

# Wie super ist der Superabsorber?

Ein innovatives Nachweisverfahren zum Abbau von Bodenhilfsstoffen

Von Lutz Breuer, Martin Köstler, Mo Bai, Jürgen Kunstmann und Hans-Georg Frede



Gerade in trockenen Regionen der Erde ist Wasser der limitierende Faktor bei der Produktion von Lebens- und Futtermitteln. Fast ein Drittel der globalen landwirtschaftlichen Nutzfläche wird bewässert. Ein Großteil dieses Wassers geht allerdings durch Verdunstung oder Versickerung verloren. Wie kann man die Effizienz von solchen Bewässerungssystemen verbessern? Bereits geringe Mengen von Superabsorbern können hier durch ihre extreme Wasserspeicherfähigkeit Abhilfe schaffen. Doch wie umweltverträglich sind diese Stoffe? Wie lange verbleiben sie im Boden?

■ Abb. 1: Aufsicht auf die mobile Messanlage zum Nachweis von  $^{13}\text{C}$ -Abbauprodukten. Die Anlage besteht aus Wasserbädern mit Kühl- und Heizaggregaten zur Temperierung der Proben (links), der Ventil-schaltung (mittig) sowie dem Laser-Spektroskop zur Messung von  $^{13}\text{CO}_2$ .

Die Landwirtschaft ist seit Jahrtausenden durch den intensiven Eingriff des Menschen in natürliche Kreisläufe gekennzeichnet. Neben den klassischen Verfahren wie Düngung und Pflanzenschutz zählen hierzu auch weniger bekannte Maßnahmen wie der Einsatz von so genannten Bodenhilfsstoffen. Diese werden zur Verbesserung bestimmter Bodeneigenschaften, wie z.B. der Wasserhaltefähigkeit und Nährstoffversorgung, in der Land-, Forst- und Gartenwirtschaft eingesetzt.

Wenn auch der Einsatz dieser Bodenhilfsstoffe noch bei weitem nicht verbreitet ist, so versprechen sie für die Zukunft doch ein enormes Einsatzpotenzial, da in vielen Gegenden der Erde Wasser oftmals die begrenzte Ressource ist. Sowohl unter natürlichen Niederschlägen als auch bei künstlicher Bewässerung sind die direkte Verdunstung von Wasser aus dem Boden und die Versickerung von überschüssigem Wasser in die Tiefe die wichtigsten Verlustwege. Hier setzen so genannte Superabsorber, eine der möglichen Substanzklassen in der Gruppe der Bodenhilfsstoffe, zur Verbesserung der Wasserspeicherung im Boden an. Superabsorber sind in der Lage ein Vielfaches ihres Eigengewichtes an Wasser zu speichern. Bei diesem Prozess vergrößert sich ihr ei-



■ Abb. 2: Probengefäße aus Glas zur Inkubation der Bodenproben. Diese werden über Nylonschläuche an die Messanlage angeschlossen.

genes Volumen immens, denn die Superabsorber quellen intensiv. Dieser Prozess ist jedoch reversibel, so dass das Wasser nicht im Absorber gebunden bleibt.

Andere Einsatzbereiche dieser Superabsorber sind in der Hygieneindustrie, wo sie die Babyhaut nach dem „kleinen Geschäft“ in der Einwegwindel als quellfähiger Füllstoff trocken halten.

## Was macht die Windel im Boden?

Wie bereits erwähnt, können Superabsorber schon in geringen Mengen erhebliche Wassermengen speichern. Während es winterliche, geschmacksfreie Tomaten auf nahezu einen Liter Wasser je Kilogramm Frucht bringen, können Superabsorber bei gleicher Menge hundert Liter Wasser und mehr einlagern. Das eingelagerte Wasser nehmen Pflanzen über ihre natürliche

saugspannung auf, und der geleerte Superabsorber kann erneut als Wasserspeicher fungieren. Eine wesentliche Frage ist jedoch, wie lange diese Speicherfähigkeit anhält, also wie lange die chemische Struktur des Superabsorbers erhalten bleibt. Unter natürlichen, ständig wechselnden Umweltbedingungen wird auch der beste Superabsorber irgendwann einmal in seine Bestandteile zerlegt. Da es sich bei den Hauptbestandteilen der Superabsorber neben Kohlenstoff um

Wasserstoff und Sauerstoff handelt, werden bei der Zersetzung Wasser und Kohlendioxid freigesetzt. Kohlendioxid entsteht dabei über die Atmung (Respiration) der am Abbau beteiligten mikrobiellen Organismen, die den im Superabsorber enthaltenen Kohlenstoff als Nahrungsquelle nutzen.

Über das Abbauverhalten vieler dieser Superabsorber beziehungsweise ihrer molekularen Bestandteile ist zum Teil nur wenig bekannt. Gerade bei Polymeren, die häufig in der Pro-

## DIE AUTOREN

**Hans-Georg Frede**, Jahrgang 1947, Studium der Agrarwissenschaften in Göttingen. Promotion zum Stickstoffumsatz landwirtschaftlich genutzter Flächen und Habilitation über den Gashaushalt in Böden. Seit 1988 Professor für Ressourcenmanagement am Institut für Landschaftsökologie und Ressourcenmanagement (ILR), Fachbereich Agrarwissenschaften, Ökotoxikologie und Umweltmanagement der Justus-Liebig-Universität Gießen.



**Lutz Breuer**, Jahrgang 1968, Studium der Physischen Geographie an der Universität Trier. 1999 Promotion zum Thema N<sub>2</sub>O-Emissionen von tropischen Regenwäldern Australiens an der Albert-Ludwigs-



Universität in Freiburg und 2008 Habilitation über Landnutzungsänderungen und öko-hydrologische Landschaftsfunktionen an der Justus-Liebig-Universität Gießen. Seit 2000 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Landschaftsökologie und Ressourcenmanagement mit dem Schwerpunkt Wasser- und Stoffhaushalt von Landschaften.

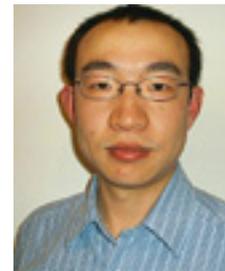
**Martin Köstler**, Jahrgang 1975, Studium der Biologie. Seit Februar 2009 am Institut für Landschaftsökologie und Ressourcenmanagement angestellt. Beschäftigte sich während seiner Doktorarbeit am Institut für Anorganische und Analytische Che-



mie der Universität Gießen, die er Ende 2010 mit seiner Promotion abschloss, mit bildgebender SMALDI-Massenspektrometrie.

**Mo Bai**, Jahrgang 1980, Studium der Landwirtschaft und Umwelt an der

Fachhochschule Bingen, seit März 2009 am Institut für Landschaftsökologie und Ressourcenmanagement der Universität Gießen beschäftigt.



In seiner Doktorarbeit befasst er sich mit dem Abbau von Superabsorbent in Böden.

**Jürgen Kunstmann**, Jahrgang 1965, Studium der Elektrotechnik an der FH Wiesbaden, von 2005 bis 2010 Leiter F&E und Produktion der Firma Geohumus International GmbH, unter anderem als Projektkoordinator für das LOEWE-Verbundforschungsprojekt zuständig. Seit September 2010 in der chemischen Industrie im Bereich Hochleistungswerkstoffe tätig.

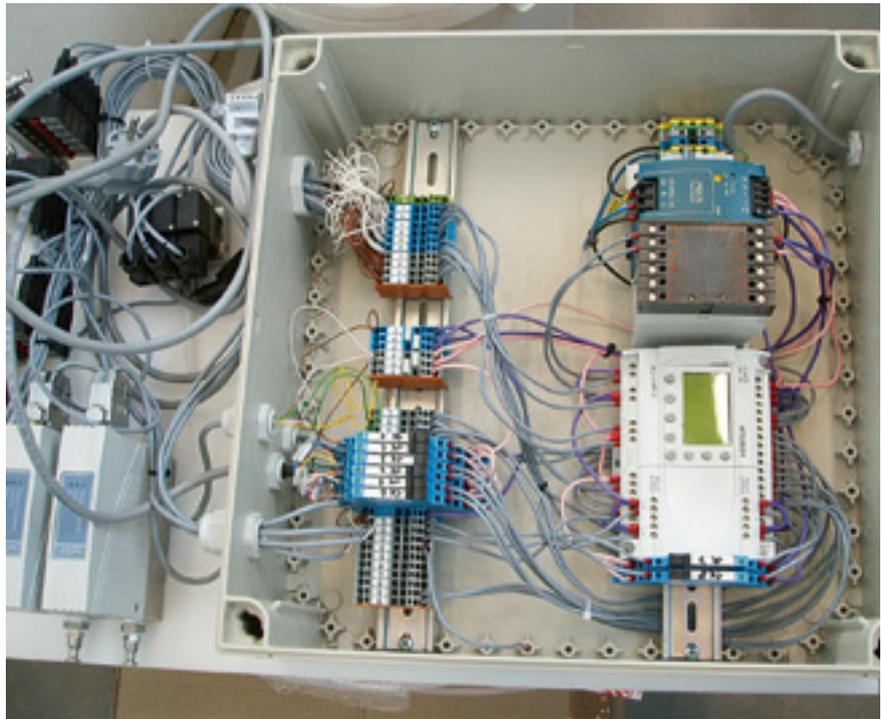


■ Abb. 3: Ventilsteuerung zur automatischen Beprobung von bis zu 24 Probengefäßen. Die Steuerung erfolgt über einen programmierbaren Micro-Controller.

duktion von Superabsorbentien verwendet werden, wird vermutet, dass eine hohe Stabilität (Persistenz) der Substanzen im Boden vorliegt. Mit der Novelle der Düngemittelverordnung sieht der Gesetzgeber ab dem Jahr 2014 vor, dass bestimmte Komponenten der in den Boden eingebrachten Hilfsstoffe, zu denen Polymere zählen, vollständig biologisch abbaubar sein müssen.

Herkömmliche Nachweisverfahren zur Abbaubarkeit beruhen auf der Messung des beim Abbau entstehenden Kohlendioxids oder über die im Boden verbleibenden kohlenstoffhaltigen Rückstandsprodukte. Diese Nachweisverfahren zur Abbaubarkeit, zu denen eine ganze Reihe von so genannten OECD-Verfahren zählen, sind zwar einfach in der Anwendung, aber verhältnismäßig unsensitiv. Soll die Sensitivität durch den Einsatz einer radioaktiven Markierung erhöht werden, steigt der Preis, und die Analysen werden hinsichtlich ihrer Umweltbelastung problematisch.

In Kooperation mit der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf und dem Frankfurter Startup-Unternehmen Geohumus International GmbH untersucht das Institut für Landschaftsökologie und Ressourcenmanagement (ILR) der Universität Gießen exemplarisch den Bodenhilfsstoff „Geohumus“ im Rahmen eines gemeinschaftlichen Forschungsprojektes hinsichtlich seiner Abbaubarkeit. Bei Geohumus handelt es sich um ein Granulat aus Superabsorbentien und Gesteinsmehlen. Die Entwicklung des Produkts wurde von Anfang an vom ILR unter der Leitung von Prof. Dr. Hans-Georg Fre-



de fachlich betreut. Die Arbeiten der Firma Geohumus sind mehrfach ausgezeichnet worden – unter anderem mit dem Deutschen Gründerpreis. Die Wirksamkeit des Produktes konnte in zahlreichen Feldstudien bei Hirse, Weizen, Mangos und vielen anderen Feldfrüchten belegt werden.

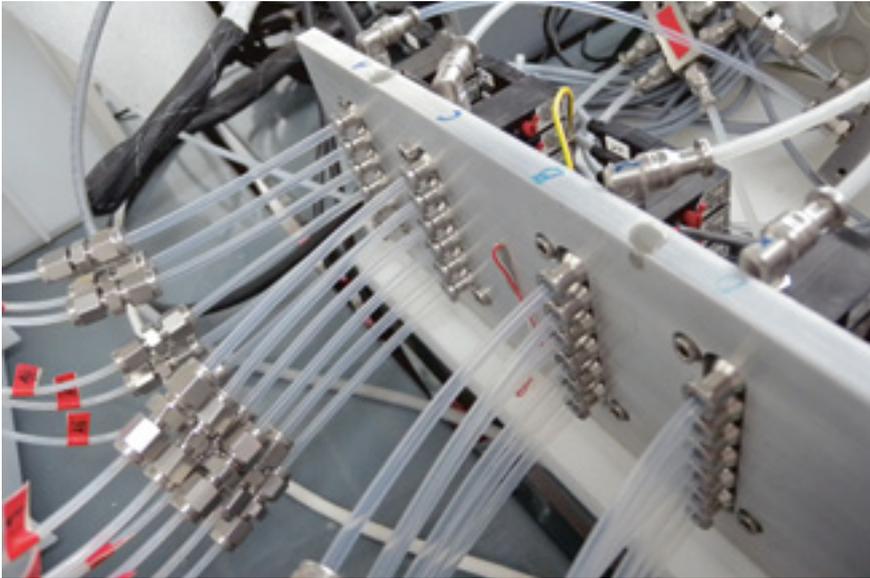
### Wie lange bleibt das Zeug im Boden?

Das im Rahmen der Landesoffensive zur Entwicklung wissenschaftlich-ökonomischer Exzellenz (LOEWE) anteilig finanzierte Forschungsprojekt hat zum Ziel, ein neues Nachweisverfahren zu etablieren, mit dem auch kleinste Mengen an bodenfremden Stoffen hinsichtlich der Abbaubarkeit nachgewiesen werden können. Dabei soll das Verfahren kostengünstig sein, hoch sensitiv und umweltfreundlich. Kern des neuen Nachweisverfahrens ist die Verwendung stabiler Isotope, genauer des stabilen Kohlenstoffisotops  $^{13}\text{C}$ .

Von den in der Natur vorkommenden chemischen Elementen weist etwa

die Hälfte mehrere Isotope auf. Diese Isotope können dabei stabil oder instabil sein, das heißt radioaktivem Zerfall unterliegen. Durch die natürliche Verteilung der natürlichen Isotope des Kohlenstoffs besitzt auch jedes organische Material eine charakteristische Isotopenzusammensetzung. Hauptelemente der Biomasse, wie Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff, und deren Isotope prägen dabei den so genannten Isotopen-Fingerabdruck eines Materials. Zum Beispiel beträgt die natürliche Verteilung der Isotope des Kohlenstoffs: 98,9 %  $^{12}\text{C}$ , 1,1%  $^{13}\text{C}$  und weniger als ein Milliardstel Prozent  $^{14}\text{C}$ . Das radioaktive Kohlenstoffisotop fällt in der natürlichen Verteilung also demnach nicht ins Gewicht.

Die Isotopenanalytik eröffnet die Möglichkeit, auf Basis dieses Fingerabdrucks eine Aussage über die ursprüngliche Herkunft eines Stoffes zu machen. Damit ist auf einzigartige Weise eine analytische Rückverfolgbarkeit realisierbar, die auf Grund der Nachweisgrenzen und der Mess-



■ Abb. 4: Verteilung der Proben-schläuche von der Ventilsteuerung zu den Probengefäßen.

genauigkeit in der Isotopenanalytik schon bei kleinen Mengen möglich und dabei trotzdem extrem genau ist.

### Wofür braucht man Isotope?

Für den Nachweis des Abbaus von Geohumus wird eigens ein Polymer synthetisiert, das in seiner Zusammensetzung von der natürlichen Isotopenverteilung des  $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoffisotops durch einen erhöhten Gehalt abweicht.

Basis des vom ILR entwickelten Messverfahrens ist also die Verwendung  $^{13}\text{C}$ -markierter Substanzen, die einen gegenüber dem natürlichen  $^{13}\text{C}$ -Vorkommen erhöhten  $^{13}\text{C}$ -Anteil aufweisen (>1,1 %). Das zu beprobende Produkt, dessen Umsetzung es nachzuweisen gilt, wird unter kontrollierten Bedingungen und definierten Mengen in den Boden eingebracht. Mikroorganismen zersetzen das zusätzlich vorhandene Nährsubstrat, hier den Superabsorber, und veratmen dabei sowohl  $^{12}\text{C}$  als auch  $^{13}\text{C}$ . Das dabei entstehende  $\text{CO}_2$  ist somit eindeutig charakterisiert. Eine Erhöhung der  $^{13}\text{CO}_2$ -Emission der Probe muss, bei Kenntnis der Hintergrundkonzentration, die anhand einer Kontrolle gemessen wird, aus dem Abbau des

$^{13}\text{C}$ -markierten Superabsorbers stammen. Verfolgt man über einen längeren Zeitraum die Entwicklung dieser  $^{13}\text{CO}_2$ -Emission, so kann man auf die mittel- bis langfristige Abbaubarkeit des Produktes schließen.

Der Nachweis von  $^{13}\text{C}$  bzw.  $^{13}\text{CO}_2$  erfolgt klassischerweise über die Isotopenverhältnismassenspektrometrie (IR-MS). Wie der Name schon klingt, so ist auch die Technik relativ kompliziert und zudem teuer in der Anwendung. Auf Grund der hohen Investitionskosten und weiterer notwendiger Verbrauchsmaterialien müssen bei IR-MS für jede Probe 30 bis 60 € kalkuliert werden. Als alternative und



zudem wesentlich kostengünstigere Methode werden neuerdings so genannte Laser-Absorptionsspektrometer eingesetzt. Dieses neue Nachweisverfahren nutzt bestimmte optische Eigenschaften der nachzuweisenden Moleküle aus und unterscheidet sich damit grundlegend vom bisherigen Nachweis durch IR-MS. Von wesentlichem Vorteil sind die in der Folge anfallenden geringen laufenden Kosten für Verbrauchsmaterialien, so dass die Gesamtkosten für eine Probe bei wenigen Euro liegen. Dabei schneidet das neuartige Messverfahren in Vergleichsmessungen gegenüber der herkömmlichen massenspektrometrischen Analyse gleichwertig ab.

### Weitere Anwendungen

Mit der Messanlage können aber nicht nur künstlich  $^{13}\text{C}$ -angereicherte Materialien hinsichtlich der Abbaubarkeit untersucht werden. Analysen sind prinzipiell auch von natürlichen Produkten möglich, solange diese jeweils einen höheren  $^{13}\text{C}$ -Gehalt aufweisen, als die Grundsubstanz, in die sie zum Abbau eingebracht werden. So kann bei Kenntnis der jeweiligen  $^{12}\text{C}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Gehalte von organischen Materialien die Abbaubarkeit untersucht werden. Dies kann beim Abbau von Zucker, der aus Zuckerrüben ( $\text{C}_3$ -Pflanze) und Zuckerrohr ( $\text{C}_4$ -Pflanze) hergestellt wird, gezeigt werden. Auf Grund pflanzenphysiologischer Unterschiede werden in der Zuckerrübe und

■ Abb. 5: Laser-Spektroskop zum direkten Nachweis der Konzentrationen an  $^{12}\text{CO}_2$  und  $^{13}\text{CO}_2$ .

■ Abb. 6: Feldversuch in Ägypten, bei dem Geohumus in einer Mango-Plantage eingesetzt und die Wassernutzungseffizienz um bis zu 40% verbessert wurde.



■ Abb. 7: Eine verbesserte Wasserversorgung durch Geohumus führt während der Anzucht von Dattelpalmen zu einer gesteigerten Biomasseproduktion und Wurzelbildung.

im Zuckerrohr unterschiedliche Konzentrationen der natürlichen  $^{12}\text{C}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Isotope eingebaut. Beim bodengebundenen Abbau entstehen deshalb unterschiedliche Mengen an  $^{12}\text{CO}_2$  und  $^{13}\text{CO}_2$ , die aus dem Boden emittiert



und somit gemessen werden können. Auch der Nachweis der Abbaubarkeit von unterschiedlichen Pflanzenrückständen bzw. von verschiedenen großen Substraten kann einfach, kostengünstig und schnell erfolgen. Ebenso charakterisiert werden kann die Nutzungshistorie von Ackerflächen oder die Abbaubarkeit von zusätzlich in Böden eingebrachtem Kohlenstoff, zum Beispiel durch Biokohle. Fragen, die in der Klimawandeldiskussion bezüglich der Kohlenstoffspeicherfähigkeit

von Ackerflächen eine zunehmende Rolle spielen werden und auf die wir zügig eine Antwort brauchen.

---

## KONTAKT

**Prof. Dr. Hans-Georg Frede**  
**Lutz Breuer**

Justus-Liebig-Universität Gießen  
Institut für Landschaftsökologie und  
Ressourcenmanagement  
Heinrich-Buff-Ring 26, 35392 Gießen  
Telefon: 0641 99-37395  
lutz.breuer@umwelt.uni-giessen.de