ausgegangen werden, dass eine Kontamination des Bodens und eine längerfristige Lagerung der Böden nicht zu einer Veränderung der im Boden vorhandenen Sorptionsplätze führen.

Die Betrachtung der Ergebnisse zeigten prozentuale Anteile auf, welche auf die hinzuge-

gebene Gesamtaktivität normiert worden sind. Nachfolgend in Tabelle 12 sollen die Ergebnisse dargestellt werden, welche sich auf das im Boden sorbierte Iod beziehen.

Tabelle 12: Ergebnisse der sequentiellen Extraktionen aller Böden als prozentuale Anteile bezogen auf das sorbierte Iod.

	H ₂ O (water soluble)	NH ₄ Ac (soluble)	NaOH (organic)	NH ₂ OH*HCl (metal-oxides)	Total amount extracted
R1 - kurz	4,33 %	11,63 %	83,29 %	1,03 %	100,27 %
R2 - kurz	4,52 %	7,49 %	87,81 %	2,04 %	101,87 %
R3 - kurz	1,85 %	4,87 %	88,25 %	1,99 %	96,96 %
R4 - kurz	2,26 %	6,98 %	87,46 %	0,73 %	97,43 %
R1 - steril	5,99 %	12,01 %	79,94 %	1,01 %	98,94 %
R3 - steril	21,27 %	13,27 %	70,38 %	1,00 %	105,93 %
R1 - 30 -80	5,00 %	14,24 %	78,36 %	0,77 %	98,36 %
R1 - Säule	3,79 %	11,64 %	92,79 %	1,24 %	109,46 %
R1 - lang	2,33 %	5,70 %	89,69 %	1,35 %	99,07 %
R2 - lang	1,94 %	2,48 %	92,95 %	2,17 %	99,54 %
R3 - lang	0,97 %	2,06 %	91,01 %	2,48 %	96,51 %
R4 -lang	1,29 %	3,42 %	92,45 %	0,80 %	97,96 %
Mittelwert	4,63 %	7,98 %	86,20 %	1,38 %	100,19 %

Im Vergleich zu den zuvor betrachteten Ergebnissen wird bei dieser Darstellung deutlich, dass das Sorptionsverhalten von Iod im Boden, bezogen auf die Bindungsplätze und Bindungsformen, bei den durchgeführten Experimenten übereinstimmt. Ersichtlich wird, dass sich der größte Anteil des sorbierten Iods in der organischen Phase befindet. Der geringste Wert liegt bei 70,4 %, der größte Wert bei 93,0 %; das Mittel liegt bei 86,2 %. Die Korrelation zwischen der organischen Substanz im Boden und dem Iod wird deutlich. Die durch das Hydroxylaminhydrochlorid extrahierte Fraktion weist im Mittel nur 1,38 % des Iods auf. Durch die vorangegangenen Extraktionsschritte wurde mehr als 95 % des sorbierten Iods wieder gelöst. Wenn ausgeschlossen wird, dass die im Boden vorhande-

nen Metallverbindungen durch die weicheren Extraktionsmittel in Lösung gebracht werden, zeigt dieses Ergebnis, dass die metalloxidische Bodenphase kaum Sorptionsplätze für Iod in Form von Iodid bereitstellt.

Die Anteile der wässrigen und austauschbaren Fraktionen schwanken zum Teil stark. Die Werte liegen zwischen 1,0 und 21,3 % für die wasserlösliche Fraktion und zwischen 2,1 und 14,2 % für die austauschbare Fraktion. Diese großen Unterschiede korrelieren mit den schwankenden Anteilen der organischen Fraktion. Eine Abnahme des Iods in der organischen Fraktion führt zu einer Zunahme des extrahierten Iods in den anderen Fraktionen; ausgenommen ist die Metalloxid-Fraktion. Erklärt werden kann diese Beobachtung durch zwei Faktoren. Einerseits steigt der Iod-Anteil in den leicht löslichen Phasen, sobald es nicht zu der Ausbildung von stärkeren Bindungen als Ionenbindungen kommt. Das Iod, welches in der wasserlöslichen Phase gefunden wird, entspricht dem ungebunden vorliegenden Anteil und kann daher durch reines Auswaschen wieder in Lösung gebracht werden. Die austauschbare Fraktion bietet speziellen Bodenstrukturen, welche Ionenaustauscher aufweisen, entsprechende Ionen zum Austausch an. Da das verwendete Ammoniumacetat ein inerte Elektrolyt ist und eine hohe Ionenstärke aufweist, liegen die Ionen im Überschuss vor, sodass die Zugabe des Puffers das Reaktionsgleichgewicht verschiebt. Das über Ionenbindungen sorbierte Iod wird wieder gelöst, da die Ionen des Puffers im Überschuss vorliegen und die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung einer Ionenbindung zum Iod stark sinkt. Des Weiteren steigen die Anteile dieser Fraktionen, sobald der Feuchtigkeitsgehalt im Boden erhöht ist. In mit Wasser gefüllten Bodenporen kann Iod als Iodid in der wässrigen Phase vorliegen und die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung potentieller Bindungen mit organischer Bodensubstanz sinkt.

Andererseits kann es zu einer Sättigung der organischen Phase im Boden mit Iod kommen. Sobald alle freien Sorptionsplätze besetzt sind, wird das zugeführte Iod nicht weiter an die Organik gebunden, sodass restliches Iod als Iodid in den mit Flüssigkeit gefüllten Bodenporen gelöst bleibt. Infolge einer Extraktion kann dieses freiverfügbare Iod in der wässrigen und austauschbaren Fraktion detektiert werden. In Abbildung 13 sind die Anteile der Fraktionen, gemittelt über alle Extraktionen, nochmals zusammenhängend dargestellt.

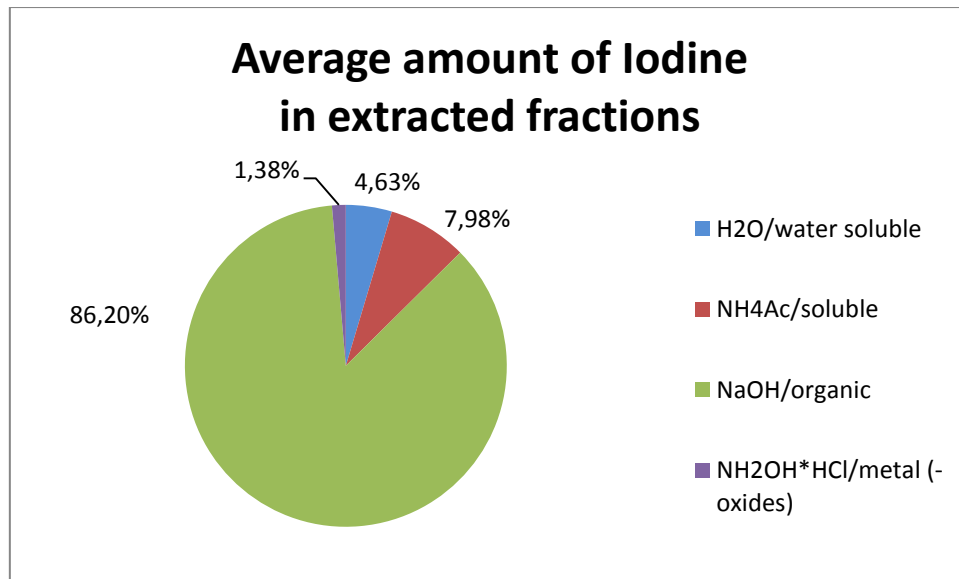


Abbildung 13: Über die Ergebnisse aller Extraktionen gemittelte prozentuale Anteile der Fraktionen.

Für in dieser Arbeit analysierte Böden wurden noch weitere Diagramme angefertigt, wie in Abbildung 13 zu sehen, welche der weiteren Veranschaulichung dienen sollen. Beigefügt sind die Diagramme in Kapitel 7. Anhang.

Ein weiterer wichtiger Analysepunkt bezüglich der Extraktion ist die Wiederfindung. Diese berechnet sich mithilfe der Aktivität in der Festphase und der in den Fraktionen wiedergefundene Aktivität. Im Mittel liegt die Wiederfindungsrate bei 100,2 % des zugeführten Iods. Im Rahmen der Unsicherheit des Detektors und des radioaktiven Zerfalls ist dieser Wert positiv zu betrachten, für jede Probe liegt der Wert um die 100 %. Daher kann davon ausgegangen werden, dass diese sequentielle Extraktion für Iod vollständig ist. Jedoch bezieht sich dieser errechnete Wert auf die Gesamtheit der flüssigen Extrakte. Wenn die durchgeführte Bodenmessung in Betracht gezogen wird, erhöht sich die prozentuale Wiederfindung auf 102,6 % ($\pm 7,2$ %). Die Bodenproben wurden ebenfalls mittels des Natrium-Iodid-Detektors gemessen. Mittels der Massen der Bodenproben nach der Extraktion wurde die theoretische Aktivität in 4 g Boden berechnet. Bei diesem Vorgang gibt es mehrere Faktoren, welche die Messunsicherheit stark erhöht. Dazu gehören die für jede Probe abweichende Geometrie, sowie fehlende Informationen, wie der Masseverlust des Bodens während der einzelnen Extraktionsschritte. Im Abschnitt *Diskussion* werden diese Effekte genauer betrachtet.

4.3.2 Vergleich der unterschiedlichen Extraktionsreihenfolgen

Die Ergebnisse der durchgeführten Extraktionen wurden in Kapitel 4.3.1 dargestellt und analysiert. Nachfolgend soll in diesem Kapitel ein Vergleich der Fraktionen infolge verschiedener Extraktionsreihenfolgen gegeben werden.

Wie in Kapitel 2.7 beschrieben, wurde eine Extraktion nach dem Vorbild einer in der Literatur gefundenen Methode mit veränderter Reihenfolge durchgeführt. Dieses modifizierte Experiment vertauscht die Teilschritte 3 und 4, sodass zuerst mittels Hydroxylaminhydrochlorid (NH₂OH)*HCl extrahiert und nachfolgend der Boden mit Natronlauge (NaOH) behandelt wird. Auch in diesem Versuch wurden die vier Referenzböden verwendet. Die Ergebnisse dieser Extraktion sind in der Tabelle 13 vergleichend mit den Ergebnissen der 1. Extraktion der Referenzböden zusammengefasst.

Tabelle 13: Ergebnisse der sequentiellen Extraktion nach Veränderung der Reihenfolge als prozentuale Anteile.

	H ₂ O (water soluble)	NH ₄ Ac (soluble)	NaOH (organic)	NH ₂ OH*HCl (metal-oxides)
RefeSol 1	6,88 %	14,10 %	20,09 %	61,00 %
	[4,33 %]	[11,63 %]	[83,29 %]	[1,03 %]
RefeSol 2	8,92 %	7,21 %	13,35 %	70,83 %
	[4,52 %]	[7,49 %]	[87,81 %]	[2,04 %]
RefeSol 3	7,85 %	6,12 %	14,77 %	77,29 %
	[1,85 %]	[4,87 %]	[88,25 %]	[1,99 %]
RefeSol 4	5,76 %	7,68 %	24,74 %	64,83 %
	[2,26 %]	[6,98 %]	[87,46 %]	[0,73 %]

Die in Tabelle 13 aufgeführten Ergebnisse sind in Abbildung 14 visualisiert. Neben den dargestellten Graphen der Extraktion mit der veränderten Reihenfolge, sind für die Vergleichbarkeit die Ergebnisse der 1. Extraktion eingefügt worden. Entsprechende Säulen sind als „E1“ betitelt. Des Weiteren weichen die dargestellten Werte von den in Kapitel 4.3.1 dargestellten Ergebnissen ab. Dies ist darin begründet, dass nur die extrahierten Fraktionen betrachtet werden und die prozentualen Anteile sich auf das sorbierte Iod beziehen. Nicht sorbiertes Iod wird in diesem Kapitel nicht weiter betrachtet.

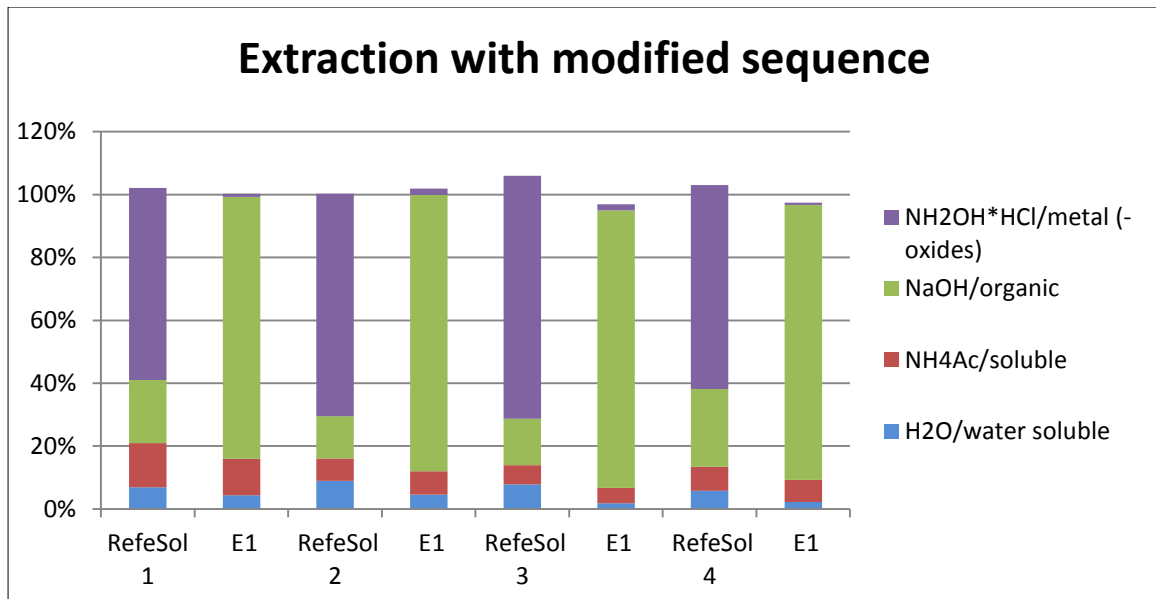


Abbildung 14: Gegenüberstellung der Ergebnisse der Extraktionen bezüglich ihrer Reihenfolge.

Anhand des Balkendiagramms in Abbildung 14 ist der Unterschied zwischen den verschiedenen Extraktionen zu erkennen. Während bei der Verwendung von Natronlauge vor Hydroxylaminhydrochlorid die Fraktion mit dem größten Anteil Iod eindeutig die organische Fraktion ist, ändert sich das bei Veränderung der Reihenfolge gänzlich. In allen RefeSol Böden befindet sich, selbst bei kurzer Kontaktzeit von kleiner als 24 h, in der organischen Phase mehr als 80 % des sorbierten Iods. Die metalloxidische Fraktion spielt bei der Betrachtung der 1. Extraktion keine entscheidende Rolle im Sorptionsvorgang des Iods im Boden. Durch die Veränderung der Extraktionsreihenfolge wurden jedoch andere Beobachtungen gemacht. Mittels des Hydroxylaminhydrochlorids im dritten Extraktionsschritt wurden zwischen 61 und 77 % des sorbierten Iods extrahiert. Die restlichen 13 bis 25 % konnten in der organischen Fraktion wiedergefunden werden. Die Anteile der wasserlöslichen und austauschbaren Fraktion verändern sich im Rahmen der Messunsicherheiten kaum.

Die Ergebnisse könnten darauf schließen lassen, dass es sich bei den im Boden befindlichen Metallen um die primären Verbindungen handelt, an welche das Iod sorbiert. Jedoch handelt es sich im direkten Vergleich mit der verwendeten Natronlauge beim Hydroxylaminhydrochlorid um das härtere Extraktionsmittel. Die Durchführung der Extraktion mit der Reihenfolge Wasser, Ammoniumacetat, Hydroxylaminhydrochlorid und zu-

letzt Natronlauge führt daher zu einem Ergebnis, welches in Anbetracht einer sequentiellen Extraktion entlang der Stärke der Extraktionsmittel nicht nachvollziehbar ist. Durch die oxidative Wirkung des Hydroxylaminhydrochlorids werden neben den Metalloxiden des Bodens auch weitere, nicht-metallische Verbindungen gelöst, sodass die beobachteten Anteile in dieser Fraktion nicht direkt auf an Metalloxiden gebundenes Iod hindeuten können.

4.3.3 Statistische Betrachtung der Ergebnisse

Anhand der Messdaten, welche am Natrium-Iodid-Detektor erhoben wurden, ist eine statistische Betrachtung durchgeführt worden. Es wurde anhand der DIN-ISO 11929 sowohl Erkennungs-, als auch Nachweisgrenze des Detektors definiert. Des Weiteren wurden anhand der DIN-Norm der Vertrauensbereich (CI) und der beste Schätzwert für jeweils verschiedene Countraten ermittelt. Als definierter Messzeitraum für Proben gelten 200 s. Für die Bestimmung des Nulleffekts wurden über einen Zeitraum von 86400 s (24 h) die messbaren Impulse gezählt. In Tabelle 14 sind die Ergebnisse der Messungen dargestellt.

Tabelle 14: Ergebnisse der statistischen Betrachtung verschiedener Zählraten, inklusive Vertrauensbereiche.

Brutto CPS [s ⁻¹]	Netto CPS [s ⁻¹]	Upper CI [s ⁻¹]	Lower CI [s ⁻¹]
1,28	1,00 ± 0,08 (±7,98%)	1,16	0,85
5,28	5,00 ± 0,16 (±3,25%)	5,32	4,68
50,28	50,00 ± 0,50 (±1,00%)	50,98	49,02
100,28	100,00 ± 0,71 (±0,71%)	101,39	98,61
200,28	200,00 ± 1,00 (±0,50%)	201,96	198,04
400,28	400,00 ± 1,42 (±0,35%)	402,77	397,23

Es wird deutlich, dass bei steigender Countrate die Standardunsicherheit geringer wird. Während die Standardunsicherheit bei einer Nettozählrate von 1,001 CPS bei knapp 8 %

liegt, ist die Unsicherheit bei 400,001 CPS nur noch $<0,4\%$. Dies ist nachvollziehbar, da ein Anstieg der messbaren Signale pro Zeiteinheit mehr nachweisbare Ereignisse bedeutet. Parallel zu der Standardunsicherheit verhalten sich die Vertrauensbereiche. Bei niedrigen Nettozählraten ist der Vertrauensbereich mit $\pm 16\%$ vergleichsweise groß, entsprechend der berechneten Unsicherheiten. Bei der höchsten Countrate liegen die Vertrauensgrenzen bei $\pm <0,7\%$. Die berechneten Schätzwerte für den wahren Wert stimmen mit den Nettozählraten überein.

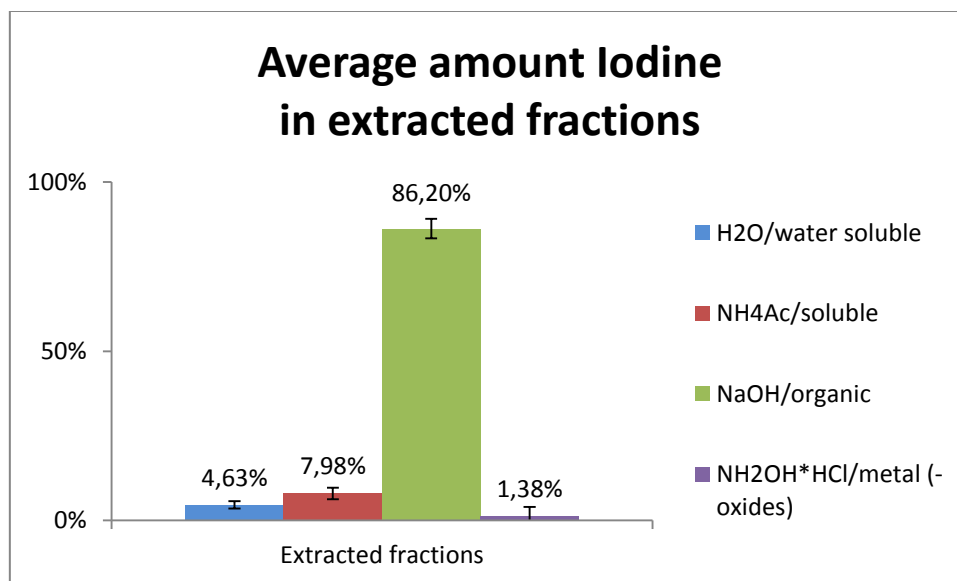


Abbildung 15: Extrahierte Fraktionen mit zweifacher Standardunsicherheit.

In Abbildung 15 sind die gemittelten Anteile der extrahierten Fraktionen dargestellt. Dazu wurden die zweifachen Standardunsicherheiten, berechnet aus den Abweichungen der Dreifachbestimmungen und dem Pipettierfehler, als Vertrauensbereiche eingefügt. Die Werte liegen dabei zwischen 1,09 und 2,88 %. Bei der Betrachtung der Unsicherheit der Ergebnisse der Messungen der Extrakte wird deutlich, dass die Wiederholbarkeit der Messmethode gegeben ist.

Um den wahrscheinlichsten absoluten Fehler der gesamten Extraktion bestimmen zu können, müsste eine Fehlerfortpflanzung durchgeführt werden. Entsprechend würden die Fehler von Einwaage, Pipettieren, Dekantieren und erneuter Durchführung der zwei zuletzt genannten Schritte in jedem Extraktionsschritt berücksichtigt und berechnet werden. In einer abgeschlossenen Extraktion entspricht daher der theoretische Fehler

der zuletzt gemessenen Probe der achtfachen Ausführung der Fehlerfortpflanzung. Diese rein physikalische Betrachtung der Ergebnisse würde zu einem großen Fehler führen, welcher einen nicht realistischen Wert für die Unsicherheit beschreibt. Des Weiteren müssten bei der Methode die genauen Fehler der einzelnen Teilschritte bekannt sein, was jedoch durch die nicht zu definierenden Flüssigkeitsrückstände im Boden nicht möglich ist.

Eine statistische Sicherheit der Ergebnisse kann bei einem solchen Messaufbau durch weitere Parallelmessungen gewährleistet werden. Der Einfluss von zufälligen Fehlern wird dadurch minimiert, was die Wiederholbarkeit und die Präzision der Ergebnisse erhöhen würde. Ausreißer können als grobe zufällige Fehler gesehen werden. Weitere potentielle Fehlerquellen im Bereich der zufälligen (groben) Fehler wären: Verwechslungen, Rechenfehler, Fehler bei Herstellung der Standards oder Referenzen, Verwendung von unterschiedlichen Gefäßen, Modifizierung von Analysenschritten, falsch justierte Geräte. Mittels Mehrfachmessungen sinkt die Wahrscheinlichkeit des Auftretens solcher Fehler.

Systematische Fehler können auf diese Weise jedoch nicht erkannt werden. Bei der in dieser Arbeit durchgeführten Methodenentwicklung auftretende systematische Erhöhungen oder Erniedrigungen der Ergebnisse können nicht weiter nachvollzogen werden. Die Richtigkeit der Ergebnisse wird durch diesen Faktor beeinflusst. (Funk 2005) Für die Vergleichbarkeit der Ergebnisse werden daher in Kapitel 5 Literaturvergleiche durchgeführt.

5. Diskussion der Ergebnisse

Bei der Betrachtung der gesamten Ergebnisse wird deutlich, dass Iod bei Zugabe als Iodid zu verschiedenen deutschen Referenzböden eine charakteristische Sorption aufweist. Die organische Fraktion, extrahiert mittels Natronlauge, enthielt bei jeder durchgeführten Extraktion den größten Iod-Anteil. Eine Korrelation zwischen Iod und der im Boden vorhandenen Organik ist eindeutig nachweisbar. Dieses Ergebnis der Arbeit deckt sich mit den Informationen, welche in der Literatur gefunden werden kann. (Englund, Aldahan et al. 2010, Luo, Hou et al. 2013) Bei der zum Vergleich herangezogenen Literatur wurde immer an einer Methode zur Bestimmung des $^{127}\text{I}/^{129}\text{I}$ – Verhältnis gearbeitet. Es wurden daher immer die Konzentrationen beider Isotope im Boden oder dem Sediment bestimmt.

Englund et al. haben in ihrer Arbeit Sedimente mithilfe einer sequentiellen Extraktion auf den Iod-Gehalt untersucht, mit dem Ergebnis, dass sich 60 – 80 % des gesamten Iods in der organischen Phase befand. Neben dieser Übereinstimmung, zeigten sich weitere Parallelen. In der Oxidphase wurde kaum bis kein Iod gefunden. Ähnlich ist die Beobachtung für die als lösliche Phase bezeichnete Fraktion, welche der austauschbaren Fraktion dieser Arbeit entspricht. Das untersuchte Sediment wurde aus dem See Nylandssjön in Schweden entnommen.

Luo et al. stellen in einer 2013 veröffentlichten Arbeit auch vergleichbare Ergebnisse vor. Zwischen 54 und 82 % des im Boden gebundenen Iods konnte diese Forschungsgruppe in der organischen Phase infolge der sequentiellen Extraktion wiederfinden. Auch hier wurde beobachtet, dass sich nur der geringste Teil des Iods in der oxidischen Phase befindet. Bei den verwendeten Böden handelt es sich um natürliche Proben aus bis 90 cm Tiefe aus Shanyimiao, Shaanxi Provinz, China. Das Fazit jener Arbeit ist, dass die Verlagerung des Iods entlang des Bodenprofils nach unten ein langsamer Prozess ist, sodass anthropogenes ^{129}I in den oberen Schichten für eine lange Zeit retardiert und akkumuliert wird. In Abbildung 16 sind die Ergebnisse von Luo et al. dargestellt.

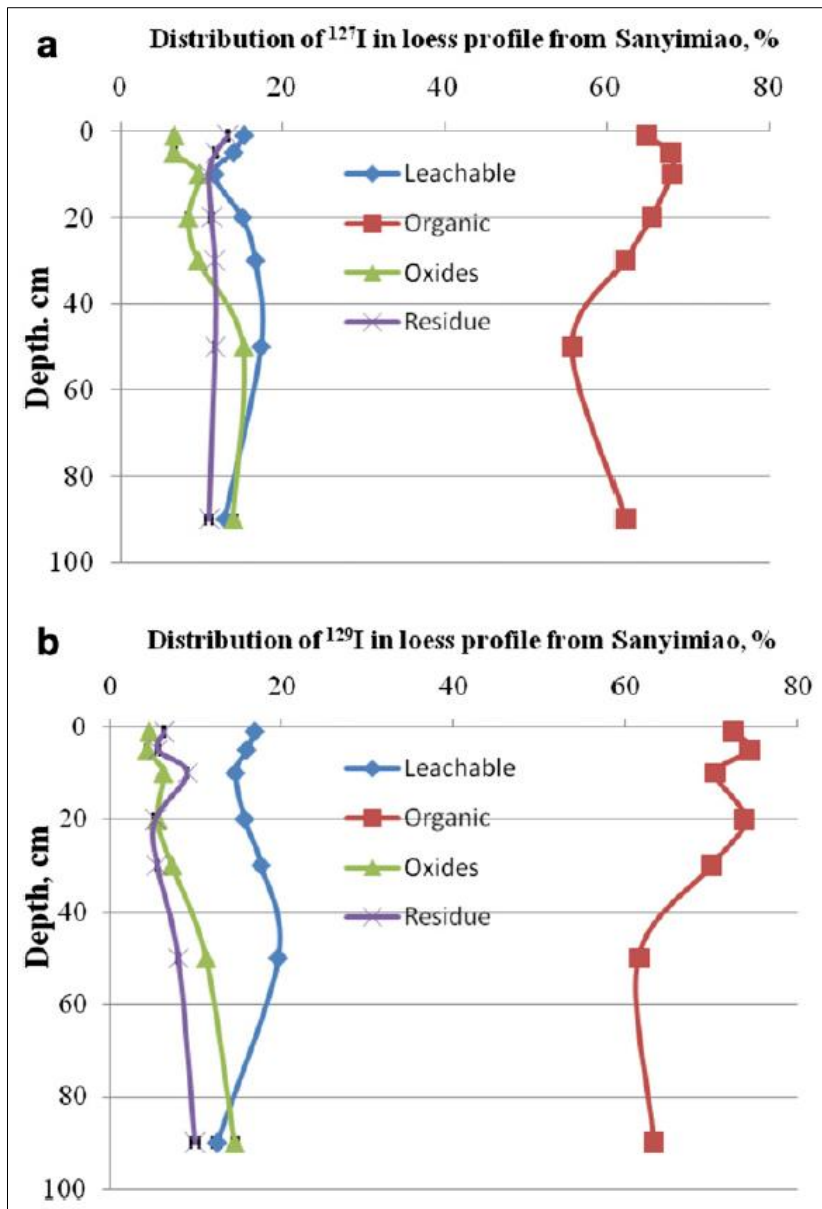


Abbildung 16: Verteilung der Fraktionen von ^{127}I (a) und ^{129}I (b) in Lössprofilen aus Sanyimiao, China. (Luo, Hou et al. 2013)

Wie bereits beschrieben, zeigen die Ergebnisse von Luo et al. Parallelen zu den in dieser Arbeit gefundenen Verteilungen des Iods im Boden. In der organischen Fraktion, welche ebenfalls mittels 0,3 M NaOH extrahiert wurde, befinden sich bei jedem Messwert bei mehr als 60 %, während die weiteren Fraktionen unter 20 % liegen. Der vermessene Rückstand bezieht sich auf die Fraktion, welche mittels eines Pyrolyse-Schrittes gewonnen werden konnte. Das durch die oxidativen Prozesse entstandene elementare Iod I_2 wurde in einer NaOH-NaHSO₃-Lösung aufgefangen. Die Ergebnisse dieses Schrittes sind

in dieser Arbeit mit der restlichen Aktivität des ^{125}I ods in der Festphase nach dem letzten Extraktionsschritt zu vergleichen. Bei Luo et al. liegt der Wert für diese Fraktion sowohl für ^{127}I od als auch für ^{129}I od um die 10 % des gesamten Iod-Inventars des Bodens. Vergleichsweise wurden in dieser Arbeit maximal 7,9 % im Boden detektiert, wobei die Unsicherheit bei der direkten Bodenmessung sehr groß ist.

Anhand der durchgeführten Experimente und der gewonnenen Ergebnisse können mehrere Schlussfolgerungen gezogen werden. Die sequentielle Extraktion von Iod an Bodenproben weist darauf hin, dass es einen eindeutigen Zusammenhang zwischen organischer Substanz und der Sorption von Iod im Boden gibt. Es konnte mittels Natronlauge eine Fraktion aus dem Boden gewonnen werden, welche zwischen 70 und 90 % des Iods beinhaltete. Des Weiteren wird deutlich, dass das Bindungsverhalten von Iod nicht durch die verschiedenen Bodeneigenschaften beeinflusst wird. Bei jeder Extraktion der verschiedenen Böden zeigte sich eine Übereinstimmung der Verteilung des Iods (Iodid) in den erhaltenen Fraktionen. Die größten Anteile in der organischen Phase, geringe Anteile in wasserlöslicher und austauschbarer Phase und kaum bis kein Iod in der metalloxidischen Phase. Allein die absolute Menge, welche sorbiert werden kann, ist abhängig von den Bodeneigenschaften. Es bestätigt sich, dass die Sorptionskapazität von dem jeweiligen Boden abhängig ist, jedoch nicht das Sorptionsmuster.

Es zeigt sich die große Relevanz bezüglich der Charakterisierung der organischen Iodspezies. Dass Iod an organische Substanz bindet, ist schon einige Zeit bekannt, jedoch findet sich in der Literatur keine genaue Definition der stattfindenden Prozesse und entstehenden Spezies. In Angesicht der Zunahme des anthropogenem ^{129}I od durch die Wiederaufarbeitungsanlagen wird die Bedeutsamkeit der Kenntnis über das Bindungsverhalten des Iods deutlich. In Böden mit einem hohen organischen Anteil verbleibt Iod über einen langen Zeitraum. Entsprechend kann es dadurch zu einer Akkumulation des radioaktiven Iod-Isotops in den oberen Bodenschichten kommen, da sich der Großteil der organischen Substanz in diesen Schichten befindet. Bei fehlender Verlagerung in tiefere Erdschichten ist einerseits die Sicherung des Grundwassers gewährleistet, solange die Iod-Konzentration nicht über die Sorptionskapazität des Bodens steigt. Andererseits könnte bei Akkumulation über sehr lange Zeiträume oder bei deutlich erhöhter Freiset-

zung es zu Dosis-relevanten Aktivitäten in den oberen Bodenschichten führen.

Die Veränderung der Extraktionsreihenfolge führt zu einer Verschiebung der Iod-Anteile in den einzelnen Fraktionen. In der durch das Hydroxylaminhydrochlorid gelösten Fraktion wurden zwischen 60 und 80 % des sorbierten Iods wiedergefunden. Entsprechend der hohen Anteile in der metalloxidischen Fraktion wurden im nachfolgenden Extraktionsschritt mit Natronlauge nur die restlichen Iod-Mengen in Lösung gebracht, was zu einer Wiederfindung von 10 – 20 % in der organischen Phase geführt hat. Diese Extraktionsreihenfolge entspricht einer Methode, wie sie in anderen Veröffentlichungen zu diesem Thema zu finden sind. (Hou, Fogh et al. 2003, Hansen, Roos et al. 2011)

Jedoch weichen die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse von den Beobachtungen in der Literatur ab. Hansen et al. untersuchten einen dänischen Boden aus 0 – 10 cm Tiefe und einem IAEA-Referenz Boden (SRM-375) aus 0 – 20 cm Tiefe. Die prozentualen Iod-Gehalte in den verschiedenen Fraktionen zeigten sich wie folgt: 15,9 und 18,2 % in der Eisen-Manganoxid-Fraktion; 46,3 und 58,5 % in der organischen Fraktion, zusammengesetzt aus Huminsäure- und Fulvosäurefraktion. Anzumerken ist, dass Hansen et al. zur Extraktion der metalloxidischen Fraktion die gleichen Bedingungen verwendet hat, wie sie auch in dieser Arbeit durchgeführt wurden. Dennoch unterscheiden sich die Ergebnisse voneinander. In Abbildung 17 sind die Ergebnisse von Hansen et al. graphisch dargestellt.

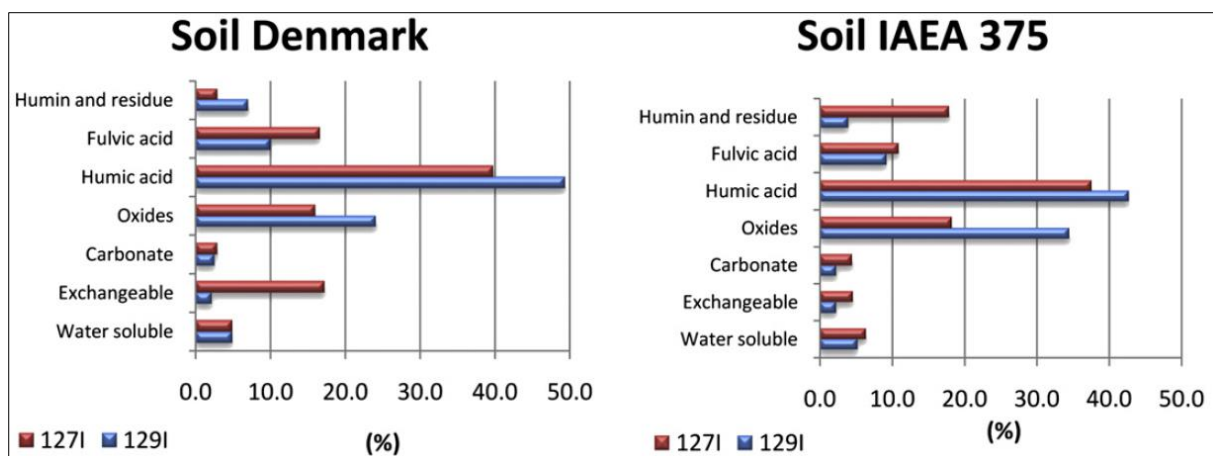


Abbildung 17: Verteilung (%) von ¹²⁹I und ¹²⁷I im Boden "Dänemark" und "IAEA-375". (Hansen, Roos et al. 2011)

Während Hansen et al. nur geringe Mengen Iod (15-35 %) mittels Hydroxylaminhydrochlorid extrahieren konnte, wurden in dieser Arbeit durch diese Art der Extraktion große Anteile (61-77 %) Iod gelöst. Ein Grund für diesen Unterschied kann möglicherweise auf die Präparation der Böden zurückzuführen sein. In dieser Arbeit wurden Referenzböden mit Iod für kurze Zeit in Kontakt gebracht, bevor die Extraktion durchgeführt wurde. Entsprechend kann anhand dieses Laborversuch nicht exakt die in der Natur vorkommenden Sorptionsvorgänge nachvollzogen werden. Hansen et al. analysieren naturbelassene Böden auf den natürlichen Iod-Gehalt. Die Kontaktzeiten dieser Proben mit dem Iod sind vergleichsweise lang und können zu einem anderen Ergebnis führen. Ebenso kann der Einfluss der Applikation des Iods nicht ignoriert werden. In dieser Arbeit wurde das Iod als Iodid dem Boden zugeführt. In den von Hansen et al. untersuchten Böden unterscheidet sich neben der Form der Zugabe des Iods auch im Verhältnis der Isotope zueinander. Während bei den Extraktionen die Proben so gewählt wurden, dass eine Detektion des ^{125}I -Tracers ermöglicht wird, liegen in natürlichen Böden das zu detektierende ^{129}I verglichen mit dem stabilen ^{127}I in viel geringerer Konzentration vor.

Jedoch ziehen Hansen et al. und Hou et al. in ihren Arbeiten ein vergleichbares Fazit. Die Sorption des Iods im Boden kann hauptsächlich mit der organischen Substanz im Boden in Verbindung gebracht werden. Als mögliche Reaktionsmechanismen werden Iodierung von phenolischen Gruppen, Aminen und Thiol-Gruppen gesehen, obwohl genaue Reaktionsmechanismen in natürlichen Bodenproben nicht genau beschrieben werden. (Hansen, Roos et al. 2011)

Unsicherheitsbetrachtung

Innerhalb dieser Arbeit könnte es aufgrund verschiedener Faktoren zu Unsicherheiten gekommen sein. Die Verwendung von realen Bodenproben zur Charakterisierung des Sorptionsverhaltens profitiert davon, dass die Betrachtung näher an den natürlichen Umweltbedingungen liegt. Aufgrund der Inhomogenität solcher Realproben kann es aber zu einer größeren Variation der Ergebnisse kommen.

Bei der Betrachtung der experimentellen Schritte konnten weitere potentielle Fehler-

quellen erkannt werden. Da Iod bei Raumtemperatur flüchtig ist, kann es bei der Arbeit zu Verlusten gekommen sein, welche sich wiederum auf die gemessenen Countraten ausgewirkt haben können.

Die gemessenen Countraten spiegeln die Aktivität in den jeweiligen Flüssigphasen wider. Eine direkte Messung des Bodens auf den Iod-Gehalt wurde nur im finalen Schritt durchgeführt. Anhand der Aktivitäten der Flüssigphasen wurde mittels einer Referenzprobe mit gleicher Aktivität, jedoch ohne Bodenzusatz, die im Boden verbliebene Aktivität berechnet. Entsprechend handelt es sich dabei um einen rein rechnerisch ermittelten Wert für den prozentual im Boden befindlichen Anteil des Iods. Dies ist eine Fehlerquelle, da keine direkte Messung des Bodens erfolgt ist und es zu zusätzlichen Fehlern bei rechnerisch ermittelten Werten kommt.

Zwischen den Extraktionsschritten wurde die jeweilige Fraktion nach Entnahme der Probe von der Bodenmasse getrennt; die Flüssigphase dekantiert und verworfen. Bei jedem dieser Vorgänge kann es zu Verlusten an Bodenmasse gekommen sein, da aufgrund der Kohäsion trotz langsamen Dekantierens Feststoffpartikel mit der Flüssigkeit aufgeschwemmt worden sein können. Durch einen solchen wiederkehrenden Schritt kann es zu einer Akkumulation von kleinen Fehlern bezüglich der exakten, verbliebenden Bodenmasse gekommen sein.

Der verwendete Natrium-Iodid-Detektor ist auf die Messung von auf Kohlefilter fixierte Flüssigkeiten ausgerichtet. Bei der Messung von Bodenproben zeigte sich, besonders im Falle des analysierten Säulenmaterials, eine große Standardabweichung zwischen den Einzelproben. Diese Abweichungen können nicht nur auf die Messunsicherheit des Detektors zurückgeführt werden. Da es sich beim ^{125}I um sehr schwache Strahlung handelt, kann es zu Selbstabsorptionseffekten gekommen sein. Die entstehende Strahlung wird durch die eigene Materie der Probe abgeschwächt und beeinflusst somit das Ergebnis der Messung.

Ein weiterer Fehler kann durch die Tatsache entstanden sein, dass die Böden vor der Zugabe der Extraktionslösungen nicht erneut getrocknet wurden. Die in einer Extraktion berechneten Anteile der Fraktionen beziehen sich zwar auf die Trockenmasse des Bodens, jedoch wurde die Trockenmasse für die Proben nur mathematisch bestimmt. Aus zehn zuvor getrockneten Bodenproben wurde der prozentuale Wasseranteil berechnet,

welcher bei der Extraktion als Wert für die Bodenfeuchtigkeit genommen wurde. Durch diese Methode kann es zu einem Fehler im Ergebnis der wasserlöslichen Fraktion gekommen sein. Bei der Trocknung von Böden vor einer sequentiellen Extraktion wird einerseits sichergestellt, dass kein Wasser mehr im Boden ist, sodass nur an die Festphase gebundene Elemente und Moleküle wieder gelöst werden. Andererseits führt die Trocknung zu einer Ausbildung von Kristallstrukturen, besonders im Fall von in Lösung vorliegender Salze. Diese würden durch das deionisierte Wasser gelöst werden und in der entsprechenden Fraktion vorliegen.

Ausblick der Arbeit

Diese Arbeit kann in mehreren Formen als Grundlage für weitere Forschungen verwendet werden. In der Charakterisierung der im Boden vorkommenden Organo-Iodspezies findet sich ein wesentlicher Punkt zum Verständnis des Sorptionsverhaltens. Für die Analyse können mehrere Materialien und Methoden verwendet werden. Dazu gehören spektroskopische Nachweisverfahren wie XANES und EXAFS, aber auch chromatographische Trennungen mit massenspektrometrischer Detektion. Die Bestimmung der wahrscheinlichsten Iodspezies steht bei diesen Verfahren im Mittelpunkt, da aufgrund der Vielzahl an im Boden vorhandenen organischen (Makro-)Molekülen nur die signalstärksten Verbindungen möglicherweise weiter charakterisiert werden können. Eine vorgeschaltete Trennung von Fulvo- und Huminsäuren könnte dazu noch einen Hinweis darauf geben, ob Iod eher an aliphatische oder aromatische System bindet. (Shimamoto and Takahashi 2008, Shimamoto, Takahashi et al. 2011)

Eine weitere Möglichkeit für die Speziation organischer Iod-Verbindungen bietet die Erstellung und Verwendung von Van-Krelen-Diagrammen. Anhand dieser Diagramme lassen sich die funktionelle Gruppen darstellen, was bei der Betrachtung von Extrakten zu einer weiteren Option zur Charakterisierung der möglichen Iodverbindungen führen könnte. Als problematisch kann dabei die Stabilität der Organo-Iodverbindungen angesehen werden.

Die Betrachtung der mikrobiellen Aktivität auf die Sorption des Iods im Boden könnte eine weitere potentielle Forschungsrichtung auf Grundlage dieser Arbeit darstellen. Sterilisierte Böden zeigen geringe Kapazitäten für Iod auf und ein leicht verändertes Ergeb-

nis der Extraktion. Durch mehrere Experimente mit sterilen und natürlichen Böden, welchen Nährlösungen zur Steigerung der mikrobiellen Aktivität zugegeben werden, kann der biologische Einfluss auf die Sorption geklärt werden. Sollte bis zu diesem Zeitpunkt Wissen über die Iodspezies vorhanden sein, könnten folglich Querverbindungen zu der Bildung der Spezies gezogen werden.

Des Weiteren sollte infolge der Arbeit eine Änderung des Sorptionsverhaltens bei Verwendung anderer Iodspezies bei Aufgabe auf den Boden betrachtet werden. Darunter fällt besonders das Iodat, welches potentiell eine stärkere Bindung zu der metalloxidischen Phase aufweisen sollte. Hinweise auf einen solchen Zusammenhang zwischen dieser Iodspezies und den Bindungsstellen im Boden finden sich in der Literatur. (Dai, Zhang et al. 2004, Dai, Zhang et al. 2009) Eine sequentielle Extraktion sollte detaillierte Erkenntnisse in dieser Fragestellung liefern.

6. Genutzte Literatur und Referenzen

Chen, C. L., X. K. Wang, H. Jiang and W. P. Hu (2007). "Direct observation of macromolecular structures of humic acid by AFM and SEM." Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects **302**(1-3): 121-125.

Dai, J. L., M. Zhang, Q. H. Hu, Y. Z. Huang, R. Q. Wang and Y. G. Zhu (2009). "Adsorption and desorption of iodine by various Chinese soils: II. Iodide and iodate." Geoderma **153**(1-2): 130-135.

Dai, J. L., M. Zhang and Y. G. Zhu (2004). "Adsorption and desorption of iodine by various Chinese soils - I. Iodate." Environment International **30**(4): 525-530.

Englund, E., A. Aldahan, X. L. Hou, R. Petersen and G. Possnert (2010). "Speciation of iodine (I-127 and I-129) in lake sediments." Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms **268**(7-8): 1102-1105.

Ernst, T., S. Szidat, J. Handl, D. Jakob, R. Michel, C. Schnabel, H. A. Synal, F. J. S. Arevalo, I. Benne, J. Boess, E. Gehrt, A. Capelle, J. Schneider, W. Schafer and J. Bottcher (2003). "Migration of iodine-129 and iodine-127 in soils." Kerntechnik **68**(4): 155-167.

Firestone, R. B. and V. S. Shirley (1997). "Table of isotopes (8th edition)." Nuclear Energy-Journal of the British Nuclear Energy Society **36**(6): 401-401.

Fraunhofer_IME. "Internetseite zur Übersicht über die RefeSol-Böden."

Funk, W., Dammann, V., Donnevert, G. (2005). Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie Weinheim, Germany, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.

Hansen, V., P. Roos, A. Aldahan, X. L. Hou and G. Possnert (2011). "Partition of iodine (I-129 and I-127) isotopes in soils and marine sediments." Journal of Environmental Radioactivity **102**(12): 1096-1104.

Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B. (2012). Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. Rüdigerstraße 12, D-70469 Stuttgart, Germany, Georg Thieme Verlag KG.

Hou, X. L., C. L. Fogh, J. Kucera, K. G. Andersson, H. Dahlgaard and S. P. Nielsen (2003). "Chemical fractionation of iodine-129 and cesium-137 in Chernobyl contaminated soil and Irish Sea sediment." Environmental Radiochemical Analysis **11**(291): 410-417.

Hou, X. L., C. L. Fogh, J. Kucera, K. G. Andersson, H. Dahlgaard and S. P. Nielsen (2003). "Iodine-129 and Caesium-137 in Chernobyl contaminated soil and their chemical fractionation." Science of the Total Environment **308**(1-3): 97-109.

Hou, X. L., V. Hansen, A. Aldahan, G. Possnert, O. C. Lind and G. Lujaniene (2009). "A review on speciation of iodine-129 in the environmental and biological samples."

Analytica Chimica Acta **632**(2): 181-196.

J. Lehto, X. H. (2011). Chemistry and Analysis of Radionuclides. Weinheim, Germany, WILEY-VCH Verlag & Co.

Jeschke, F. (2007). Einfluss von Gammastrahlung auf die Sorptionsfähigkeit von Organotonen für Iod, Leibniz Universität Hannover.

Kiprof, P. (2005). "The nature of iodine oxygen bonds in hypervalent 10-I-3 iodine compounds." Arkivoc: 19-25.

Lecoq, P., Annenkov, A. (2006). Inorganic Scintillators for Detector Systems. Heidelberg, Germany, Springer-Verlag.

Lehmann, J. and M. Kleber (2015). "The contentious nature of soil organic matter." Nature **528**(7580): 60-68.

Luo, M. Y., X. L. Hou, W. J. Zhou, C. H. He, N. Chen, Q. Liu and L. Y. Zhang (2013). "Speciation and migration of I-129 in soil profiles." Journal of Environmental Radioactivity **118**: 30-39.

Michel, R. (2005). Long-lived radionuclides in the environment: On the radioecology of Iodine-129, Leibniz Universität Hannover, Germany.

Michel, R., A. Daraoui, M. Gorny, D. Jakob, R. Sachse, L. Tosch, H. Nies, I. Goroncy, J. Herrmann, H. A. Synal, M. Stocker and V. Alfimov (2012). "Iodine-129 and iodine-127 in European seawaters and in precipitation from Northern Germany." Science of the Total Environment **419**: 151-169.

Neufingerl, F. (2007). Chemie 1: Allgemeine und Anorganische Chemie. Wien, Austria, Jugend und Volk.

P. Lyday, T. K. (2015). Iodine and Iodine Compounds. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, Germany, Wiley-VCH Verlag & Co.

R. Nieder, D. B. (2008). Soil Organic Matter Characterization. Carbon and Nitrogen in the Terrestrial Environment. USA, Springer Sciences: 81-110.

Roger, G. M., S. Durand-Vidal, O. Bernard, G. Meriguet, S. Altmann and P. Turq (2010). "Characterization of humic substances and polyacrylic acid: A high precision conductimetry study." Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects **356**(1-3): 51-57.

Salminen, R. (2007). "The Geochemical Atlas of Europe Continent-wide distribution patterns of elements." Geochimica Et Cosmochimica Acta **71**(15): A869-A869.

Schachtschabel, S. (2010). Lehrbuch der Bodenkunde. Heidelberg.

Shimamoto, Y. S. and Y. Takahashi (2008). "Superiority of K-edge XANES over L-III-edge XANES in the speciation of iodine in natural soils." Analytical Sciences **24**(3): 405-409.

Shimamoto, Y. S., Y. Takahashi and Y. Terada (2011). "Formation of Organic Iodine Supplied as Iodide in a Soil-Water System in Chiba, Japan." Environmental Science & Technology **45**(6): 2086-2092.

Sicius, H. (2016). Halogene: Elemente der siebten Hauptgruppe. Wiesbaden, Germany, Springer Fachmedien

Stevenson, F. J. (1994). Humus Chemistry. USA, John Wiley & Sons.

TERRA, U. (1999). "VII.HG. Halogene." Retrieved 09.09.2016, 2016.

W. Bechmann, J. S. (2009). Einstieg in die Physikalische Chemie für Nebenfächer. Wiesbaden.

Walther, C. (2014). Nukleare Analysenmethoden und Radioanalytik. Messgeräte. Leibniz University Hannover, Institute for Radioecology and Radiation Protection.

Wershaw, R. L. (2000). The Study of Humic Substances - In Search of a Paradigm. Humic Substances: Versatile Components of Plants, Soils and Water. E. A. G. a. G. Davies. Cambridge, The Royal Society of Chemistry.

Whitehead, D. C. (1984). "The Distribution and Transformations of Iodine in the Environment." Environment International **10**(4): 321-339.

Ziechmann, W. (2000). Humic Substances and Humification. Humic Substances: Versatile Components of Plants, Soils and Water. E. A. G. a. G. Davies. Cambridge, The Royal Society of Chemistry.

7. Anhang

7.1 Abbildungen

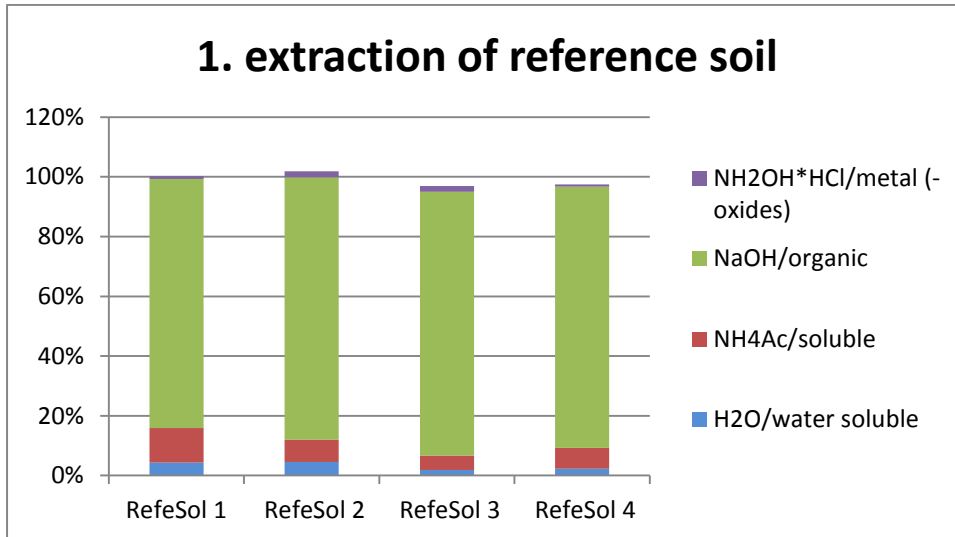


Abbildung 18: 1. Extraktion der Referenzböden ohne die Fraktion des nicht sorbierten Iods.

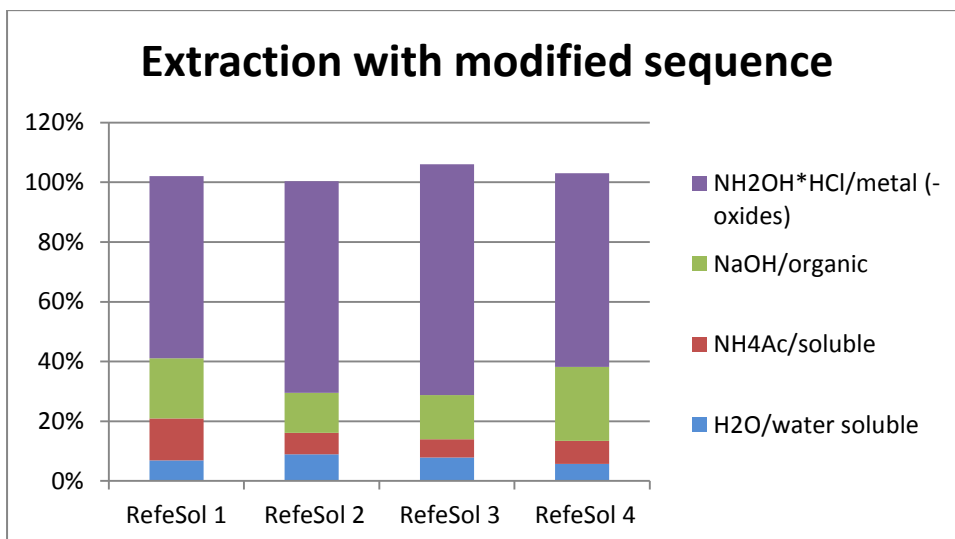


Abbildung 19: Extraktion der Referenzböden mit geänderter Reihenfolge ohne die Fraktion des nicht sorbierten Iods.

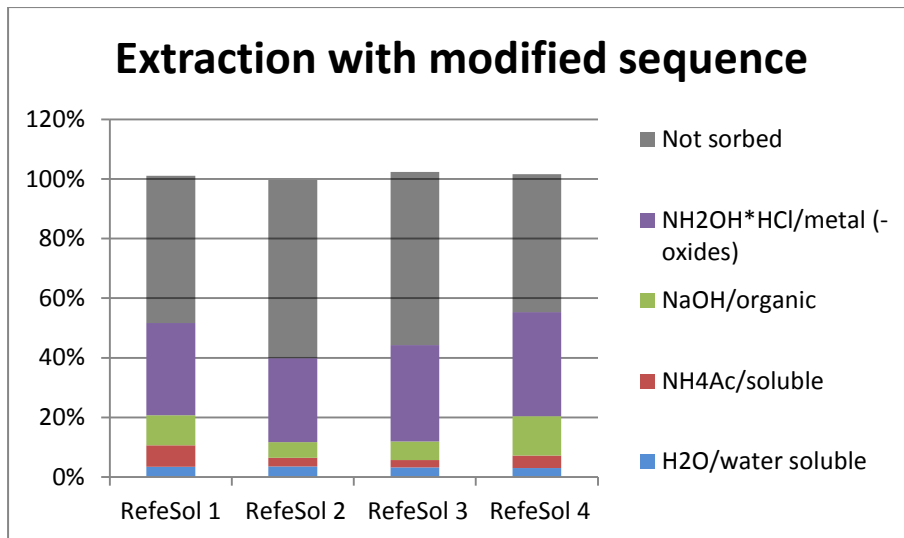


Abbildung 20: Extraktion der Referenzböden mit geänderter Reihenfolge.

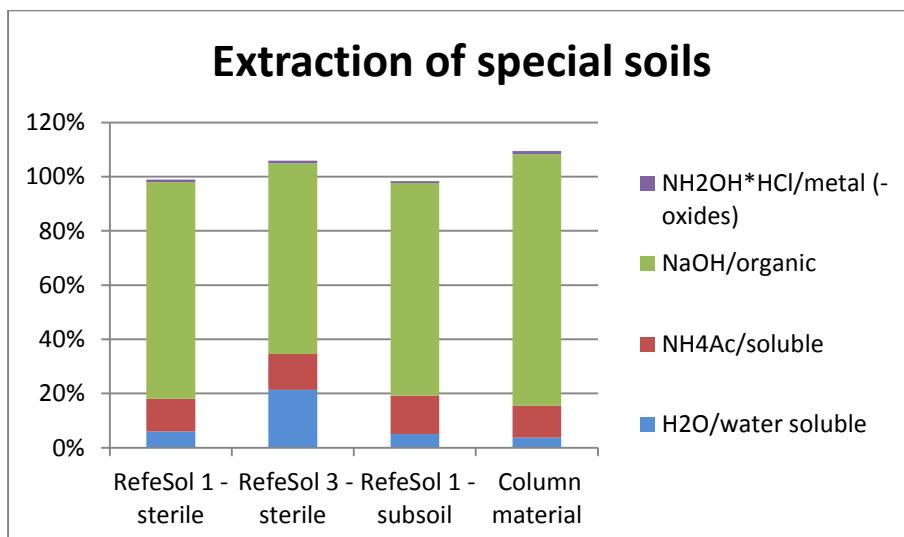


Abbildung 21: Extraktion der ausgewählten Referenzböden ohne die Fraktion des nicht sorbierten Iods.

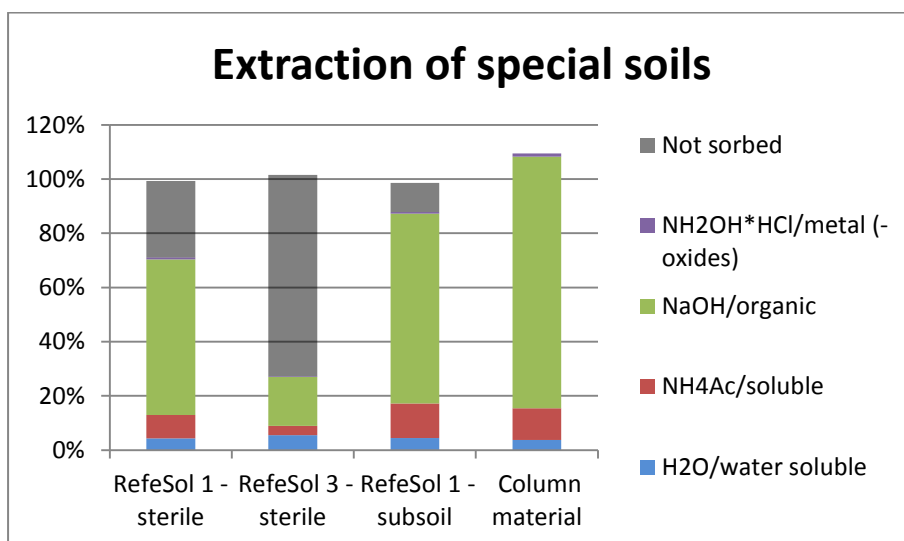


Abbildung 22: Extraktion der ausgewählten Referenzböden.

2. extraction of reference soil

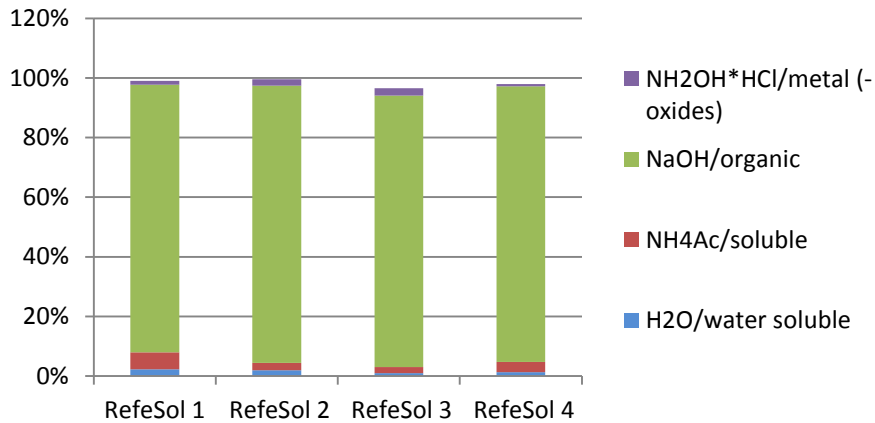


Abbildung 23: 2. Extraktion der Referenzböden ohne die Fraktion des nicht sorbierten Iods.

1st Extraction: RefeSol 1

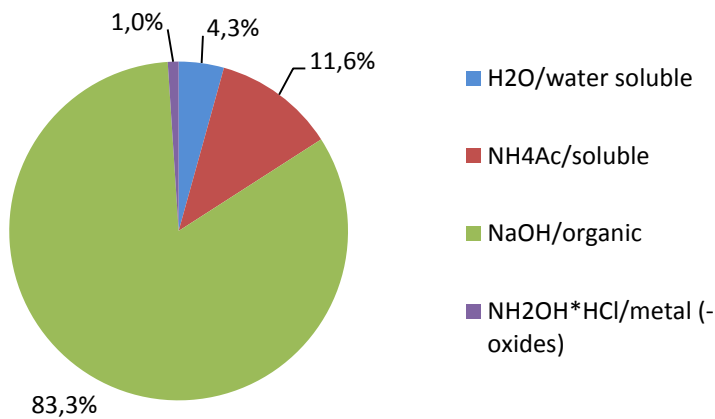


Abbildung 24: 1. Extraktion des RefeSol 1 ohne die Fraktion des nicht sorbierten Iods.

1st Extraction: RefeSol 2

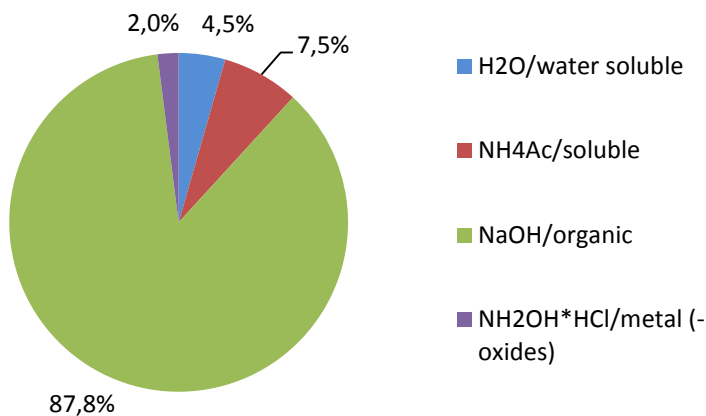


Abbildung 25: 1. Extraktion des RefeSol 2 ohne die Fraktion des nicht sorbierten Iods.

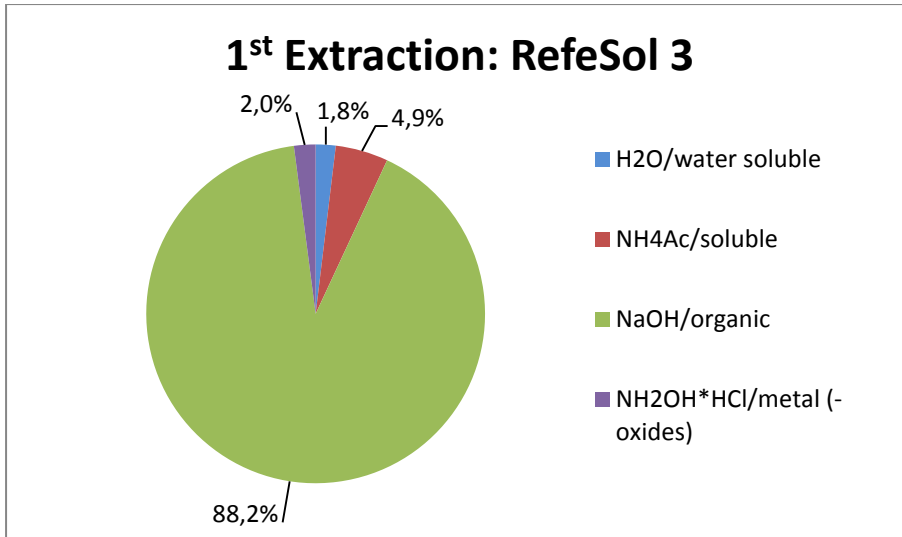


Abbildung 26: 1. Extraktion des RefeSol 3 ohne die Fraktion des nicht sorbierten Iods.

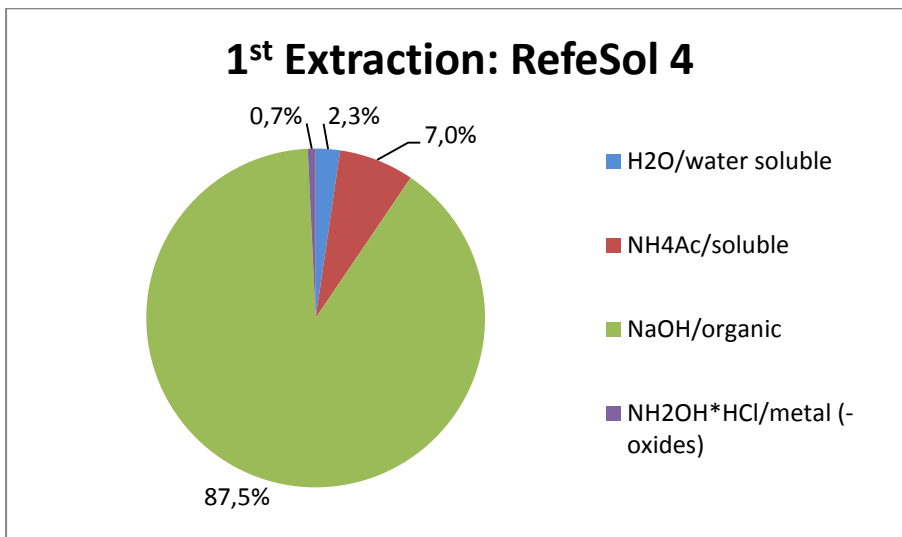


Abbildung 27: 1. Extraktion des RefeSol 4 ohne die Fraktion des nicht sorbierten Iods.

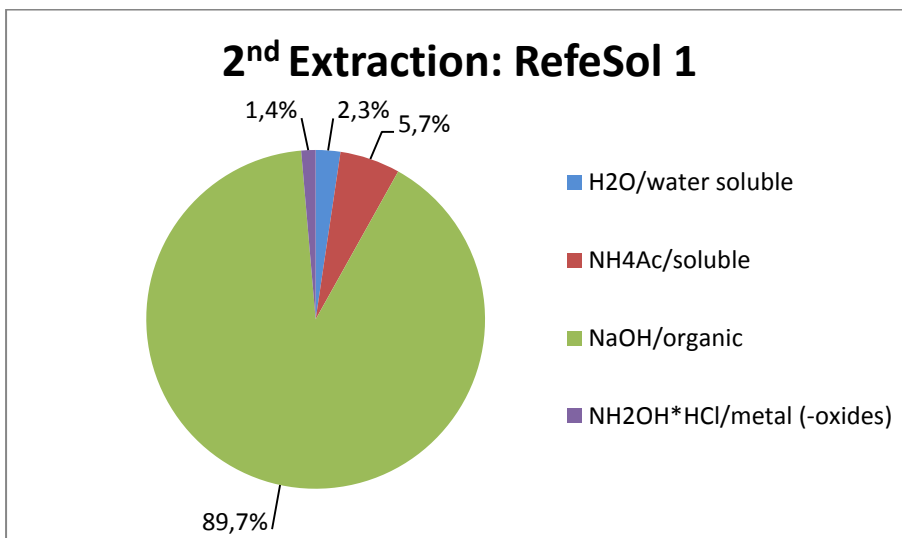


Abbildung 28: 2. Extraktion des RefeSol 1 ohne die Fraktion des nicht sorbierten Iods.

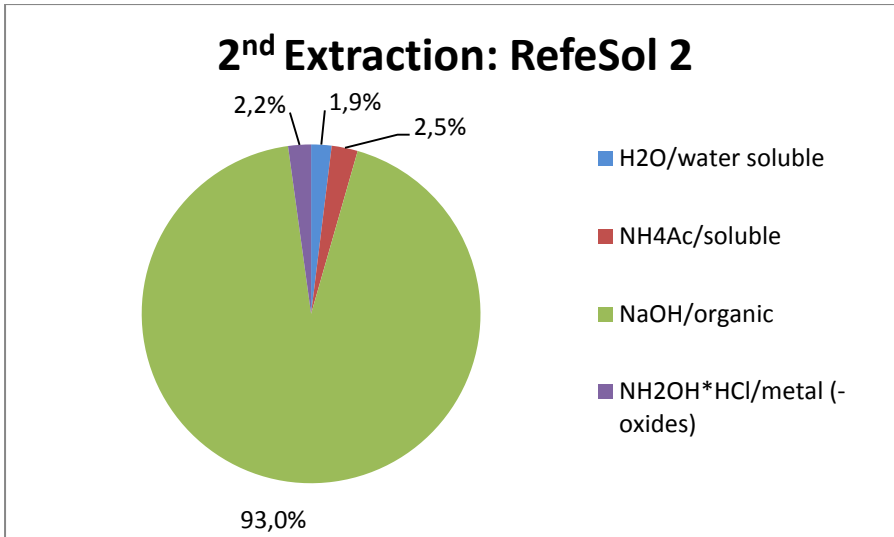


Abbildung 29: 2. Extraktion des RefeSol 2 ohne die Fraktion des nicht sorbierten Iods.

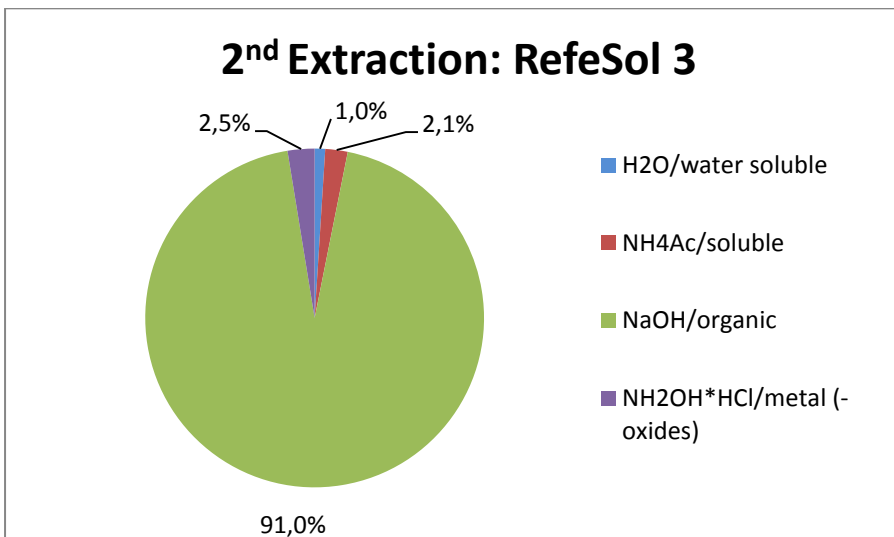


Abbildung 30: 2. Extraktion des RefeSol 3 ohne die Fraktion des nicht sorbierten Iods.

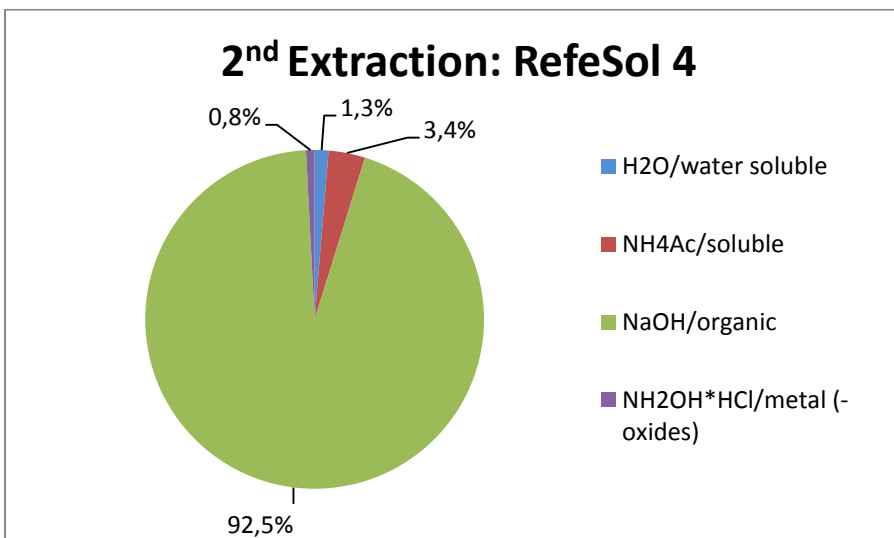


Abbildung 31: 2. Extraktion des RefeSol 4 ohne die Fraktion des nicht sorbierten Iods.

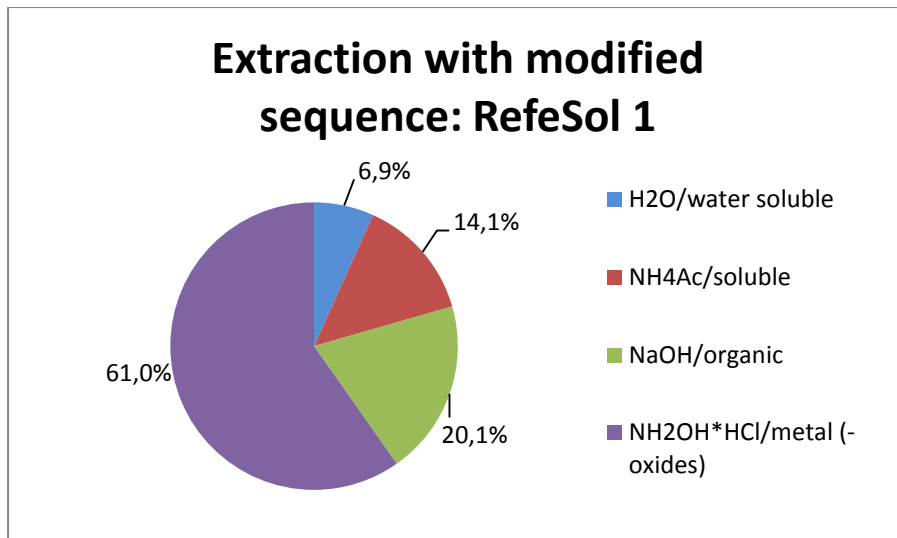


Abbildung 32: Extraktion mit geänderter Reihenfolge: RefeSol 1 ohne die Fraktion des nicht sorbierten Iods.

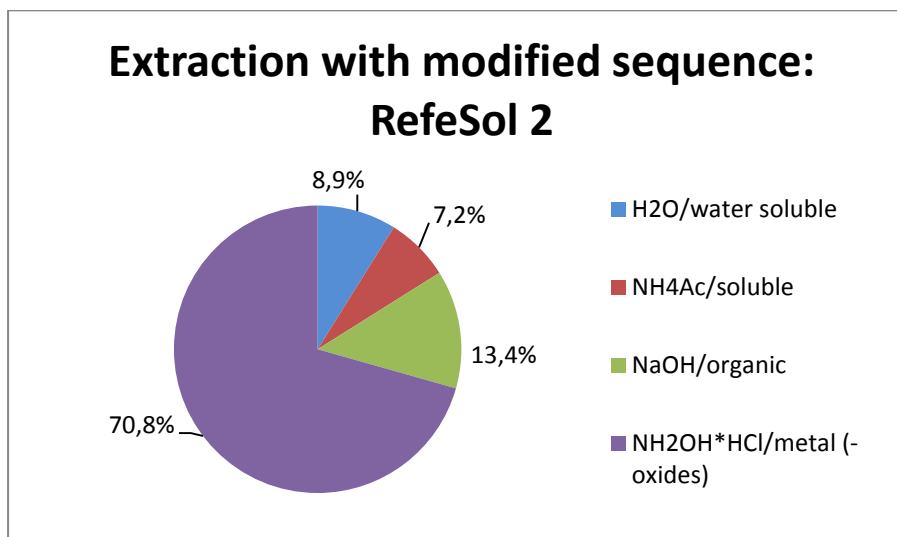


Abbildung 33: Extraktion mit geänderter Reihenfolge: RefeSol 2 ohne die Fraktion des nicht sorbierten Iods.

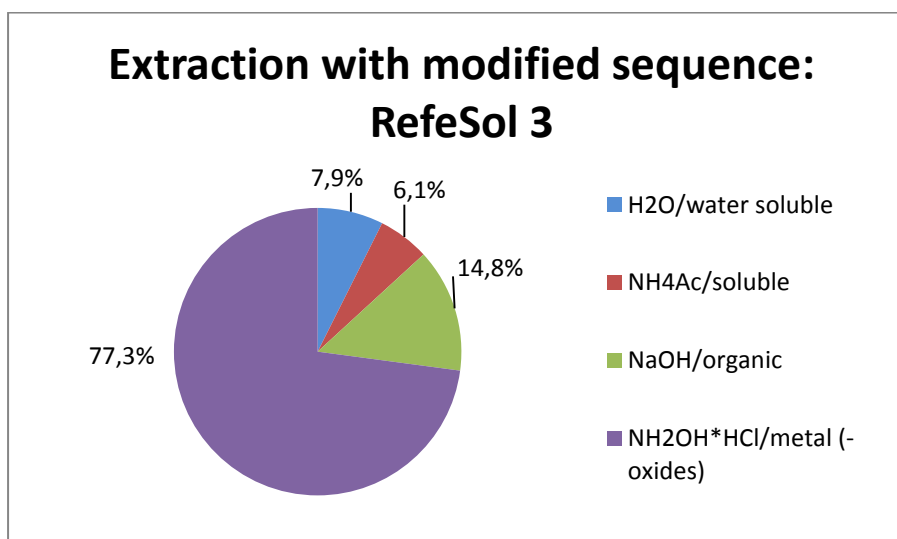


Abbildung 34: Extraktion mit geänderter Reihenfolge: RefeSol 3 ohne die Fraktion des nicht sorbierten Iods.

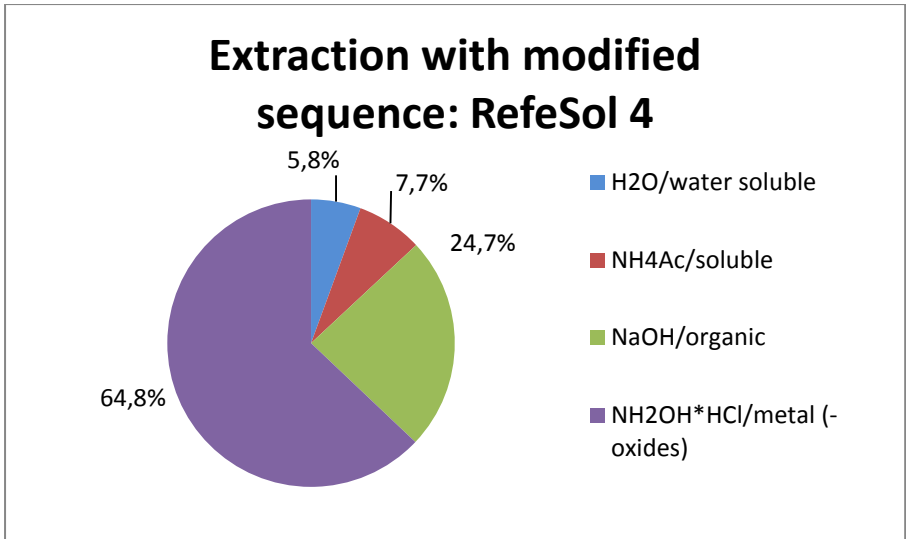


Abbildung 35: Extraktion mit geänderter Reihenfolge: RefeSol 4 ohne die Fraktion des nicht sorbierten Iods.

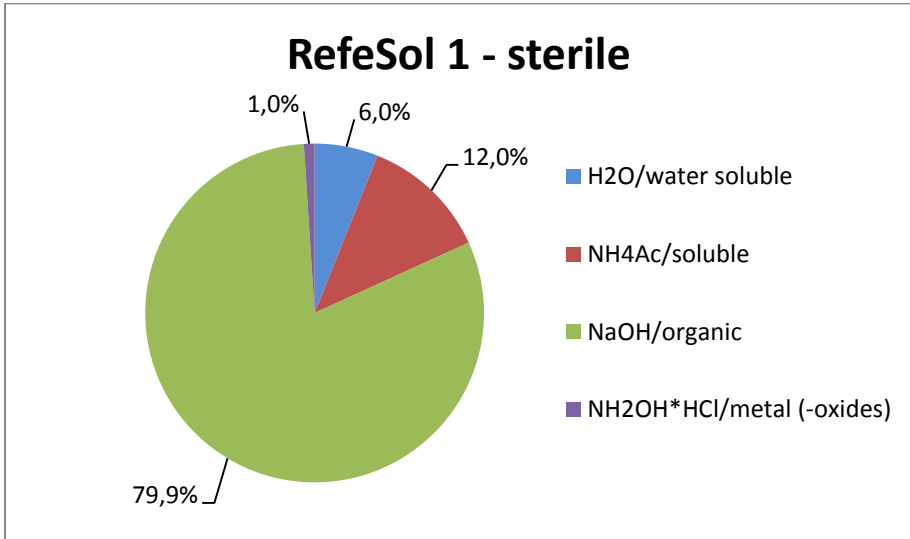


Abbildung 36: Extraktion des sterilen RefeSol 1 ohne die Fraktion des nicht sorbierten Iods.

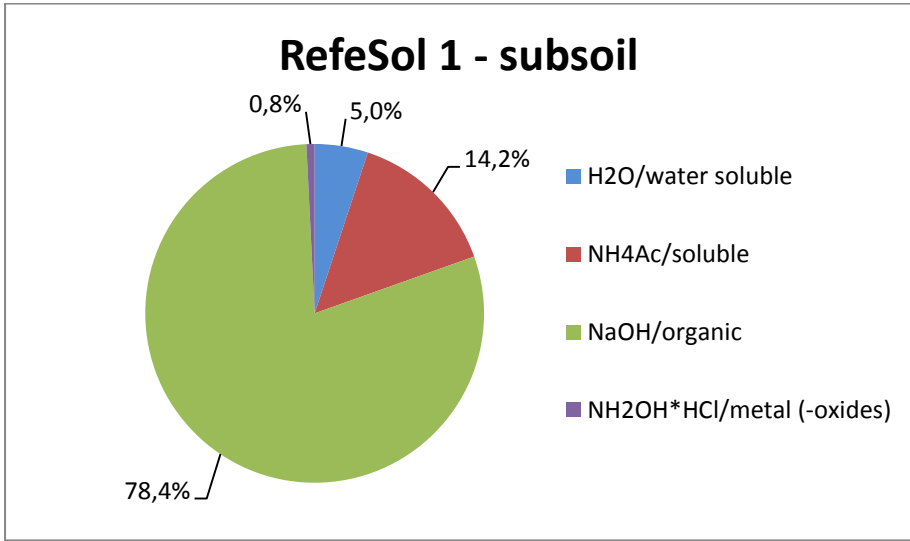


Abbildung 37: Extraktion des RefeSol 1 Unterbodens (30-80 cm) ohne die Fraktion des nicht sorbierten Iods.

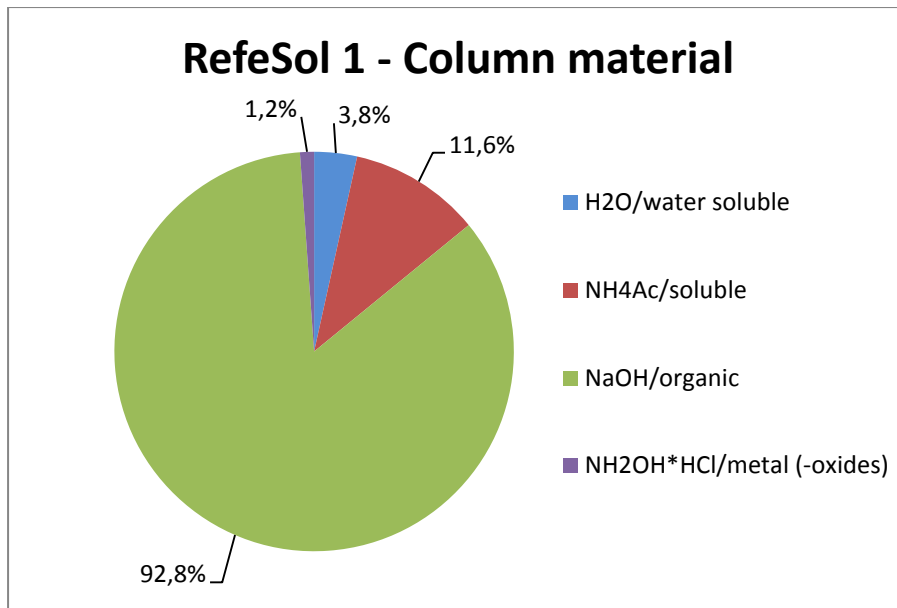


Abbildung 38: Extraktion des RefeSol 1 aus einem Säulenversuch ohne die Fraktion des nicht sorbierten Iods.

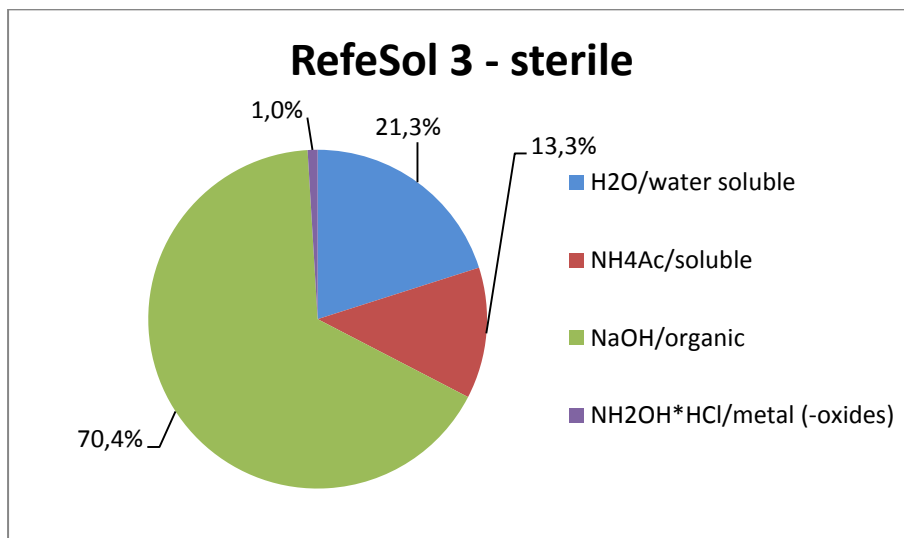


Abbildung 39: Extraktion des sterilen RefeSol 3 ohne Fraktion des nicht sorbierten Iods.

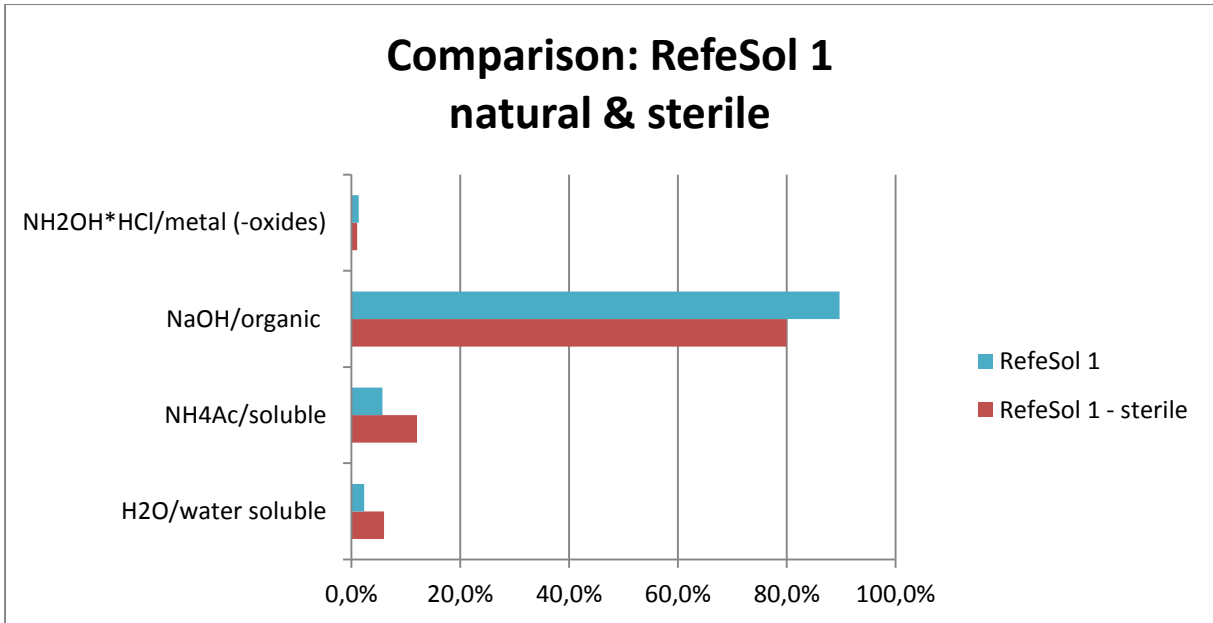


Abbildung 40: Vergleich der Fraktionen des RefeSol 1: naturbelassen und sterilisiert.

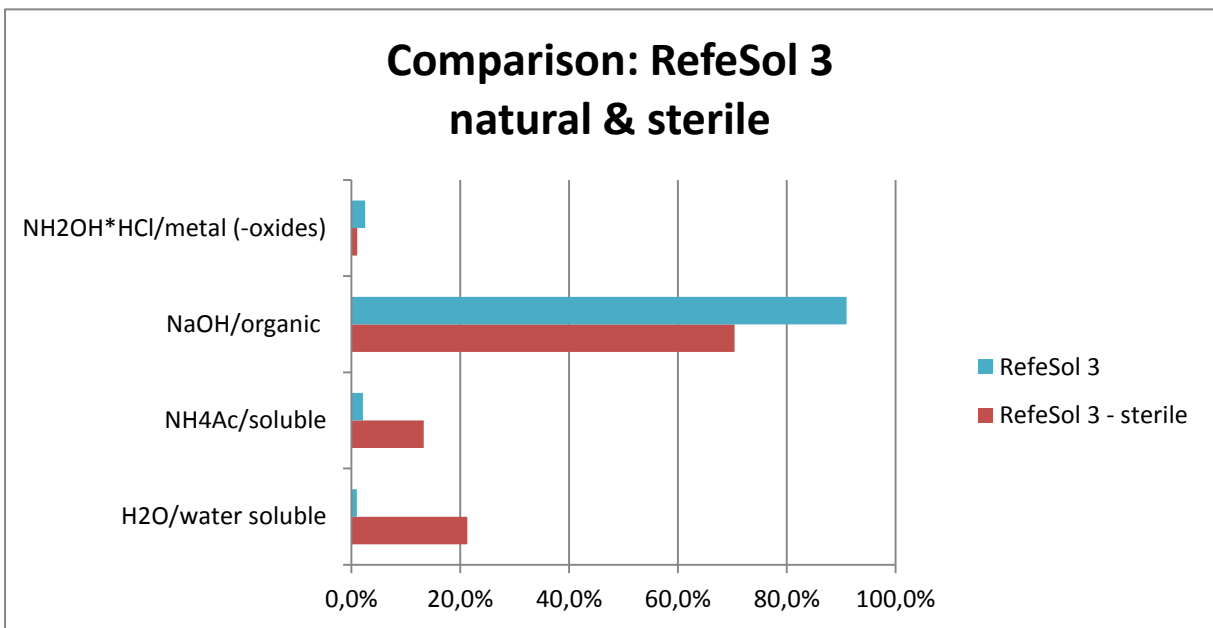


Abbildung 41: Vergleich der Fraktionen des RefeSol 3: naturbelassen und sterilisiert.

7.2 Tabellen

Tabelle 15: Ergebnisse der 1. Extraktion bezogen normiert auf das sorbierte Iod.

1. Extraction	H ₂ O/water soluble	NH ₄ Ac/soluble	NaOH/organic	NH ₂ OH*HCl/metal (-oxides)	total amount extracted	in soil
R 1.1	4,52%	11,85%	82,60%	1,13%	100,09%	1,47%
R 1.2	4,14%	11,41%	83,98%	0,93%	100,46%	1,97%
Mean	4,33%	11,63%	83,29%	1,03%	100,27%	1,72%
Std. Dev.	0,27%	0,31%	0,98%	0,14%	0,27%	0,35%
R 2.1	5,48%	8,56%	87,75%	2,26%	104,05%	3,27%
R 2.2	3,56%	6,43%	87,87%	1,83%	99,69%	2,89%
Mean	4,52%	7,49%	87,81%	2,04%	101,87%	3,08%
Std. Dev.	1,36%	1,50%	0,08%	0,30%	3,09%	0,27%
R 3.1	1,74%	5,11%	87,03%	1,97%	95,84%	3,18%
R 3.2	1,96%	4,64%	89,46%	2,02%	98,08%	2,93%
Mean	1,85%	4,87%	88,25%	1,99%	96,96%	3,05%
Std. Dev.	0,16%	0,33%	1,71%	0,04%	1,58%	0,17%
R 4.1	2,35%	7,31%	86,92%	0,70%	97,28%	1,24%
R 4.2	2,17%	6,65%	88,00%	0,76%	97,58%	0,89%
Mean	2,26%	6,98%	87,46%	0,73%	97,43%	1,07%
Std. Dev.	0,12%	0,47%	0,76%	0,04%	0,22%	0,25%

Tabelle 16: Ergebnisse der 1. Extraktion bezogen normiert auf das hinzugegebene Iod.

1. Extrac-tion	H ₂ O/water solub- le	NH ₄ Ac/solubl e	NaOH/organi c	NH ₂ OH*HCl/metal (- oxides)	Not sor- bed	total amount extrac- ted	in soil
R 1.1	3,35%	8,79%	61,32%	0,84%	25,76%	74,30%	1,09 %
R 1.2	2,97%	8,19%	60,29%	0,67%	28,21%	72,12%	1,42 %
Mean	0,03%	0,08%	0,61%	0,01%	0,27%	0,73%	0,01 %
Std. Dev.	0,27%	0,43%	0,73%	0,12%	1,73%	1,54%	0,23 %
R 2.1	1,86%	2,90%	29,73%	0,76%	66,13%	35,25%	1,11 %
R 2.2	3,41%	6,15%	84,06%	1,75%	4,33%	95,37%	2,76 %
Mean	0,03%	0,06%	0,84%	0,02%	0,04%	0,95%	0,03 %
Std. Dev.	1,10%	2,30%	38,42%	0,70%	43,69%	42,51%	1,17 %
R 3.1	1,63%	4,79%	81,62%	1,85%	6,22%	89,88%	2,98 %
R 3.2	1,84%	4,36%	84,06%	1,90%	6,03%	92,16%	2,75 %
Mean	0,02%	0,05%	0,83%	0,02%	0,06%	0,91%	0,03 %
Std. Dev.	0,15%	0,30%	1,73%	0,04%	0,13%	1,61%	0,82 %

R 4.1	2,14%	6,68%	79,40%	0,64%	8,65%	88,86%	0,26%
R 4.2	2,01%	6,15%	81,31%	0,70%	7,60%	90,17%	0,00%
Mean	0,02%	0,06%	0,80%	0,01%	0,08%	0,90%	0,13%
Std. Dev.	0,10%	0,38%	1,35%	0,04%	0,74%	0,92%	0,18%

Tabelle 17: Ergebnisse der 2. Extraktion bezogen normiert auf das sorbierte Iod.

2. Extraction	H ₂ O/water soluble	NH ₄ Ac/soluble	NaOH/organic	NH ₂ OH*HCl/metal (-oxides)	total amount extracted	in soil
R 1.1	2,27%	5,74%	90,25%	1,56%	99,82%	2,40%
R 1.2	2,32%	5,87%	89,15%	1,33%	98,67%	2,72%
R 1.3	2,41%	5,49%	89,67%	1,16%	98,73%	2,74%
Mean	2,33%	5,70%	89,69%	1,35%	99,07%	2,62%
Std. Dev.	0,07%	0,19%	0,55%	0,20%	0,65%	0,19%
R 2.1	1,70%	2,38%	93,39%	2,47%	99,94%	4,42%
R 2.2	2,20%	2,66%	92,15%	2,02%	99,03%	4,80%
R 2.3	1,91%	2,38%	93,32%	2,03%	99,64%	4,10%
Mean	1,94%	2,48%	92,95%	2,17%	99,54%	4,44%

2. Extraction	H ₂ O/water soluble	NH ₄ Ac/soluble	NaOH/organic	NH ₂ OH*HCl/metal (-oxides)	total amount extracted	in soil
Std. Dev.	0,25%	0,16%	0,70%	0,26%	0,47%	0,35%
R 3.1	0,96%	2,00%	90,71%	2,36%	96,03%	7,12%
R 3.2	0,98%	2,30%	90,40%	2,56%	96,24%	7,18%
R 3.3	0,96%	1,89%	91,92%	2,52%	97,28%	8,62%
Mean	0,97%	2,06%	91,01%	2,48%	96,51%	7,64%
Std. Dev.	0,01%	0,21%	0,80%	0,10%	0,67%	0,85%
R 4.1	1,26%	3,43%	92,91%	0,91%	98,51%	1,72%
R 4.2	1,33%	3,38%	91,74%	0,76%	97,21%	1,61%
R 4.3	1,29%	3,43%	92,71%	0,74%	98,17%	0,89%
Mean	1,29%	3,42%	92,45%	0,80%	97,96%	1,41%
Std. Dev.	0,04%	0,03%	0,63%	0,09%	0,67%	0,45%

Tabelle 18: Ergebnisse der 2. Extraktion normiert auf das hinzugegebene Iod.

2. Extrac- tion	H ₂ O/water solub- le	NH ₄ Ac/solubl e	NaOH/organi c	NH ₂ OH*HCl/metal (- oxides)	Not sorbed	total amount extract- ed	in soil
R 1.1	2,03%	5,12%	80,54%	1,40%	0,11%	87,69%	2,29 %
R 1.2	2,08%	5,25%	79,79%	1,19%	0,10%	87,12%	2,35 %
R 1.3	2,19%	5,01%	81,82%	1,06%	0,09%	89,02%	3,15 %
Mean	0,02%	0,05%	0,81%	0,01%	0,10%	0,88%	0,03 %

2. Extraction	H ₂ O/water soluble	NH ₄ Ac/soluble	NaOH/organic	NH ₂ OH*HCl/metal (-oxides)	Not sorbed	total amount extracted	in soil
Std. Dev.	0,09%	0,12%	1,02%	0,17%	0,01%	0,98%	0,48%
R 2.1	1,66%	2,32%	91,00%	2,40%	0,03%	94,97%	4,45%
R 2.2	2,14%	2,59%	89,71%	1,96%	0,03%	94,45%	4,09%
R 2.3	1,86%	2,32%	90,93%	1,97%	0,03%	95,12%	4,23%
Mean	0,02%	0,02%	0,91%	0,02%	0,03%	0,95%	0,04%
Std. Dev.	0,24%	0,16%	0,73%	0,25%	0,00%	0,35%	0,18%
R 3.1	0,92%	1,92%	86,82%	2,26%	0,04%	89,66%	6,46%
R 3.2	0,94%	2,20%	86,67%	2,45%	0,04%	89,82%	6,20%
R 3.3	0,92%	1,81%	88,06%	2,41%	0,04%	90,79%	6,47%
Mean	0,01%	0,02%	0,87%	0,02%	0,04%	0,90%	0,06%
Std. Dev.	0,01%	0,21%	0,76%	0,10%	0,00%	0,61%	0,15%
R 4.1	1,21%	3,30%	89,28%	0,87%	0,04%	93,78%	1,63%

2. Extraction	H ₂ O/water soluble	NH ₄ Ac/soluble	NaOH/organic	NH ₂ OH*HCl/metal (-oxides)	Not sorbed	total amount extracted	in soil
R 4.2	1,28%	3,25%	88,13%	0,73%	0,04%	92,66%	1,42%
R 4.3	1,24%	3,30%	89,16%	0,71%	0,04%	93,70%	1,13%
Mean	0,01%	0,03%	0,89%	0,01%	0,04%	0,93%	0,01%
Std. Dev.	0,04%	0,03%	0,63%	0,09%	0,00%	0,63%	0,25%

Tabelle 19: Ergebnisse Extraktion mit modifizierter Reihenfolge normiert auf das sorbierte Iod.

Different sequence	H ₂ O/water soluble	NH ₄ Ac/soluble	NaOH/organic	NH ₂ OH*HCl/metal (-oxides)	total amount extracted	in soil
R 1.1	6,74%	14,08%	19,99%	60,43%	101,25%	1,33%
R 1.2	7,13%	14,40%	19,74%	60,33%	101,60%	1,34%
R 1.3	6,77%	13,80%	20,55%	62,24%	103,37%	1,30%
Mean	6,88%	14,10%	20,09%	61,00%	102,07%	1,32%
Std. Dev.	0,28%	0,22%	0,18%	0,07%	0,25%	0,01%
R 2.1	8,70%	6,37%	11,29%	59,90%	86,26%	1,66%
R 2.2	8,80%	8,01%	13,73%	75,58%	106,12%	2,10%
R 2.3	9,25%	7,25%	15,04%	77,01%	108,55%	2,12%
Mean	8,92%	7,21%	13,35%	70,83%	100,31%	1,96%
Std. Dev.	0,07%	1,16%	1,72%	11,09%	14,04%	0,31%
R 3.1	8,43%	6,66%	14,16%	75,63%	104,89%	2,15%

Different sequence	H ₂ O/water soluble	NH ₄ Ac/soluble	NaOH/organic	NH ₂ OH*HCl/metal (-oxides)	total amount extracted	in soil
R 3.2	8,96%	6,66%	15,24%	79,28%	110,14%	1,91%
R 3.3	6,17%	5,03%	14,91%	76,96%	103,07%	2,04%
Mean	7,85%	6,12%	14,77%	77,29%	106,03%	2,03%
Std. Dev.	0,38%	0,00%	0,76%	2,58%	3,72%	0,17%
R 4.1	5,65%	6,28%	25,43%	61,81%	99,17%	0,91%
R 4.2	5,34%	7,98%	23,00%	68,03%	104,35%	0,99%
R 4.3	6,30%	8,80%	25,80%	64,63%	105,53%	0,79%
Mean	5,76%	7,68%	24,74%	64,83%	103,02%	0,90%
Std. Dev.	0,22%	1,20%	1,72%	4,40%	3,66%	0,06%

Tabelle 20: Ergebnisse Extraktion mit modifizierter Reihenfolge normiert auf das hinzugegebene Iod.

Diff. Sequ.	H ₂ O/water soluble	NH ₄ Ac/soluble	NaOH/organic	NH ₂ OH*HCl/metal (-oxides)	Not sorbed	total amount extracted	in soil
R 1.1	3,63%	7,58%	10,76%	32,53%	0,46%	21,97%	0,71 %
R 1.2	3,42%	6,90%	9,46%	28,92%	0,52%	19,79%	0,64 %
R 1.3	3,40%	6,93%	10,32%	31,27%	0,50%	20,66%	0,65 %
Mean	0,03%	0,07%	0,10%	0,31%	0,49%	0,21%	0,01 %
Std. Dev.	0,13%	0,38%	0,66%	1,83%	0,03%	1,10%	0,04 %
R 2.1	4,06%	2,97%	5,27%	27,95%	0,53%	12,30%	0,77 %

Diff. Sequ.	H ₂ O/water soluble	NH ₄ Ac/soluble	NaOH/organic	NH ₂ OH*HCl/metal (-oxides)	Not sorbed	total amount extracted	in soil
R 2.2	3,27%	2,98%	5,10%	28,09%	0,63%	11,35%	0,78%
R 2.3	3,39%	2,66%	5,52%	28,26%	0,63%	11,58%	0,78%
Mean	0,04%	0,03%	0,05%	0,28%	0,60%	0,12%	0,01%
Std. Dev.	0,42%	0,18%	0,21%	0,16%	0,06%	0,49%	0,00%
R 3.1	3,25%	2,57%	5,46%	29,15%	0,61%	11,28%	0,83%
R 3.2	3,25%	2,42%	5,53%	28,77%	0,64%	11,20%	0,69%
R 3.3	3,14%	2,56%	7,60%	39,22%	0,49%	13,31%	1,04%
Mean	0,03%	0,03%	0,06%	0,32%	0,58%	0,12%	0,01%
Std. Dev.	0,06%	0,09%	1,22%	5,93%	0,08%	1,20%	0,17%
R 4.1	3,01%	3,35%	13,56%	32,95%	0,47%	19,91%	0,48%
R 4.2	3,23%	4,83%	13,94%	41,22%	0,39%	22,01%	0,60%
R 4.3	2,99%	4,17%	12,23%	30,64%	0,53%	19,39%	0,38%

Diff. Sequ.	H ₂ O/water soluble	NH ₄ Ac/soluble	NaOH/organic	NH ₂ OH*HCl/metal (-oxides)	Not sorbed	total amount extracted	in soil
Mean	0,03%	0,04%	0,13%	0,35%	0,46%	0,20%	0,00%
Std. Dev.	0,14%	0,75%	0,90%	5,57%	0,07%	1,39%	0,11%

Tabelle 21: Ergebnisse der Extraktion der ausgewählten Referenzböden normiert auf das sorbierte Iod.

Special Soil Types	H ₂ O/water soluble	NH ₄ Ac/soluble	NaOH/organic	NH ₂ OH*HCl/metal (-oxides)	total amount extracted	in soil
R1.1 - sterile	5,80%	12,02%	79,96%	1,03%	98,82%	0,93%
R1.2 - sterile	5,99%	12,09%	79,88%	0,89%	98,85%	0,98%
R1.3 - sterile	6,17%	11,91%	79,98%	1,10%	99,16%	0,97%
Mean	5,99%	12,01%	79,94%	1,01%	98,94%	0,96%
Std. Dev.	0,18%	0,09%	0,05%	0,11%	0,19%	0,03%
R3.1 - sterile	21,37%	14,54%	72,46%	0,86%	109,23%	1,05%
R3.2 - sterile	22,34%	11,20%	69,86%	1,02%	104,43%	1,02%
R3.3 - sterile	20,11%	14,05%	68,83%	1,13%	104,12%	1,12%
Mean	21,27%	13,27%	70,38%	1,00%	105,93%	1,06%
Std. Dev.	1,12%	1,80%	1,87%	0,14%	2,86%	0,05%
subsoil 1	5,06%	14,27%	78,43%	0,73%	98,48%	0,59%
subsoil 2	5,08%	14,39%	78,63%	0,79%	98,89%	0,66%
subsoil 3	4,87%	14,06%	78,00%	0,79%	97,71%	0,67%
Mean	5,00%	14,24%	78,36%	0,77%	98,36%	0,64%
Std. Dev.	0,12%	0,17%	0,32%	0,04%	0,60%	0,04%

Special Soil Types	H ₂ O/water soluble	NH ₄ Ac/soluble	NaOH/organic	NH ₂ OH*HCl/metal (-oxides)	total amount extracted	in soil
column mt. 1	4,03%	12,58%	96,19%	0,97%	113,77%	1,61%
column mt. 2	3,95%	11,16%	93,65%	1,34%	110,10%	1,77%
column mt. 3	3,38%	11,17%	88,54%	1,42%	104,51%	1,64%
Mean	3,79%	11,64%	92,79%	1,24%	109,46%	1,67%
Std. Dev.	0,36%	0,82%	3,90%	0,24%	4,67%	0,09%

Tabelle 22: Ergebnisse der Extraktion der ausgewählten Referenzböden normiert auf das hinzugegebene Iod.

Special Soil Types	H ₂ O/water soluble	NH ₄ Ac/soluble	NaOH/organic	NH ₂ OH*HCl/metal (-oxides)	Not sorbed	total amount extracted	in soil
R1.1 - sterile	4,17%	8,64%	57,45%	0,74%	0,28%	71,00%	0,67 %
R1.2 - sterile	4,29%	8,67%	57,27%	0,64%	0,28%	70,87%	0,70 %
R1.3 - sterile	4,43%	8,55%	57,43%	0,79%	0,28%	71,20%	0,70 %
Mean	0,04%	0,09%	0,57%	0,01%	0,28%	0,71%	0,01 %
Std. Dev.	0,13%	0,06%	0,10%	0,08%	0,00%	0,16%	0,02 %
R3.1 - sterile	5,59%	3,81%	18,96%	0,23%	0,74%	28,59%	0,27 %
R3.2 - sterile	5,39%	2,70%	16,85%	0,25%	0,76%	25,18%	0,25 %
R3.3 - sterile	5,43%	3,79%	18,57%	0,30%	0,73%	28,09%	0,30 %

Special Soil Types	H ₂ O/water soluble	NH ₄ Ac/soluble	NaOH/organic	NH ₂ OH*HCl/metal (-oxides)	Not sorbed	total amount extracted	in soil
Mean	0,05%	0,03%	0,18%	0,00%	0,74%	0,27%	0,00%
Std. Dev.	0,11%	0,63%	1,13%	0,04%	0,01%	1,84%	0,03%
subsoil 1	4,51%	12,71%	69,87%	0,65%	0,11%	87,73%	0,53%
subsoil 2	4,54%	12,86%	70,26%	0,70%	0,11%	88,36%	0,59%
subsoil 3	4,36%	12,60%	69,91%	0,71%	0,10%	87,57%	0,60%
Mean	0,04%	0,13%	0,70%	0,01%	0,11%	0,88%	0,01%
Std. Dev.	0,09%	0,13%	0,22%	0,03%	0,00%	0,42%	0,04%
column mt. 1	4,03%	12,58%	96,19%	0,97%	0,00%	113,77%	1,61%
column mt. 2	3,95%	11,16%	93,65%	1,34%	0,00%	110,10%	1,77%
column mt. 3	3,38%	11,17%	88,54%	1,42%	0,00%	104,51%	1,64%
Mean	0,04%	0,12%	0,93%	0,01%	0,00%	1,09%	0,02%
Std. Dev.	0,36%	0,82%	3,90%	0,24%	0,00%	4,67%	0,09%